

**HEKZAGONAL BOR NİTRÜR ÜRÜN
ÖZELLİKLERİNE ÖĞÜTMENİN ETKİSİ**

Yapıncak GÖNCÜ

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2012

Bu tez çalışması Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Bilim ve Teknoloji Genel Müdürlüğü (Proje No: 00090-STZ-2007-1) ve Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı (Proje No: 090211) tarafından desteklenmiştir.



JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yapıncak Göncü'nün "**Hekzagonal Bor Nitrür Ürün Özelliklerine Öğütmenin Etkisi**" başlıklı **Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki**, Doktora Tezi 29.06.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nuran AY
Üye	: Prof. Dr. Ender SUVACI
Üye	: Doç.Dr.Halil İPEK
Üye	: Doç. Dr. Figen KAYA
Üye	: Yard. Doç. Dr. İrfan TÖRE

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

HEKZAGONAL BOR NİTRÜR ÜRÜN ÖZELLİKLERİNE ÖĞÜTMENİN ETKİSİ

Yapıncak GÖNCÜ

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. Nuran AY

2012, 168 sayfa

Hekzagonal bor nitrür (hBN) üretimi farklı metotlarla gerçekleştirilmekte, ancak üretim yöntemlerinden birçoğunda ince toz boyutunda ve yüksek kristaliniteye sahip toz eldesi mümkün olmamaktadır. Üretim sürecinde aglomerelerin dağıtılması öğütme işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında aglomere haldeki ham Bor nitrürün (ham BN) bilyalı, atritör ve planatery değirmenler kullanılarak dağıtılmasının nihai ürüne (hBN) olan etkisi araştırılmıştır. Deney tasarım yöntemlerinden bir tanesi olan tam faktörlü tasarım yöntemi kullanılarak ham BN'nin öğütülmesinde etkin olan faktörler ve etkileşimleri bulunarak matematiksel ifadeler geliştirilmiştir. Partikül boyut, SEM ve XRD analizleri yapılarak öğütmenin hBN tozlarına olan etkisi araştırılmıştır. hBN uygulamalarında aranan farklı boyut ve aspekt oranına sahip toz üretiminin başlangıç öğütme koşullarına bağlı olduğu ve hekzagonal yapı bozulmadan toz üretiminin mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ham Bor Nitrür, Hekzagonal Bor Nitrür, Öğütme Sistemleri, Karakterizasyon

ABSTRACT

PhD Dissertation

THE EFFECT of MILLING on HEXAGONAL BORON NITRIDE POWDER PROPERTIES

Yapıncak GÖNCÜ

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program

Supervisor: Prof.Dr. Nuran AY

2012, 168 pages

Hexagonal boron nitride (hBN) production is carried out by various methods, but most of the production methods of obtaining a fine powder size and powder with high crystallinity are not possible. Distribution of agglomeration is performed by various milling operation. In this thesis, the agglomerated form of raw BN were milling with ball mill, attritor mill and planetary mill in different conditions to examine how the particle size of raw BN was influenced by the variation of process parameters. Full Factorial Design method was used for determining the factors and interactions of raw BN milling process and derives some mathematical expressions. Particle size, SEM and XRD analysis were to evaluate the impact grinding powders of hBN. Powder production that have different size and aspect ratio expected in hBN applications depends on the initial milling conditions and it is found that possible to produce hBN powder without any deterioration.

Keywords: Raw Boron Nitride, Hexagonal Boron Nitride, Milling Systems, Characterization

TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesiyle tez çalışmamın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Nuran AY'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam süresince değerli görüş ve önerileriyle bana yol gösteren Prof. Dr. Ender SUVACI, Doç. Dr. Halil İPEK ve Prof. Dr. M. Lütfü ÖVEÇOĞLU'na, SANTEZ projesi kapsamında maddi olarak destekleyen Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığına teşekkür ederim. Çalışmalarında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, birlikte güzel işlere imza attığımız, BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik Ltd. Şti. ve tüm çalışanlarına teşekkür ederim. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü ve Seramik Araştırma Merkezi bünyesinde yer alan ve bu çalışmada emeği geçen hocalarıma, büyüklerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni cesaretlendiren, bana inanan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve sevgili eşim Serdar GÖNCÜ'ye teşekkür ederim.

“Bu zorlu yolculuğun başında hayatıma giren oğlum, her şey senin için...”

Yapıncak GÖNCÜ

Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.	xiii
1. GİRİŞ	1
2. BOR NİTRÜR	4
3. DENEY TASARIMI	11
3.1. DeneY Tasarımında İzlenmesi Gereken Basamakları	11
3.2. ANOVA Tablosunun Yorumlanması, Hipotez Testleri.....	14
3.3. DeneY Modelinin Oluşturulması (Doğrusal Regresyon ve Korelasyon Analizi)	15
3.4. Regresyon Analizinin Verilere Uygulanması	16
3.5. DeneY Tasarımını Öğütme Parametrelerinin Eniyilemesinde Kullanılması	17
4. ÖĞÜTME	18
4.1. Öğütme Prensipleri	18
4.2. Öğütme Teorileri.....	20
4.3. Öğütme Ortamı	23
4.4. Değirmenler	23
4.4.1. Bilyalı değirmenler.....	24
4.4.1.1. Değirmen dönme hızı.....	25
4.4.1.2. Bilya seçimi, bilya ve toz yüklemesi	29
4.4.1.3. Değirmen aşınması.....	31
4.4.2. Atritör değirmenler (karıştırmalı bilyalı değirmenler).....	32

4.4.2.1. Öğütmede etkin olan kuvvetler	36
4.4.2.2. Öğütmeye etki eden değişkenler	38
4.4.3. Planetary değirmenler	42
4.4.4. hBN'in öğütülmesi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar	44

5. MATERYAL VE METOD 50

5.1. Kullanılan Malzemeler	50
5.2. Kullanılan Cihazlar	50
5.3. Numunelerin Hazırlanması	51
5.3.1. Ham BN üretimi	52
5.3.2. Öğütme işlemi	52
5.3.3. Kimyasal çözümlendirme (liç İşlemi)	52
5.3.4. Isıl işlem	53
5.4. Deney Tasarımı	53
5.4.1. Bilyalı değirmen	54
5.4.1.1. Kuru öğütme	54
5.4.1.2. Yaş öğütme	54
5.4.2. Atritör değirmen	55
5.4.3. Planetary değirmen	55
5.4.3.1. Kuru öğütme	55
5.4.3.2. Yaş öğütme	56
5.5. Numunelerin Karakterizasyonu	56
5.5.1. Tane boyut ve dağılımı ölçümleri	56
5.5.2. Minerolojik faz analizi ve kristal boyut tayini	57
5.5.3. Mikro yapının incelenmesi	59
5.5.4. Yüzey alanı ölçümleri	59
5.5.5. Yoğunluk ölçümleri	60
5.5.6. Zeta potansiyel ölçümleri	60

6. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR 61

6.1. Ham Bor Nitrür'ün Karakterizasyonu	61
---	----

6.2. Ham Bor Nitrürün Farklı Ortamlarda Dağılıma Özelliklerinin Belirlenmesi	62
6.3. Ham BN'ün bilyalı değirmende öğütülmesinin sonuçları	64
6.3.1. Kuru öğütme sonuçları	64
6.3.2. Yaş öğütme sonuçları	70
6.4. Ham BN'ün Atritör Değirmende Öğütülmesi Sonuçları	76
6.5. Ham BN'ün Planatery Değirmende Öğütülmesi Sonuçları	83
6.5.1. Kuru öğütme sonuçları	83
6.5.2. Yaş öğütme sonuçları	87
6.6. tBN'nin Karakterizasyonu	92
6.6.1. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin tane boyut analiz sonuçları	93
6.6.2. Atritör değirmende öğütülen numunelerin tane boyut analiz sonuçları	96
6.6.3. Planatery değirmende öğütülen numunelerin tane boyut analiz sonuçları	99
6.7. hBN'in Karakterizasyonu	100
6.7.1. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin karakterizasyonu	101
6.7.2. Atritör değirmende öğütülen numunelerin karakterizasyonu	112
6.7.3. Planatery değirmende öğütülen numunelerin karakterizasyonu	128
6.8. Planatery değirmende ham BN'ün öğütme süresine bağlı olarak tane boyutundaki değişimin incelenmesi	135
6.9. Öğütme Süresine Bağlı Olarak hBN'in Bilyalı Değirmende Dağıtılmasının İncelenmesi	142
6.10. hBN'in yüzey yüklerinin belirlenmesi	144
7. GENEL DEĞERLENDİRME	147
8. ÖNERİLER ve GELECEK ÇALIŞMALAR	151
KAYNAKLAR	154

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. a)hBN ve b) grafitin kristal yapısı (Funahashi, 1993)	5
2.2 a) Kısmi kristallenmiş tBN'ün XRD paterni, b) İyi kristallenmiş hBN'in XRD paterni (Yamomoto, 2010).....	9
4.1. Öğütmede, a) darbe ya da sıkıştırma, b) parçalanarak ufalanma, c) aşınma sonucunda parçalanma mekanizmasının şematik olarak gösterimi	19
4.2. Değirmen içerisinde bilyaların çarpışması ile arada kalan partiküllerin davranışı.....	20
4.3 Hareketsiz haldeki bilyalı değirmenin şematik gösterimi	25
4.4. Farklı dönme hızlarında öğütücü ortamın davranışları(Vari, 2004).....	27
4.5 Bilyalı değirmen kuvvet hareketleri	27
4.6. Standart bilyalı değirmen yükleme lerinde farklı kritik hızlara göre bilyaların hareketinin şematik olarak gösterimi a) N=%60, b) N=%70, c) N=%80, d) %90 (Cleary, 2001).....	29
4.7. Bilyalı değirmende kritik hızın %80'inde dönüş hızına ahip değirmende farklı doluluk oranlarının değişmesi ile partiküllerin hareketindeği değişim a) V=%50, b)V=40, c) %30, d) %20, e) %10 (Cleary, 2001)	30
4.8. Atritör değirmen şematik gösterimi.....	32
4.9. Çeşitli öğütme cihazlarının etkinliğinin karşılaştırılması(Shilling, 2000).....	33
4.10. Atritör değirmen öğütme prensibi	34
4.11. a) Yığın atritörlerin, b) Sirkülasyon atritörlerinin şematik gösterimi (Shilling,2000).....	34
4.12. Öğütücü ortam içerisinde geçen küçük ve büyük partiküllerin hareketi (Shilling, 2000)	35
4.13. Sürekli atritörlerin şematik gösterimi (Shilling,2000)	35
4.14. Etkin öğütme için gerekli kuvvetler a) Darbe b) Kayma.....	36
4.15. Planatery değirmen çalışma prensibi	43

4.16. Planatery değirmen öğütme kuvvetleri.....	43
4.17. Değirmende verilen enerjiye karşılık ölçülen yüzey alanı(Streletskii, 2009).....	48
5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan değirmenler a) Bilyalı değirmen, b) Atritör değirmen c) Planatery değirmen.....	51
5.2. Deneysel çalışma planı	51
5.3. Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut analizi sematik gösterimi	57
5.4. hBN'in a ve c yönündeki kristalit boyutunun şematik olarak gösterimi	58
6.1. Ham Bor Nitrürünün tane boyut dağılımı	61
6.2. Ham BN'ün x ışınları paterni	61
6.3. Ham BN'ün SEM görüntüsü	62
6.4. Ham BN'ün farklı ortamlardaki zeta potansiyel değişimi.....	63
6.5. Ham BN'ün saf su ve ultra saf su içerisinde pH'a göre zeta potansiyel değişimleri	64
6.6. 1 mm elek üzeri kalan tozun zamana göre değişimi	65
6.7. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi tane boyut analiz sonuçları.....	66
6.8. Bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde D90 yanıtı için ana etki grafiği.....	68
6.9. Bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde etkin faktörler ve hataların yanıt (D90) üzerine olan etkisi.....	68
6.10. Bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde hataların analizi(Yeterlilik Testi)	69
6.11. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi hataların normal dağılım eğrisi (Normalite testi).....	70
6.12. Bilyalı değirmen yaş öğütme sisteminde ortamın su olduğu deneylerin tane boyut analiz sonuçları	71
6.13. Bilyalı değirmen yaş öğütme su ortamı için ana etki grafiği.....	72
6.14. Bilyalı değirmen yaş öğütme sisteminde su ortamında etkin faktörler ve hataların yanıt (D90) üzerine olan etkisi	73
6.15. Bilyalı değirmen sulu öğütme sisteminde hataların analizi(Yeterlilik Testi).....	74
6.16. Hataların normal dağılım eğrisi(Normalite testi)	74

6.17. Bilyalı değirmen alkol sistemi için tane boyut analiz sonuçları	75
6.18. Bilyalı değirmen yaş öğütme izopropil alkol ortamı için ana etki grafiği.....	76
6.19. Atritör değirmen deneyleri tane boyut analiz sonuçları	78
6.20. Atritör değirmende öğütülen numunelerin ortalama D90 yanıtı için faktörlerin ana etki grafiği	80
6.21. Atritör değirmende öğütülen numunelerin ortalama D90 yanıtı için, faktörlerin etkileşim grafiği	80
6.22. Atritör değirmen deney tasarımında faktörler, etkileşimler ve hataların ortalama D90 yanıtına olan etkilerinin yüzdesel dağılımı	81
6.23. Atritör değirmen için kurulan modelin yeterlilik test diyagramları (D90 için hata grafikleri)	82
6.24. Atritör değirmen için kurulan modelin Normalite testi	82
6.25. Planatery değirmen kuru öğütme deneyleri tane boyut analiz sonuçları a) D10, b) D50, c) D90	84
6.26. Planatery değirmen kuru öğütme denemelerine ait D90 yanıtı için ana etki grafiği.....	85
6.27. Planatery değirmen kuru öğütme sisteminde faktör ve etkileşimlerin dağılımları.....	86
6.28. Planatery değirmen kuru öğütme sistemi için hata analizi (yeterlik testi)	86
6.29. Planatery değirmen kuru öğütme sistemi için Normalite testi	87
6.30. Planatery değirmen su sistemi tane boyut analiz sonuçları a) D10, b) D50, c) D90	89
6.31. Planatery değirmende öğütme ortamının su olduğu sistemin D90 yanıtı için ana etki grafiği	90
6.32. Faktörlerin çıktı üzerine olan etkilerinin yüzde dağılım grafiği.....	91
6.33. Planatery değirmende öğütme ortamının su olduğu sistemin, D90 için hata analizi grafikleri	92
6.34. Liç işlemi sonrasında bir numuneye ait x ışınları difraktogramı	93
6.35. tBN numunesine ait SEM görüntüsü	93

6.36. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin D50 değerlerinin öğütme ortamına göre değişimi	95
6.37. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin D90 değerlerinin öğütme ortamına göre değişimi	95
6.38. Atritör değirmende öğütülen numunelerin D50 tane boyut değişimleri.	96
6.39. Atritör değirmende öğütülen numunelerin D90 tane boyut değişimleri.	96
6.40. (3321)ve (3322) koşullarında öğütme sonrası süspansiyonların viskoziteleri.....	67
6.41. Öğütme sırasında bilya aşınma miktarına etki eden faktörler	99
6.42. Planatery değirmende öğütülen numunelerin D50 tane boyut değişimleri	100
6.43. Planatery değirmende öğütülen numunelerin D90 tane boyut değişimleri	100
6.44. P16 numunesine ait SEM görüntüsü	102
6.45. P32 numunesine ait SEM görüntüsü a) kek yüzeyi, b)kek kesiti	102
6.46. Başlangıç öğütme koşulları farklı olan hBN numunelerinin D50 değerlerindeki değişim.....	104
6.47. Başlangıç öğütme koşulları farklı olan hBN numunelerinin D90 değerlerindeki değişim.....	104
6.48. Bilyalı değirmen bazı numunelere ait tane boyut dağılım grafikleri	105
6.49. Bilyalı değirmen öğütme sonrası hBN numunelerine ait spesifik yüzey alanı ölçüm sonuçları	105
6.50. BK07-I, BS05-I ve BA03-I numunelerine ait x ışınları paterni	106
6.51. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi hBN numunelerine ait SEM görüntüleri.....	108
6.52. Bilyalı değirmen öğütme ortamının su olduğu öğütme sistemi hBN numunelerine ait SEM görüntüleri	109
6.53. Bilyalı değirmen öğütme ortamının alkol olduğu öğütme sistemi hBN numunelerine ait SEM görüntüler	110
6.54. Atritör değirmende öğütülen bazı numunelere ait tane boyut dağılım eğrileri.....	114

6.55. A107-I ve A56-I numunelerine ait x ışınları difraktogramları (✦ , B ₂ O ₃ ; ●, BN).....	116
6.56. Atritör değirmende su ortamında öğütülen bazı numunelerin SEM görüntüleri.....	119
6.57. Atritör değirmende alkol ortamında öğütülen bazı numunelerin SEM görüntüleri.....	120
6.58. A36-I numunesine ait ikincil elektron SEM görüntüleri	122
6.59. A48-I numunesine ait ikincil elektron görüntüsü	123
6.60. Yüksek katı konsantrasyonuna sahip ortamda öğütme kuvvetlerinin etkisi.....	123
6.61. a) A52-I numunesine ait ikincil elektron görüntüsü b) A62 numunesi EDX analizi	125
6.62. A52-I numunesine ait SEM görüntüsü a) BNNT ler 15000x, b) BNNT, 180000x	126
6.63. tBN yapıdaki A52 numunesine ait SEM görüntüsü	127
6.64. Başlangıç öğütme koşulları farklı olan hBN numunelerinin D90 değerlerindeki değişim.....	130
6.65. Planatery değirmen bazı numunelere ait tane boyut dağılım grafikleri..	131
6.66. PK06-I, PS09-I numunelerine ait x ışınları paterni	132
6.67. Planatery Değirmende kuru öğütme uygulanan numunelerin ısı işlem sonrası SEM görüntüleri	133
6.68. Planatery değirmen su ortamında öğütülen numunelerin SEM analizi(PS01-I -PS08-I)	134
6.68. (Devam) Planatery değirmen su ortamında öğütülen numunelerin SEM analizi(PS09-I -PS016-I)	135
6.69. Öğütme esnasında meydana gelen sıcaklık değişiminin verime olan etkisi.....	137
6.70. Planatery değirmen kuru öğütme koşullarında öğütme süresinin tane boyut değişimine olan etkisi a) D10, b) D50, c) D90.....	139
6.71. Planatery değirmne kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak tBN yapısında (002) yönünde yarı şiddet genişliğindeki değişim.....	140

6.72. Planatery değirmen kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak tBN yapısında kristalinitedeki değişim.....	140
6.73. Planatery değirmende kuru öğütme sisteminde farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş numunelere ait x ışınları paterni.....	141
6.74. Planatery değirmne kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak hBN numunelerinin Lc değerlerindeki değişim	141
6.75. Planatery değirmne kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak hBN yapısında kristalinitedeki değişim.....	141
6.76. Planatery değirmen kuru öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numuneleri SEM görüntüleri	142
6.77. hBN'ün SEM görüntüleri	144
6.78. hBN tozlarının minerolojik analizi	144
6.79. Saf su-hBN süspansiyonun ζ -potansiyelinin pH'a göre değişimi	145
6.80. Farklı dağıtıcı ortamlar içerisinde hBN'in zeta potansiyelindeki değişim.....	146
6.81. Farklı miktarlarda D#1 ilavesiyle ζ -potansiyelindeki değişim.....	146
6.82. Farklı miktarlarda D#2 ilavesiyle ζ -potansiyelindeki değişim.....	147
6.83. %0,3 D#3 içeren süspansiyonun farklı çözücüler içerisinde ölçülen zeta potansiyeli	147

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Bor nitrür formlarının bazı karakteristik özellikleri (Kurdyumov, 1974; Petrescu, (2004).....	4
2.2. Bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı olarak özellikleri (Angın, 2003)	6
3.1. İki faktörlü deney için ANOVA Tablosu (Montgomery, 2001).....	14
4.1. Bilyalı değirmende kuru ve yaş öğütme arasındaki farklar(Sheppard, 1999).....	24
5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan değirmen tipine göre incelenen faktörler ve kodları	53
5.2. Bilyalı değirmen kuru öğütme deneyleri bağımsız değişkenler, kodlar ve seviyeleri	52
5.3. Bilyalı değirmen yaş öğütme deneyleri bağımsız değişkenler, kodlar ve seviyeleri	52
5.4. Atritör değirmende öğütme için faktöriyel deney tasarımında kullanılan faktörler ve seviyeleri	55
5.5. Planatery değirmen kuru ortamda öğütme için faktöriyel deney tasarımında kullanılan faktörler, kodları ve seviyeleri	55
5.6. Planatery değirmen yaş ortamda öğütme için faktöriyel deney tasarımında kullanılan faktörler, kodları ve seviyeleri	56
6.1. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi deney iş planı	66
6.2. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi ANOVA tablosu.....	66
6.3. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi D90 verileri için son ANOVA tablosu.....	67
6.4. Bilyalı değirmen yaş öğütme sisteminde ortamın su olduğu deneylerin iş planı ve tane boyut analiz sonuçları	71
6.5. Bilyalı değirmen yaş öğütme su sisteminde D90 için ANOVA Tablosu	72
6.6. Bilyalı değirmen yaş öğütme su sisteminde D90 için son ANOVA tablosu.....	72
6.7. Bilyalı değirmen alkol sistemi için deney iş planı.....	75

6.8	Bilyalı değirmen yaş öğütme izopropil alkol sisteminde D90 için ANOVA Tablosu	76
6.9.	Atritör değirmen deney iş planı ve tane boyut analiz sonuçları	77
6.10.	Atritör değirmende öğütülen numunelerin varyans analizi (ANOVA Tablosu)	79
6.11.	Atritör değirmende öğütülen numunelerin son varyans analizi (ANOVA Tablosu)	79
6.12	Planetary değirmen kuru öğütme deney iş planı ve tane boyut analiz sonuçları.....	83
6.13.	Planetary değirmen kuru öğütme denemeleri D90 için Varyans Analizi (ANOVA Tablosu)	85
6.14.	Planetary değirmen su sistemi deney iş planı	88
6.15.	D90 için Varyans Analizi (ANOVA Tablosu)	90
6.16.	Planetary değirmen kuru öğütme sırasında öğütme süresine bağlı olarak oluşan sıcaklık değişimi.....	103
6.17.	Bilyalı değirmende öğütülmüş numunelerin kodları, seviyeleri, ısıtma işlem sonrası ölçülen tane boyutu, yüzey alanı, yoğunlukları ve kristalit boyutları.....	114
6.18.	Atritör değirmende öğütülen numunelerin ısıtma işlem sonrası tane boyut analizi.....	117
6.19.	Atritör değirmende öğütülmüş hBN numunelerine ait kristalit boyut ve La/Lc oranları	130
6.20.	Planetary değirmende öğütülmüş numunelerin kodları, seviyeleri, ısıtma işlem sonrası ölçülen tane boyutu, yüzey alanı ve kristalit boyutları	136
6.21	Zamanla ortalama tane boyutunda meydana gelen değişim	144
8.1.	Farklı uygulama alanları için kullanılabilecek değirmenler	153

1. GİRİŞ

Bor nitrür (BN), elmas, grafit ve fulleren, nanotüp ya da nanofiber yapıları ile karbon allotroplarına gösterdiği mükemmel paralellik sayesinde yapay bileşiklerin en başarılarından biridir. Bu paralellik temelde BN'ün karbon allotroplarının kristalografik ve elektronik yapısını kopyalamasından kaynaklanmaktadır. Kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri ile farklı mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Grafit benzeri yapıdaki hekzagonal bor nitrür (hBN), yüksek ısı şok direnci, mükemmel yağlayıcılık, özellikle yüksek sıcaklıklarda gösterdiği kararlılık ve ısı iletkenlik özelliklerinin yanı sıra grafitin aksine elektriksel olarak yalıtkan bir malzemedir. Bu özellikleri ile endüstride otomotiv sektöründen metal sanayiye, kozmetikten tıpa kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir.

hBN üretimi farklı metotlarla gerçekleştirilmekte, ancak üretim yöntemlerinden birçoğunda ince toz boyutunda ve yüksek kristaliniteye sahip toz eldesinin mümkün olmadığı belirtilmektedir (Borovinskaya, 2003; Lin, 2009; Ma, 2007; Shi, 2008). Bu çalışmada kullanılan BN, bor oksidin çeşitli katkı malzemeleriyle birlikte yüksek sıcaklıklarda nitrülenmesiyle elde edilmiştir. Nitrüleme sonucunda elde edilen ürün ham bor nitrür (ham BN) olarak adlandırılmaktadır. Yapısında hBN, turbostratik bor nitrür (tBN) ve üretimden kaynaklanan çeşitli katkı malzemelerini bulunduran aglomereler şeklindedir. Üretim yöntemine bağlı olarak oluşan bu aglomereler saflaştırma kademesinde problem oluşturmaktadır. Oluşan aglomerelerin dağıtılması öğütme işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Literatürde ham bor nitrürün öğütülmesine ait yapılan çalışmalar Töre (2006a) ile sınırlıdır. Töre (2006a) çalışmalarında 300 gr kapasiteli halkalı öğütücü kullandığını belirtmektedir. Halkalı öğütücüler malzemelerin boyutlarını darbe etkisi ile küçültmektedirler. Bu nedenle öğütme işlemi sonucunda elde edilen plakaların bazal düzlemde kırılmasına ve açık yüzey alanlarının oluşmasına neden olmaktadır. Bununla beraber halkalı değirmenler, öğütme sistemleri içerisinde hızlı bir yöntem olmasına karşın öğütme kapasitesinin yetersiz oluşu, yalnızca kuru öğütme yapılabilmesi, endüstriyel uygulamalarda kullanılamaması nedeni ile büyük bir dezavantaj oluşturmaktadır.

Bu nedenle tane boyut küçültme ve tabakalandırma amacıyla farklı yöntem arayışlarına gidilmektedir. Aglomerelerin dağıtılmasının yanı sıra öğütme sisteminin seçimi de bu çalışmanın diğer bir konusunu oluşturmaktadır. Bu konu çerçevesinde, seçilen öğütme sistemine bağlı olarak nihai üründe meydana gelen değişimlerin belirlenmesi ile uygulamalarda istenilen farklı morfolojilerde ve büyüklüklerdeki tozun eldesinin mümkün olup olmayacağı sorusuna yanıt aranmıştır.

Öğütme işleminin BN'ün yapısında meydana getirebileceği değişiklikler, bilimsel önemi ve potansiyel uygulamalar açısından dikkatle üzerinde durulması gereken bir konudur. Her bir uygulama alanlarında hBN tozundan beklenen özelliklerde farklıdır. Isıl iletimin istendiği uygulamalarda bazal düzlemde geniş plakalar tercih edilirken kroze, polimer ekstrüzyonunda dolgu malzemesi (Hill, 2002; Chawla, 1998) olarak kullanılacak olan BN'den ince tabakalı morfoloji beklenmektedir. Clere, (2005) ve Hagio (1989) çalışmalarında hBN'in bilyalı değirmen kullanılarak partikül boyutunun 1-2 mikrona düşürülebileceğini belirtmişlerdir. Bunun yanı sıra hBN'in öğütülmesi ile birlikte kristalin yapıdaki değişimlerin incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur (Singhal, 2008; Toyofuku, 2009; Ghosh, 2008). Bu çalışmalarda yüksek saflıkta hBN tozların mekanik öğütme işlemi sonrasında yapının amorf ya da turbostratik hale geldiğini belirtmektedirler. Yapılan çalışmalardan anlaşılmaktadır ki iyi kristallenmiş hBN tozuna uygulanan mekanik öğütme işlemi tane boyutunda küçülme ile birlikte kristal yapıda da değişiklik meydana getirmektedir. Ghosh (2008), tane boyutunda meydana gelecek ufak bir değişikliğin yüzey alanının artmasına neden olacağı ve böylece BN tozunun performansını da geliştireceğini belirtmektedir. Ancak ham BN'ün öğütülmesinin, hBN'in yapısına olan etkisi konusunda yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. hBN plakalarının başlangıç öğütme prosesleri ile hali hazırda küçük olarak üretilmesi, birçok uygulama alanında tercih sebebi olacaktır. Bunun en temel nedeni hBN plakalarının bazal düzlemde kırılmasının yüzeylerde oksit tabaka varlığını artırmasıdır. Bu tez çalışması ile birlikte ham BN'ün öğütülmesinin hBN'e olan etkisinin ne olacağı sorusunun yanıtı aranmış ve literatürdeki eksiklikler tamamlanmaya çalışılmıştır. Özellikle nanokristalin tane boyutunun istendiği uygulamalarda başlangıç öğütme koşulları ile istenilen

ürün eldesi mümkün olabilecek böylece sonradan öğütülme ile yapıda meydana gelebilecek değişikliklerde engellenmiş olacaktır.

Öğütme sistemlerinin kendine özgü çalışma prensipleri olması nedeni ile tüm sistemler kendi içlerinde değerlendirilmiştir. Deney tasarım yöntemlerinden bir tanesi olan tam faktörlü tasarım yöntemi kullanılarak BN'ün öğütülmesinde etkin olan faktörler ve etkileşimleri belirlenmiş ardından matematiksel ifadeler geliştirilmiştir. Aynı ısı işlem koşullarında üretilen hBN tozlarının karakterizasyonu yapılmış, x-ışınları difraksiyon tekniği kullanılarak öğütme işlemi ile birlikte numunelerin kristal boyutları ve kristalizasyon dereceleri araştırılmıştır. Bununla beraber özellikle uygulamalarda beklenen farklı kalitelerde tozun üretilebilirliğinin, başlangıç öğütme koşullarına bağlı olup olmadığı sorusu tartışılmıştır. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu görüntüleri kullanılarak plakalar morfolojik olarak incelenmiştir.

2. BOR NİTRÜR

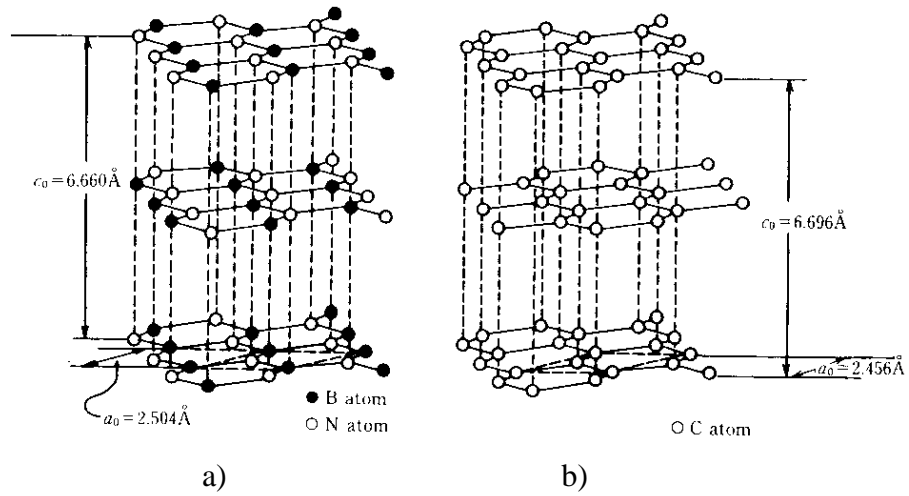
Bor nitrür(BN), oksit olmayan seramikler sınıfında olup, düşük yoğunluk, düşük dielektrik sabiti, yüksek ısıl iletkenlik mükemmel kimyasal kararlılık ve ısıl dayanımı gibi sahip olduğu kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikler nedeni ile elektronik, optik, ve mekanik uygulamalarda kullanılmaktadır (Lian, 2009; Shi,2004;). Kristal yapıları; grafitte benzer tabakalı bir yapıdaki hekzagonal BN (h-BN), yüksek basınç altında sentezlenen würtzit yapısındaki sıkı paket hekzagonal würtzitik BN (w-BN), yüksek sıcaklık-basınç şartları altında elde edilen elmas benzeri sıkı paket kübik yapıdaki kübik BN (c-BN) ve rombohedral grafit yapıya benzer rombohedral bor nitrür (rBN)'dir (Alkoy, 1994; Mirkarimi, 1997). Bunlara ek olarak pirolitik bor nitrür (pBN), amorf bor nitrür (aBN), explosive bor nitrür (eBN) ve hBN ile amorf bor nitrür yapı arasında tanımlanan ve kristal yapısı turbostratik karbon siyahına benzeyen kısmi düzenli yapıdaki turbostratik bor nitrür (tBN) formu bulunmaktadır (Lian, 2009). Bor nitrür formlarının karakteristik bazı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Kristal formları içerisinde yalnızca cBN ve hBN'nin mühendislik uygulamaları bulunmaktadır.

Bor nitrürün kübik formu hBN'in yüksek sıcaklık ve basınç altında dönüşümü sonucunda elde edilmektedir. Dönüşüm sıcaklığı 60000 atm. basınçta 1600 °C sıcaklıkta gerçekleşmektedir. cBN sert bir bileşik olup elmastan sonra bilinen en sert malzemedir. Bu nedenle aşındırıcı ve metal parçaların üretiminde kesici uç olarak kullanılmaktadır (Wentorf,1961).

Çizelge 2.1. Bor nitrür formlarının bazı karakteristik özellikleri (Petrescu, 2004)

Kristal Form	Kordinasyon sayısı	a, Å	c, Å	$d_{(002)}$, Å	d, Å	ρ ,g/cm ³	Kaynak
hBN	3	2,504	6,66	3,3306	1,445	2,29	Godec, 2000
		2,504	6,656	-	-	2,28	Petrescu, 2004 JCPDSCard No034-421
rBN	3	2,504	10,0	-	-	2,29	Kurdyumov (1974)
wBN	4	2,55	4,20	-	-	3,49	Kurdyumov (1974)
cBN	4	3,62	-	-	1,57	3,48	Kurdyumov (1974), Petrescu 2004
tBN	-	-	-	3,464	-	-	Petrescu 2004

Hekzagonal bor nitrürün yapısı ilk olarak Pease (1951) tarafından tanımlanmıştır. Düz ya da hemen hemen düz B_3N_3 hekzagon ağ yapılarından oluşan tabakalar şeklinde yapılandığını öngörmüştür. hBN yapısı oldukça yumuşak ve tabakalı bir yapıya sahiptir. Kristalin yapısının grafitte benzerliği nedeni ile “beyaz grafit” olarak da adlandırılmaktadır. hBN ve grafitin kristalografik yapılarının karşılaştırılması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. a)hBN ve b) grafitin kristal yapısı (Funahashi, 1993)

hBN’de bor ve azot atomları hekzagonal halkalar şeklinde kovalent bağlarla birbirlerine bağlıdır. Kristal yapının en küçük birimi iki boyutta birbirine bağlı zincirlerin oluşturduğu levhalardan oluşmaktadır. Bu levhalar ise birbirlerine Van der Walls bağları ile bağlanmış olan çok tabakalı üç-boyutlu yapıyı oluştururlar (Funahashi, 1993). hBN ve grafitin latis parametreleri birbirine çok benzerdir. ($a_{BN}=2,504\text{Å}$, $c_{BN}=6,66\text{Å}$; $a_G=2,456\text{Å}$, $a_G=6,669\text{Å}$). B-N için bağ uzunluğu $1,446\text{Å}$ (Petrescu, 2004; Pease, 1951), C-C içinse bağ uzunluğu $1,45\text{Å}$ ’dur. Tabakalar arası mesafeler hBN’in $3,33\text{Å}$ ve grafitin $3,34\text{Å}$ ’dur. İdeal üç-boyutlu hBN yapısının grafit yapısından farkı levhaların c ekseninde B ve N atomları birbiri üzerine gelecek şekilde AAA paketleme dizilişinde oluşudur (Alem,2009; Warner, 2010; Marom, 2010; Pacilé, 2008). hBN’in iki farklı kristalografik yönündeki bağ uzunlukları arasındaki fark, anizotropik doğasını ve kolay deforme olabildiğini açıklamaktadır. Birden çok levha bir araya gelerek hBN aglomeraları

oluşturabilmektedir. Kayma kuvvetleri Van der Waals kuvvetlerinden büyük olduğunda, tabakalar birbiri üzerinde kayar ve diğerlerinden ayrılırlar (Clere, 2005). Bu yapısından kaynaklanan doğal yağlama özelliği ve kolay tutunması bu malzemeyi özellikle yüksek sıcaklığın öne çıktığı ortamlarda ideal bir yağlama ve küt giderici malzemeye dönüştürmektedir. Grafit ve MoS₂ katı yağlayıcı malzemelerin sürtünme katsayıları 400-500 °C’de önemli bir artış göstererek yağlayıcılık özelliğini kaybederken bor nitrürün sürtünme katsayısı geniş bir sıcaklık aralığında değişmeden kalabilmektedir. 850 °C’kadar oksidasyon direnci olup 1000 °C’ye kadar bu reaksiyonun hızı ihmal edilebilir düzeydedir (Xanthos, 2010).

h-BN ve grafitin, fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri Çizelge 2.2’de verilmiştir (Alkoy, 1994, Angın, 2003). hBN ve grafit aynı kristal yapıya sahip olmasına rağmen, bor nitrür mükemmel elektriksel yalıtıcıdır, çünkü en dış elektronları azot atomları tarafından sıkı bir şekilde bağlanmıştır. Fakat bor nitrür iyi ısı iletken bir malzemedir.

Çizelge 2.2. Bor nitrürün diğer yüksek sıcaklık malzemeleri ile kıyaslamalı olarak özellikleri (Angın, 2003)

ÖZELLİKLER	hBN	TEKNİK GRAFİT
Yoğunluk(g/cm ³)	2.15-2.20	1.66±%10
Sertlik (Mohs)	2	-
Ergime Noktası	>3000°C N ₂ atm, 2730°C	3700 ± 100°C
Elektrik direnci (Ohm-cm)	1,7*10 ¹³ (25°C) 3,1*10 ⁴ (1000°C)	109*10 ⁻⁶ (25°C) 8-15*10 ⁴ (1000°C)
Dielektrik katsayısı	4,15	-
Termal genleşme katsayısı (cm/cm °C *10 ⁻⁶)	0,7(⊥) 7,5 (//)	32(⊥) 46(//)
Çalışma Sıcaklığı (°C)		
Havada	1000	330
N ₂ atm	3000	1650
Cl atm	700	-
Termal iletkenlik (W/m.K)	36 (//) 34 (⊥)	138(//) 95(⊥)

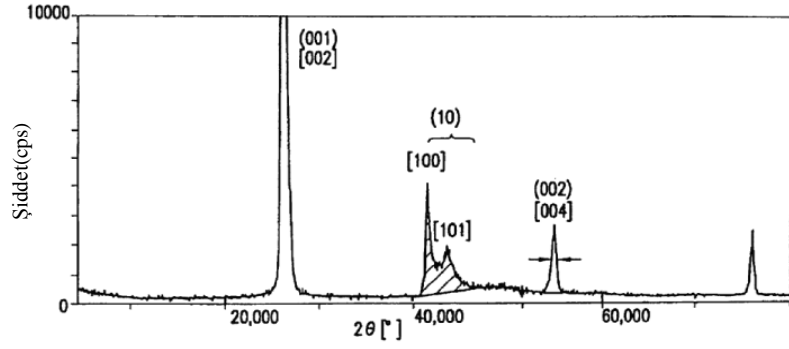
Anizotropik yapıya sahip tabakalı malzemelerde, tabakalar arası bağların zayıf olması paketlenme hatalarının oluşmasına neden olabilir. Bunun sonucunda rastgele pozisyonda birbirine paralel olarak dizilim gösteren tabakalar oluşabilir. Bu yapı iki-boyutlu ya da “turbostratik” yapı (tBN) olarak tanımlanmaktadır. Tabakalar arası mesafesi hBN'den %4 kadar büyüktür ve $d_{002}=3.46\text{\AA}$ 'dur (Petruscu, 2004; Streletskii, 2009; Hubacek, 1996; Zhao, 2011).

Kristal yapıdaki farklılıklar sentezleme yöntemine göre farklılık göstermektedir. Sentez yöntemine göre değişkenlik gösteren reaksiyonlarda, bor nitür oluşumu $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ya da daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelir. Yaklaşık $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığın sabit tutulmaya devam edilmesiyle yapı turbostratik olarak kalır. Reaksiyon sıcaklığının $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'yi aşmasıyla birlikte turbostratik formdan hegzagonal forma dönüşüm meydana gelir. Dönüşüm ve kristalin büyümesi eş zamanlı olarak gerçekleşir. Dönüşüm esnasında üretim yöntemine göre bor oksit, amonyum borat, oksijen, karbon ve diğerleri gibi empüriteler sistemden uzaklaşırken bor nitürün de saflığı artar. Reaksiyon sıcaklığı $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye ulaştığında kristalin bor nitürün birincil tane boyutu boyutu 1 mikron ya da daha büyük hale gelir. Reaksiyon sıcaklığı $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaştığında ise bor nitürün saflığı %99 ya da daha fazladır. Bu esnada kristalin bor nitürün partikülleri de 2 ile 6 mikron arasında değişen boyutlara kadar büyümeye devam eder (Koshida, 1991).

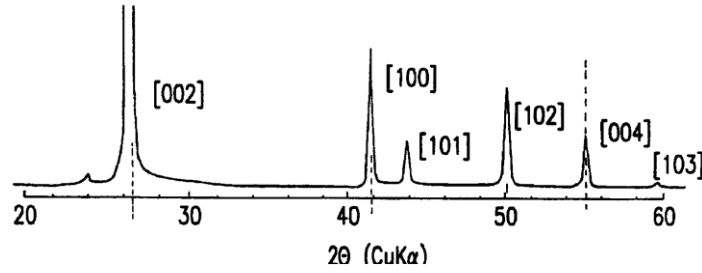
Bor nitürün kristalin yapısı “117th Committee of Japan Society for the Promotion of Science” tarafından tanımlanan ölçüm metoduna göre sınıflandırılmaktadır. Kristal boyut -c eksenini yönündeki ortalama kalınlık (Lc) ve -a eksenini yönündeki ortalama çap olarak ifade edilmektedir (Koshida,1991). Koshida (1991) çalışmasında, bor nitürün kristalin yapısının ölçülen Lc değerine göre sınıflandırılabileceğini belirtmektedir. Lc değeri yaklaşık 100 \AA olduğunda bor nitür kristalin yapısı turbostratiktir. Lc değeri 100 \AA ile 400 \AA aralığında değişkenlik gösteriyorsa kristal yapı kısmi üç boyutlu dizilim haline gelir. Lc değeri 400 \AA 'dan daha büyük olduğunda ise tamamen üç boyutlu düzenli dizilime geçer. Buna ek olarak bor nitürün Lc değeri 400 \AA 'dan küçük ise yağlayıcılık özelliği düşük olmaktadır (Koshida, 1987, Koshida, 1991).

Turbostratik terimi üç boyutlu düzene sahip olmayan kusurlu yapı anlamında kullanılmaktadır. Bu yapı turbostratik karbon siyahı yapısına benzerlik gösterir ve B_3N_3 hegzagon tabakalarının birbiri üzerinde 2 boyutta düzensiz bir şekilde paklendiğini tanımlamaktadır (Alkoy,1997; Thomas,1963, Xia, 2007, Baraton, 1993; Brozek, 2003). Turbostratik yapı, BN bileşikleri içerisinde kararsızdır ve suda çözünmediği gibi inert atmosferde yaklaşık $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar bileşenlerine ayrılmaz. X ışınları difraktoframında ise 23° ile 29° açıları arasında düşük şiddette oldukça geniş bir pike ve 40° ve 44° 'de diğer bir pike sahiptir (Şekil 2.2 (a)) (Alkoy 1997). İyi kristalleşmiş bor nitrür tozunun XRD paterninde (002), (100), (101), (102), (004), (103), (104), (110), (112) ve (006) olmak üzere 7 kristal düzleme ait pikler mevcuttur (JCPDS No:034-0421). Yamomoto (2001), iyi kristalleşmiş bor nitrürü, (004) difraksiyon pikini keskin ve dikkat çekici olarak tanımlarken (Şekil 2.2(b)), tBN formu, [004] pikinin yarı şiddet genişliğini küçük ve tabakalanma anlamında herhangi bir düzene sahip olmayan olarak tanımlamaktadır. X ışınları difraktogramları arasındaki en belirgin fark tBN yapısında (100) ve (101) piklerinin birleşik olması ve (004) piki görülmemesidir(Yamomoto,2001; Shi, 2008).

Kısmi kristalleşmiş tBN'nin düzenli yapıdaki hBN'e dönüşümü $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlar ve $1850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tamamlanır (Kurdyumov, 1972; Thomas, 1963;Yamomoto, 2001). Yapıda bulunan bor oksit, dönüşümün hızına ve miktarına etki etmektedir (Hagio, 1997). Literatürde çok sayıda farklı bor nitrür üretim yönteminden bahsedilmektedir (Brotherson, 1970; Aydoğdu, 1993; Tagava, 1962). Bunlardan bazıları bor oksidin karbotermik redüksiyonu (Schwetz, 1985; Aydoğdu, 1993; Çamurlu, 2009), elemental bor ve azot/amonyağın doğrudan reaksiyonu, $(HBNH)_3$ 'ün pirolizi (Hirano, 1989), borik asit ve amonyak gazının doğrudan reaksiyonu (Töre, 2006-a), başlıkları altında toplanabilir. Bununla beraber son yıllarda yapılan çalışmalarda wisker benzeri, nanotüp, nanorod, nanotel ve nanokapsül, iğnemsî, küresel morfolojilerinde bor nitrür sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Hu, 1999; Loisseau, 1996; Goldberg, 1996; Chopra, 1995; Tang, 2001; Shi, 2004; Zhao, 2011; Pakdel, 2011).



a)



b)

Şekil 2.2 a) Kısmi kristallenmiş tBN'ün XRD paterni, b) İyi kristallenmiş hBN'in XRD paterni (Yamamoto, 2010)

BN'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri başlangıç malzemesinin doğasına ve üretim koşullarına göre değişkenlik gösterebilir. Fakat bu değişkenlik ağırlıklı olarak kristalinite ve B_3N_3 halkalarının yoğunlaşmış sistemdeki hali gibi yapısal faktörlere göre bağlıdır (Tagawa, 1962). Mükemmel refrakter özelliği, kimyasal inertliği ve zor çalışma şartlarında yüksek performans için şekillendirilerek üretilebilirliği daha uzun ömürlü bileşenlerin ortaya çıkmasına olanak verir. Zehirli değildir ve çok kolay bir şekilde işlenebilir (Weimer, 1997). hBN Al, bronz, çelik gibi ergimiş metaller, cürüflar ve camlar tarafından ıslatılmaz. Bu özelliğinden dolayı bu malzemeler için mükemmel pota malzemesidir (Aydoğdu, 1993). Birçok organik bileşik, kimyasal ve oksitlerin korozif etkilerine karşı dirençlidir. hBN, kompozit malzemelerde katkı olarak malzemenin termal şok dayanıklılığını, işlenebilirliğini, elektriksel özelliklerini ve termal iletkenliğini iyileştirmek ve sürtünmeyi azaltmak amacıyla kullanılır. Yüksek sıcaklığa dayanıklılığı ve yağlama özelliği nedeniyle yüksek performanslı uçak frenlerinde sürtünmeye maruz kalan metal kompozitler için ideal bir katkıya dönüşmektedir.

Artan sürat ve yarı iletken aletlerin sıkışık yerleşimi termal enerjinin efektif şekilde uzaklaştırılmasını ve elektriksel yalıtımın varlığını zorunlu kılmaktadır. Bu zorunluluk bor nitrür içeren elastomer ve termoplastiklerle karşılanmaktadır. BN içeren kompozitler arasında; SiC/BN, TiB₂/BN, Si₃N₄/BN, AlN/BN, ZrO₂/BN, Al₂O₃/BN sayılabilir (Alkoy, 1994). Polimer malzemelerde ekstrüzyon esnasında yüzeyde hatalar meydana gelebilir. Proses ilaveleri ile birlikte üretilebilirlik artırılabilir. hBN proses ilavesi olarak kullanıldığında ekstrüzyon esnasında yüzeyde meydana gelebilecek hataları elimine etmek için kullanılmaktadır (Hatzikiriakos, 2003). Düşük yoğunluğundan dolayı ve mükemmel işlenebilirliği nedeni ile hegzagonal bor nitrür, uzay uygulamalarında kullanılan hafif elementler için de ideal bir malzemedir (Alkoy, 1994).

3. DENEY TASARIMI

Deneyler sırasında bir ya da daha fazla faktörün sırasıyla değiştirilmesi, bunun sonucunda da bir ya da daha fazla çıktının bu değişimlerden ne şekilde etkilendiği deney tasarımının konusunu oluşturmaktadır. Deney tasarımı deneylerin planlanmasında etkili bir yöntem olup, bu yöntem ile elde edilen verilerle doğru ve objektif sonuçlar elde edilebilmektedir. Deney tasarımı ilk olarak deneyin amacı ve süreç faktörlerinin belirlenmesiyle başlar. Deney tasarımı, deneydeki bağımsız değişkenlerin ne şekilde değiştirileceğini gösteren bir deneysel işler planından oluşur. İyi tasarlanmış bir deney tasarımı ile deney sayısının azaltılması, istatistiksel tahminlerde daha az hata, sonuçların yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde basitlik sağlamaktadır (Montgomery, 2001).

3.1. Deney tasarımında izlenmesi gereken basamakları

Mühendislik biliminde deneysel çalışma, yeni bir ürünün tasarlanmasında, ürünün üretim sürecinin geliştirilmesi veya iyileştirilmesinde önemli rol oynar. Birçok durumda ise değişkenlik kaynaklarının etkisini minimuma indirme şeklindedir (Montgomery, 2001) Deney tasarımında izlenmesi gereken basamaklar şu şekilde sıralanabilir.

- Problemin tanımlanması,
- Faktörlerin, seviyelerin ve aralıkların belirlenmesi,
- Yanıt değişkeninin seçilmesi (çıktı),
- Deney tasarımının seçilmesi,
- Deneylerin yapılması,
- Verilerin istatistiksel analizi

Problemin tanımlanması; Deneysel çalışmalarda problemin açık bir şekilde ifade edilmesi, amaca uygun olarak problem çözümünün anlaşılır olmasını sağlayacaktır. Deneysel çalışma hakkındaki bütün fikirlerin geliştirilmesi gerekmektedir (Montgomery,2001).

Faktörlerin, seviyelerin ve aralıkların belirlenmesi; Bir süreç ya da sistemin performansını etkileyebilecek faktörler düşünüldüğünde, bu faktörler “potansiyel deney faktörü” yada “sıkıntı verici” faktörler olarak sınıflandırılabilir. Potansiyel deney faktörleri kendi içerisinde tasarım faktörleri, sabit tutulan faktörler ve değiştirilebilecek faktörler olarak sınıflandırılabilir ve deneyi yapan kişi tarafından değiştirilebilecek faktörlerdir. Tasarım faktörleri deneysel çalışmada incelenen faktörlerdir. Sabit tutulan faktörler ise yanıt üzerine fazla etkisi olmayan bu nedenle de spesifik bir düzeyde tutulacak faktörlerdir. Sıkıntı verici faktörler ise oldukça büyük etkiye sahiptir ve sayılamayacak düzeydedir. Bunlar “kontrol edilebilen”, “kontrol edilemeyen” ya da “gürültü” faktörleridir. Kontrol edilebilen faktörler, düzeyleri deneysel çalışmayı yapan kişi tarafından ayarlanabilen faktörlerdir. Sistemde kontrol edilemeyen faktörler mevcut ise ancak bu faktörler ölçülebiliyorsa bu faktörün etkisinin gösterilmesinde ANOVA TABLOSU’undan yararlanır. Bunun yanısıra deneyde bir faktör, kontrolsüz bir şekilde ya da kendiliğinden değişmesi sonucunda kontrol edildiyse buna gürültü faktörü denir.

Yanıt değişkeninin seçilmesi (çıkıtı); Yanıt değişkeni seçiminde, en önemli nokta bu değişkenin çalışmadaki süreç hakkında gerçekten gerekli bilgiyi sağlamasıdır. Çoğunlukla, ölçülebilen ortalama ya da karakteristiğinin standart sapması (ya da her ikisi de) yanıt değişkeni olmaktadır.

Deney tasarımının seçilmesi; Tasarımın seçilmesi, deneysel çalışmadaki örnek büyüklüğünü (tekrar sayısı), blok oluşturup oluşturmayacağını, deneylerin rasgele yapılmasını ya da yapılış sırasının belirlenmesini içermektedir.

Deneylerin yapılması; Bu aşamada yapılacak hatalar deneyin gerçekliğini zedeleyeceğinden deneyler yapılırken herşeyin planlandığı gibi işlediğinden emin olmak için süreç dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir.

Verilerin istatistiksel analizi; Verilerin yorumlanmasında kullanılan istatistiksel metodlar, deneysel çalışmaya objektiflik sağlar. İstatistiksel analizler için paket programlar kullanılmaktadır. Verilerin grafiksel olarak ifade edilmesi ile veri analizinde ve yorumlanmasında önemli rol oynamaktadır. Deneysel çalışmada merak edilen birçok sorunun cevabı bu programlar kullanılarak cevaplanmaktadır. Hipotez testi, güven aralığını tahmin prosedürleri ve deney

tasarımından elde edilen verilerin analizi yapılabilirken yanıt ve önemli tasarım faktörleri arasındaki ilişkiyi, verilerden elde edilen bir eşitlik şeklinde göstermeyi sağlar. Birçok deneyin sonuçlarını ifade etmemizi sağlayan bu eşitlik, deney modeli olarak tanımlanır. Analiz ise “Regresyon Analizi” olarak adlandırılır (Montgomery, 2001; Albayrak, 2008).

İki ya da daha fazla faktörün etkisi üzerine yapılan çalışmalar için en etkili yöntem olarak faktörlü tasarım görülmektedir. Bu yöntem ile yapılan bütün deneyler ya da tekrarlarının her birinin sonuçları için bağımsız değişkenlerin (faktörlerin) bütün kombinasyonları araştırılmaktadır.

Örneğin, A ve B faktörlerinin sırasıyla a ve b adet seviyesi için yapılan her tekrar ab durumunun tüm kombinasyonlarını içermektedir. Seçilen faktörlerin düzenlenmesinde faktöryel tasarım kullanılmışsa buna çaprazlama adı verilir. Faktör seviyesinde meydana gelen değişimle birlikte yanıtta bir değişim meydana geliyorsa buna “faktörün ana etkisi” denir. İki yada daha fazla faktörün yanıt üzerine olan etkisine ise “faktörlerin etkileşimi” olarak adlandırılır. Deneysel çalışmalar sırasında elde edilen yanıt istatistiksel olarak ANOVA tablosunda özetlenir (Albayrak,2008). ANOVA bir birleşik testtir. Çeşitli sayıda faktörden elde edilen ortalamaların arasındaki farkların belirlenmek için tasarlanmıştır. İki den fazla faktörden bahsediliyorsa bu faktörlerin karşılaştırmaları F dağılımına dayanılarak hazırlanan varyans analizleri ile gerçekleştirilmektedir. Çizelge 3.1’de iki faktörlü deney için ANOVA Tablosu yer almaktadır. SD, Serbestlik derecesi (Degree of Freedom) olup, bir istatistiğin kesin hesaplanmasında kullanılan değerlerin sayısının ne kadar değişme serbestisi olduğunu sayısal olarak verir. Hata Kareler Toplamı (Sequin Sum of Squares-Seq SS) ve Hata kareler Ortalama (MS) değerleri kullanılarak tahmin edilen denklem ve parametreler üzerinde istatistik sonuçlara varılır.

Çizelge 3.1. İki faktörlü deney için ANOVA Tablosu (Montgomery, 2001)

Faktörler (Değişkenlik kaynakları)	Serbestlik derecesi (SD)	Hata kareler toplamı (Seq SS)	Hata kareler ortalaması (MS)	F ₀ , F değeri
A	a-1	SS _A	MS _A =SS _A /(a-1)	F ₀ =MS _A /MS _E
B	b-1	SS _B	MS _B =SS _B /(b-1)	F ₀ =MS _B /MS _E
Etkileşim	(a-1)(b-1)	SS _{AB}	MS _{AB} =SS _{AB} /[(a-1)(b-1)]	F ₀ =MS _{AB} /MS _E
Hata	ab(n-1)	SS _E	MS _E =SS _E /[ab(n-1)]	
Toplam	abn-1	SS _T		

n: Tekrar sayısı

a: A faktörünün seviyesi

b: B faktörünün seviyesi

3.2. ANOVA Tablosunun Yorumlanması, Hipotez Testleri

Deneysel çalışmalarda, seçilen örneğe dayanılarak yığın ile ilgili kararların verilmesine istatistik kararlar denir. Bu kararlara ulaşmada doğru olan ya da olmayabilen bazı varsayımların yapılması sonuca ulaşmada faydalı olmaktadır. Bu varsayımlara ise “istatistiksel hipotezler” adı verilir. Bir bütünü incelemeye yönelik yapılan deneysel çalışmalar ve bunların raporlanması sonucunda kurulan hipotezin kabul edilip edilmeyeceğinin belirlenmesi işlemine “hipotez testi” denir. Elde edilen modelde etkin parametrelerin belirlenmesi için çıktı üzerinde bir hipotez kurulur (Spiegel, 1999). Bu hipotezlerden ilki sıfır hipotezi (H₀) olarak adlandırılır. Hipotez testleri bir çeşit karşılaştırma yapar. Bu nedenle birden fazla hipoteze ihtiyaç duyulur. Mevcut veriler sıfır hipotezinin doğruluğu hakkında şüphe uyandırdığında kıyas yapmak için ortaya sunulan ikinci hipotez, “alternatif hipotez olarak adlandırılır ve H₁ olarak ifade edilir. Deneysel çalışmalarda sıfır hipotezinin reddedilme olasılığı risk derecesi ile belirtilir. Risk derecesinin belirlenmesi ile yapılan hataların minimuma indirilmesi sağlanır. Genellikle risk derecesi olarak $\alpha=0,05$ ve $\alpha=0,01$ kullanılmakla birlikte bu tercihi bir durumdur. Araştırmalarda yanlış bir iddiada bulunmamak ve sıfır hipotezini korumak için anlamlılık seviyesini küçük tutulur. Sıfır hipotezi, ortalamalar ve dağılımlar arasında bir farkın veya ilişkinin olmadığını savunur. Karşı hipotez ise ortalamalarda ve dağılımlarda bir fark olduğunu savunur (Montgomery,2001).

Hipotez testlerinin doğruluğu ise belirlenen güven aralığında (risk bölgesinde) F-testi ve p-testi ile belirlenmektedir. F değeri her bir faktör için belirlenen güven aralığına (α), faktörün serbestlik derecesi ve deneysel hatanın

serbestlik derecesine bağılı olarak mevcut tablolardan okunur ve ANOVA tablosundaki F_0 değeri ile karşılaştırılır. F değerinin büyük olması faktörlerin arasındaki farkın faktör içerisindeki farkdan daha büyük olduğunu göstermektedir. $F_0 > F$, ise H_0 hipotezi reddedilir.

p -değeri (probability value) eğer sıfır hipotezi doğru ise, bunun yanlışlıkla reddedilme ihtimalidir (Ergün, 2012). p -değeri bir hipotez testinin gözlenen önem düzeyi olarak da açıklanabilir. Sıfır hipotezinin reddedildiği en küçük düzeyine eşittir. ANOVA tablosundan okunan p değeri, belirlenen güven aralığı (α) ile karşılaştırılır. p değeri, güven aralığından küçük ise ($p < \alpha$), H_0 hipotezi reddedilir. Bunun anlamı faktörün çıktı üzerine etkisinin olduğudur. Buna karşın $p > \alpha$ ise H_0 hipotezi kabul edilir ve o faktörün çıktı üzerine herhangi bir etkisinin olmadığını ifade eder (Montgomery, 2001; Albayrak, 2008).

Ham bor nitrür farklı değirmenlerde öğütülüp, liç olduktan sonra tane boyut analizi yapılarak analiz sonucundaki ortalama D90 değeri yanıt (çıktı) olarak kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında kurulan H_0 hipotezi, “her bir faktör (öğütme hızı, öğütme süresi, % katı madde miktarı, öğütme ortamı) için çıktı değerlerinin (D90) ortalamaları birbirine eşittir” şeklinde ve alternatif hipotez, H_1 ise “her bir faktör için elde edilen çıktı değerlerinin ortalamaları birbirine eşit değildir” şeklinde kurulmuştur.

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_a$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_a$$

3.3. Deney Modelinin Oluşturulması (Doğrusal Regresyon ve Korelasyon Analizi)

Regresyon ve korelasyon analizi iki değişik şekilde incelenebilir.

- Basit regresyon ve korelasyon,
- Çoklu regresyon ve korelasyon analizi.

Basit korelasyon analizinde iki değişken arasındaki ilişkinin yönü ve büyüklüğü ölçülmektedir. Basit regresyon analizinde bir ilişkinin durumu (yönü ve büyüklüğü, veya eğimi) belirlenmektedir. Çoklu regresyon modelinde ise tek

bir bağımlı değişken ile iki veya daha çok sayıda bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi araştırmaktadır.

Çoklu doğrusal regresyon eşitliği anakütlenin örnek verileri için Denklem 2.1'deki gibi yazılmaktadır.

$$y_j = b_0 + b_1x_{1j} + b_2x_{2j} + \dots + b_{pj}x_{pj} + e_j \quad (2.1)$$

Eşitlikte b'ler tahmin edilen kısmi regresyon katsayılarını, x_{ij} , bağımsız değişkeni, y bağımlı değişkeni, e_j ise j. birim için hata terimini göstermektedir. Regresyon modeli her ne kadar birkaç teknikle çözülebiliyorsa da en yaygın kullanılan teknik en küçük kareler tekniğidir (Albayrak, 2008).

3.4. Regresyon Analizinin Verilere Uygulanması

Regresyon analizinde sırasıyla ANOVA tablosu incelenerek modelin gerçek anlamlılığı regresyon katsayıları bölümü incelenerek her değişkenin anlamlılığı değerlendirilir. Regresyon analizi sıklıkla modelin revize edilmesini gerektiren komplike bir çok değişkenli tekniktir. Regresyon sonuçları elde edilince hemen ANOVA tablosundaki F testi yada p testini inceleyip sonuçların anlamlı olup olmadığına bakılır. Fakat, regresyon sonuçlarına modelin uygunluk aşamalarına göre bakılması büyük önem taşımaktadır. Diğer bir anlatımla, regresyon sonuçlarına geçmeden önce uygulanan en küçük kareler tekniğinin, normallik, sabit varyanslık, bağımsızlık yönünden incelenmesi gerekmektedir. Modelin yeterliliği, hataların grafiksel olarak analizi ile mümkün olmaktadır. Genel olarak hataların belirli bir yapı göstermemesi gerekmektedir.

Yeterlilik testlerinde birinci koşul "Normalite Yaklaşımı"dır. Hataların normal olasılık grafiğine bakılır ve normal dağılım sergilemesi beklenir. Normal dağılım sergilememesi koşulunda ya değişkenler dönüşüm teknikleri kullanılarak normalleştirilmesi yada doğrusal olmayan tahmin tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. İkinci koşul, sabit varyansın kontrolüdür. Hatalarla tahmin edilen değerler veya hatalarla bağımsız değişkenler arasındaki serpilme diyagramları incelenerek bu varsayımın sağlanıp sağlanmadığına yüzeysel olarak karar

verilebilir. Serpilme diyagramı üzerindeki hatalar yukarıya veya aşağıya doğru sistemli eğilim göstermeyip, rassal şekilde dağılım sergiliyorsa sabit varyans varsayımının sağlandığını gösterir. Sabit varyans varsayımının sağlanamaması durumunda değişkenlerin uygun bir dönüşümle durağan hale dönüştürülmeli yada alternatif bir yöntem olarak ağırlıklı regresyon tekniği kullanılmalıdır. Üçüncü koşul, Hataların bağımsızlık kontrolünün yapılmasıdır. Hatalarla zaman değişkeni arasındaki serpilme diyagramına bakılır. Hatalar her kademede rassal bir dağılım sergilemelidir. Dağılım rassalsa, hatalar birbirinden bağımsızdır yorumu yapılır (Albayrak,2008). Model uygunluğuna karar verildikten sonra, ANOVA tablosunda her bir faktör için F testi ve p-testi yapılmakta, ana etkiler ve faktörlerin etkileşimleri değerlendirilerek grafiksel olarak desteklenmektedir. Analiz sonrasında etkin olmayan faktörler ANOVA tablosundan çıkarılarak Regresyon modeli için hazır hale getirilmektedir. Son ANOVA tablosundaki veriler kullanılarak regresyon analizi yapılır ve korelasyon katsayısı (R^2) ve serbestlik derecesine göre düzeltilmiş korelasyon katsayısı (R^2_{adj}) program yardımıyla hesaplanıp yorumlanmaktadır (Albayrak, 2008).

3.5. Deney Tasarımını Öğütme Parametrelerinin Eniyilemesinde Kullanılması

Bir çok endüstride öğütme işlemi prosesin en önemli aşamalarından biridir. Hammade hazırlıktan başlayarak gerçekleştirilen öğütme işlemi yarı mamülün ya da nihai ürünün öğütülmesi gibi üretim sürecinin her aşamasında hassas bir şekilde kontrol altında tutulmalıdır. Son yıllarda birçok istatistiksel teknik öğütme parametrelerinin belirlenmesi, sürecin eniyilemesinde ve değirmenlerin performanslarının belirlenmesinde başarıyla uygulanmaktadır. Bu çalışmalarda bağımsız değişken olarak, öğütme süresi, karıştırma hızı veya değirmen dönüş hızı, değirmen doluluk oranı, bilya türü, boyutları, öğütme ortamları, ortam yoğunlukları gibi çeşitli süreç faktörleri kullanmış, öğütme sonrası ürünün spesifik yüzey alanı, kristalinitesi, tane boyutu gibi çıktılar kullanılarak optimum öğütme parametreleri belirlenmiştir (Toroman 2010; Celep 2010; Alamprese 2007; Charkhi, 2010).

4. ÖĞÜTME

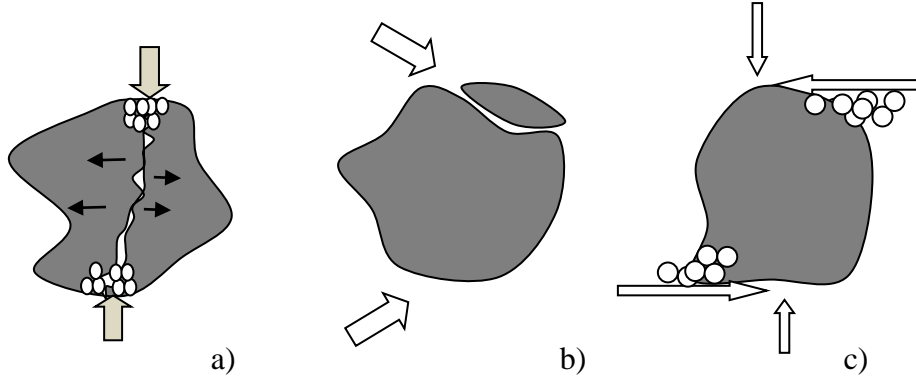
4.1. Öğütme Prensipleri

Öğütme işlemi genel olarak tane boyutunun küçültülmesi işlemidir. Seramik malzemelerde bu işlem hammaddelerin kırılması ile başlar, uygun tane boyut ve dağılımının elde edilmesiyle biter. Öğütme işlemi, ortalama tane boyutunu azaltmak, partiküllerdeki safsızlıkları ve poroziteyi serbest hale getirmek, tane boyut dağılımını modifiye etmek, aglomereleri ve agregaları dağıtmak, tanelerin şekillerini düzenlemek ve kolloidlerin katı konsantrasyonunu artırmak için yapılır. Bazı öğütme süreçleri dispersiyonun sağlanması ve karıştırma işlemlerinde de kullanılmaktadır. Partiküllerin tane boyutunun düşürülmesinin en önemli nedeni yüzey alanını artırmaktır. Yüksek yüzey alanına sahip tozlar yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler. Bu nedenle öğütme işlemi, seramik sistemlerin reolojik ve sinterleme davranışlarının kontrolünü sağlayan ve elde edilen nihai mikroyapıyı etkileyen önemli bir süreçtir (Reed, 1994).

Malzeme, darbe ve aşındırma işlemleri sonucu kuru ve yaş öğütme ortamında ufalanmaktadır. Öğütme işlemi yatay veya dikey eksen etrafında dönen cihazlarla yapılır. Cihaz içerisinde serbestçe hareket edebilen öğütme elemanları bulunur. Öğütme elemanları çelikten çubuklar, bilyalar, sert kayaçlar, ve bazı durumlarda malzemenin kendisidir (Özdağ, 1992). Bir değirmendeki öğütme, öğütme elemanlarının tipine, miktarına, değirmenin dönme hızına, malzemenin doğası ve kullanılan öğütme devresi tipi tarafından kontrol edilir.

Taneler düzensiz şekillerdedirler ve bu yüzden düzenli olarak paketlenmemelerinden dolayı paketleme, temasın küçük alanlarında veya noktasal olarak gerçekleşmektedir. Kırılma esas itibariyle **darbe veya basma, parçalanarak ufalanma ve aşınma** mekanizmalarıyla gerçekleşmektedir. Basma kuvvetleri partiküller içinde gerilmelerin oluşmasına neden olmaktadır. Birbirlerine basma kuvveti uygulayan partiküller yeterli seviyeye ulaşınca kırılırlar ve daha küçük parçalara ayrılırlar (Şekil 4.1). Darbe kuvveti doğrudan olarak öğütücü eleman ile taneler arasında sert temas ile ya da tanelerin birbiri ile teması sonucunda oluşur. Aşındırma, pratikte tanelerin birbirilerine

sürtünmelerinden (tanelerarası ufalanma) dolayı olmaktadır. Aşındırma ile çok ince malzemeler üretilmektedir (Wills,2006; Başkan, 2006).



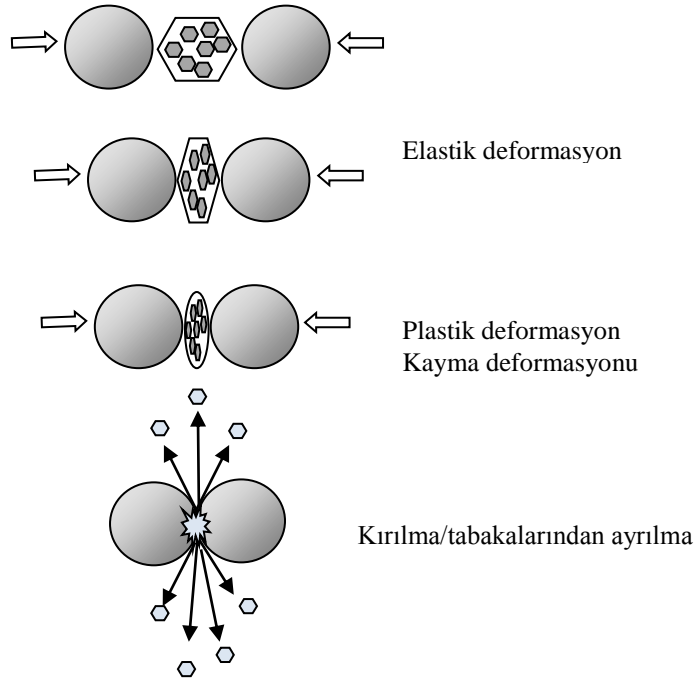
Şekil 4.1. Öğütmede, a) darbe ya da sıkıştırma, b) parçalanarak ufalanma, c) aşınma sonucunda parçalanma mekanizmasının şematik olarak gösterimi

Malzemelerin öğütülebilirliği kristal yapı ve bu yapıdaki hatalarla ilgilidir. Bu nedenle malzemenin sert ya da yumuşak olması öğütme işleminin zor ya da kolay olacağı anlamına gelmez. Değirmende bilyaların ve malzemelerin oluşturduğu her ortam malzemenin fiziksel yapısı ve homojen olmayan tane boyutu nedeni ile farklı özelliklere sahiptir (Akçiçek, 2007). Öğütmenin etkinliğinin artırılması için bilyaların doğrudan çarpışmaları engellenmelidir.

Öğütme işleminde, partikül yüzeyine uygulanan kuvvet ile öğütme için bir enerji verilmektedir. Partikül üzerine kuvvet uygulandığında oluşan gerilme ile birlikte elastik deformasyon meydana gelir. Kuvvet ortadan kalktığında partikül eski haline geri döner. Şayet kuvvet uygulanmaya devam edilirse elastik sınır aşılır ve geri dönüşün mümkün olmadığı plastik deformasyon meydana gelir. Plastik deformasyonun aşıldığı kuvvetlerde partikül yüzeyinde önce çatlaklar meydana gelir sonrasında da kırılma gerçekleşir. Uygulanan enerji, partikülün kırılmasıyla açığa çıkar (Şekil 4.2).

Malzemenin kırılma mukavemeti (S_f), malzemede bulunan hataların (çatlakların) boyutuna (c) bağlıdır. (Denklem 4.1)

$$S_f \approx \frac{K_{IC}}{y\sqrt{c}} \quad (4.1)$$



Şekil 4.2. Değirmen içerisinde bilyaların çarpışması ile arada kalan partiküllerin davranışı

Burada y hata geometrisine bağlı sabit, $K_I c$ ise malzemenin kırılma tokluğu değerini göstermektedir. Malzemedeki mikro hatalar, yüzey ve köşe hataları, porozite ve mikro çatlaklar c değerinin artmasına neden olur. Bunun sonucunda da malzemenin kırılmaya karşı mukavemeti düşer. Yüksek yoğunluğa ve kırılma tokluğuna sahip küçük boyutlu malzemeler kırılmaya karşı yüksek direnç gösterirler. Öğütme esnasında malzeme yapısında dislokasyon yoğunluğunun artması benzeri atomik seviyedeki hatalar meydana gelir (Reed, 1992).

4.2. Öğütme Teorileri

Öğütme teorisi verilen bir besleme boyutundan elde edilen son boyut ile enerji girdisi arasındaki ilişki ile ilgilidir. Birçok teori ortaya atılmış ancak hiçbirisi tamamen tatmin edici olmamıştır. En büyük sorun verilen enerjinin sadece küçük bir kısmının öğütme işinde kullanılıyor olmasıdır. Malzemeyi kırmak için gerekli enerji ile yeni yüzey oluşumu arasında bir ilişki olduğu beklenebilir ancak bu ilişki yeni yüzey oluşumu için gerekli enerjinin

hesaplanabilmesi halinde açıklanabilir. Örneğin bilyalı değirmenlerde giren enerjinin %1'inden daha azı boyut küçültme işinde kullanılmaktadır(Wills, 2006).

Tane üzerine kuvvet uygulandığında bu tanenin kırılması için gerekli enerjiyi hesaplamak için altı teori bulunmaktadır. Bunlardan en eskisi Von Rittinger tarafından ortaya atılmıştır. Rittinger teoremine göre bir partikülün boyutunu düşürmek için gerekli olan enerji miktarı partikülün öğütme sonunda sahip olduğu yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Matematiksel olarak Denklem 4.2 ile ifade edilmektedir.

$$W = K_r \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) \quad (4.2)$$

Burada W ; öğütme için gerekli enerji, K_r ; malzemenin şekline ve birim yüzey enerjisine bağlı sabit, D ; beslenen parça boyutu, d ; öğütmeden sonraki boyutudur. Başka bir ifade ile malzemeyi 1mm'den 100 μ m'ye (azaltma oranı 10:1) öğütmek için 2,5 saat gerekiyorsa, diğer bir 2,5 saatlik öğütme ile malzeme 100 μ m'den sadece 53 μ m'ye (azaltma oranı 2:1) indirebilir (Özkan, 2012).

İkinci teori Kick'e aittir. Kick teoremine göre bir tanenin kırılmasını sağlayan gerilimlerin oluşması için enerji gereklidir ve bu enerji belirli miktardaki bir katı maddenin orijinal boyutu ne olursa olsun malzemenin boyutunun belirli oranda düşürülmesi için aynıdır. Malzemenin öğütülmesi için gerekli enerji, öğütülmemiş malzemenin çapının öğütülmüş malzemenin çapına oranının doğal logaritmasıyla doğru orantılı olarak değişmektedir (Denklem 4.2).

$$W = k \ln \frac{D}{d} \quad (4.2)$$

W ; öğütme için gerekli enerji, D ; malzemenin öğütmeden önceki boyutu, d ;malzemenin öğütmeden sonraki boyutudur. k ; iki taraflı verim katsayısıdır. $k=k_k.f_e$ eşitliği ile bulunur. Burada k_k ;Kick sabiti ve f_e , kırılma gerilmesidir. Örneğin, belirli bir ağırlıktaki malzemenin boyutları 1cm³'den 0,5 cm³'e indirmek için gerekli enerji ile 0,5 cm³'den 0,25 cm³'e indirmek için gerekli enerji birbirine eşittir.

Bond teorisine göre ise bir malzemeyi kırmak için harcanan enerji ürün çapının kareköküyle ters, oluşan çatlak uzunluğu ve yüzey alanının kareköküyle doğru orantılıdır (Denklem 4.3).

$$W = 10W_i \left(\frac{1}{P^{0.5}} - \frac{1}{F^{0.5}} \right) \quad (4.3)$$

Eşitlikte yeralan W_i ; iş indeksidir ve malzemenin öğütmeye karşı gösterdiği direnç ifade eden öğütme parametresidir ve bunu “sınırsız büyüklükteki parçalardan meydana gelmiş bir malzemenin birim ağırlığının (1 ton) % 80’i, 100 mikrometrenin (μ m) altına geçecek şekilde ufalanması için gerekli spesifik iş girdisi (kWh/t)” olarak ifade etmiştir (Bond, 1961; Güllü, 2006).

Charles Yasası ile boyut küçültmede gerekli enerji aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$E = A.(X)^{-n} \quad (4.4)$$

Burada, E; Boyut küçültme için gerekli enerji, kWs/t, n; Schuhmann eğrisinin lineer kısmının eğimi, A; malzeme dayanımına bağlı bir faktör, X; boyut modülüdür. Eşitlikte n değeri Schuhmann eğrisi kullanılarak belirlenmektedir.

Holmes, boyut küçültmede harcanan enerjiyi aşağıda verilen eşitlik ile ifade etmiştir.

$$E = W_i [(100/P)^r - (100/F)^r] \quad (4.5)$$

E; Boyut küçültme için gerekli enerji, kWs/t, W_i ; İş indeksi, kWs/st, P; boyutu küçülmüş parçanın çapı, μ m, F; Boyutu küçülecek parçanın çapı, μ m, r; Malzeme inceliğine bağlı olarak artan bir sabittir (Akçiçek, 2007).

Hukki, endüstride yaptığı uzun çalışmalar sonucunda tek bir ilişkinin olmadığı sonucuna varmıştır. Hukki'ye göre Kick kuramı kırıcı boyutlarında, Bond kuramı çubuklu ve bilyalı öğütme boyutlarında ve Rittinger kuramı ise ince boyutlarda kullanılabilir. Bununla beraber Hukki, enerji ve partikül boyut küçültme arasındaki ilişkiyi bu üç kanunun bir karışımı olarak dile getirmiştir. Partikül boyut küçültmede iri boyutlu parçaların kırılma olasılığı yüksekken küçük partikül boyutuna sahip malzemeler için bu olasılık hızla düşmektedir. Tüm bu sonuçlar irdelendiğinde Hukki, 1cm'nin üzerindeki partiküllerde Kick kanununun, 10-1000 μ m aralığındaki partiküllerde Rittinger kanununun, bunların

arasındaki partikül boyutlarında ise Bond kanunun geçerli olduğunu belirtmiştir (Başkan, 2006).

4.3. Öğütme Ortamı

Öğütülen tanelerin boyut, şekil, dağılımı ve öğütme sınırı kullanılan değirmenin tipi ve öğütme şartlarına doğrudan bağlıdır. Öğütme işleminde ortam kuru, yaş veya katkılı olarak seçilebilmektedir. Kuru öğütmenin yaş öğütmeden farkı elde edilen tozun sıvıdan ayrılmasına gerek olmamasıdır. Kuru öğütmenin en önemli avantajı değirmen köşelerinde paketlenip öğütmeyi engellememesidir. Ancak yaş öğütme kuru öğütmeye göre daha verimlidir. Yaş öğütme kuru öğütmeye göre daha az (kuru öğütmenin %60-90'ı oranında) güç sarfi gerektirir. Yaş öğütmede değirmen hızı %10 daha hızlı, kapasite daha fazladır. Yaş öğütme ortamı yalnız öğütülen tozun yüzey enerjisini azaltmakla kalmaz partikül yüzeyinde kırıkların oluşmasını da engeller. Bununla beraber tane boyutunu 0.1 mikron ya da altına düşürmek mümkündür. Öğütme hızı düşük ve kirlilik genellikle daha fazladır. Öğütücü ortam hacmi yaş öğütmede %40-50, kuru öğütmede %35-45' dir (Akçiçek, 2007). Yaş ve kuru öğütmenin avantajları Çizelge 4.1'dedir. Öğütülen toz serbest akış özelliği göstermelidir. Bunu sağlamak için kuru yağlayıcılar kullanılabilir. Bunlar partikül yüzeyini kaplayarak partiküllerin aglomere olmasını engeller. Bunun sonucunda da öğütme hızı artar ve partikül boyutunda küçülme daha verimli bir şekilde sağlanır (Richerson,1992). Bilyalı değirmenlerde kuru öğütme yapılacaksa, malzemenin nem içeriğinin %1'den daha az olması istenir. Aksi durumlarda, nemli cevher hem bilyalara hem de astarlara sıvanır. İnce öğütme için en uygun besleme boyutunun 1mm olduğu bulunmuştur (Sheppard, 1999; Richerson,1992; Özdağ, 1992; Kano, 1998). Öğütücü ortamın değişkenliğinin nihai ürüne olan etkisini inceleyen Nilpairach (1997) hidroxyapatite'in yaş olarak öğütülmesi ile kuru öğütmeye oranla daha küçük boyutlara indirilebildiğini belirtmiş, çalışmasında elde edilen farklı tane boyutlarının sinterleme sonrası nihai ürünün fiziksel özelliklerine etki ettiğini göstermiştir.

Çizelge 4.1. Bilyalı değirmende kuru ve yaş öğütme arasındaki farklar(Sheppard, 1999)

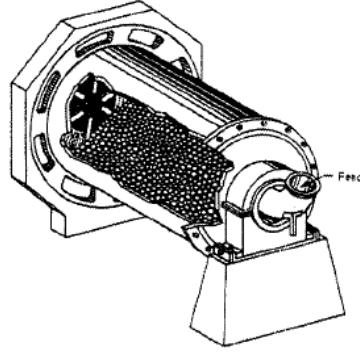
Yaş Öğütme Avantajları	Kuru Öğütme Avantajlar
Daha az toz gereksinimi	Tozun kurutulmasına gerek yok
Toz problemi yok	Toz ve sıvının reaksiyona girmesi problemi yok
Yüksek dönüş hızı	Daha az öğütücü eleman ve kaplama aşınması
İyi homojenizasyon	İstenildiği zaman başlatılıp sonlandırılabilir olması
Kuru öğütmeye göre daha küçük partikül boyutu eldesi	Optimizasyonun kolaylığı
Kuru öğütmeye göre daha dar tane boyut dağılımı eldesi	

4.4. Değirmenler

Değirmenlerde, taneler kuru veya yaş ortamda darbe ve aşınmanın etkisiyle küçülürler. Hareketi aktarış biçimlerine göre genelde iki şekilde sınıflandırılırlar: bilyalı değirmenler ve atritör değirmenler (karıştırmalı bilyalı değirmenler). Planatery değirmenler ise laboratuvar koşullarında kullanılan ve diğer değirmen tipleri ile karşılaştırıldığında düşük kapasitesine rağmen boyut küçültmede etkili cihazlardır.

4.4.1. Bilyalı değirmenler

Bilyalı değirmenler, darbe ve sürtünmenin etkisi ile partikülleri ufalarlar. Yuvarlanan ve kayan cisimlerin partiküller üzerine uyguladığı kuvvetler sürtünme ve makaslama kuvvetleridir ve partiküller üzerine basınç olarak uygulanan darbe kuvvetlerine göre daha ince ürün üretilmesine neden olurlar (Önal, 1994). Öğütücü eleman olarak kayarak yuvarlanan çubuklar, bilyalar veya çakıllar kullanılmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Hareketsiz haldeki bilyalı değirmenin şematik gösterimi

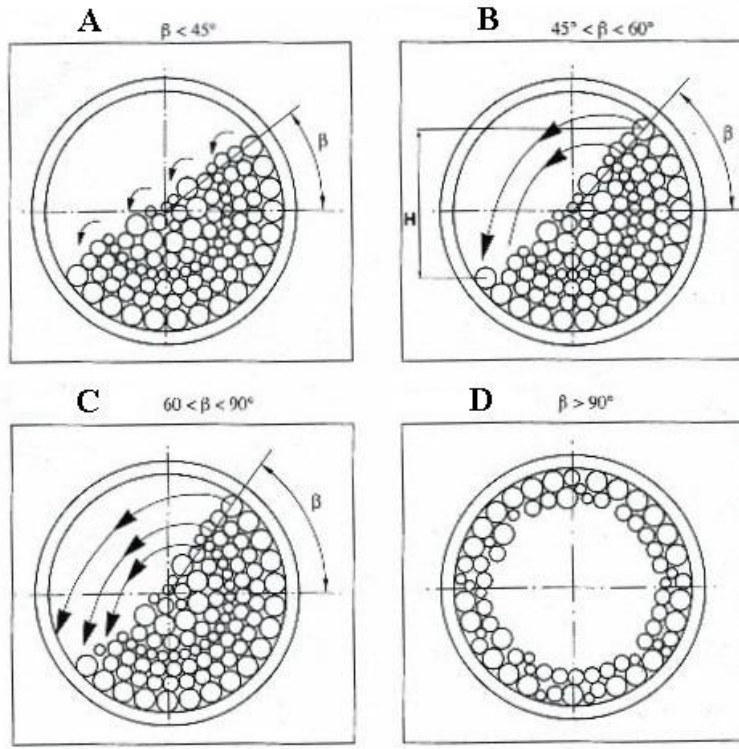
Birim zamanda elde edilen ürün ile bilyalı değirmenlerin etkinlikleri kendi aralarında kıyaslanmaktadır. Öğütme etkinliğini belirgin bir biçimde değiştiren etkenler; değirmenin şekli ve boyutu, değirmen içi kaplama malzemesinin türü, şekli ve kalınlığı, öğütücü malzemenin türü, şekli, boyutu ve yoğunluğu, değirmenin dönme hızı, değirmenin doluluk oranı, çamurun viskozitesi ve beslenen malzemenin sertliği, besleme boyutu, aglomerasyon derecesi gibi fiziksel özellikleridir (Hoppert, 1996).

4.4.1.1. Değirmen dönme hızı

Tamamen hareketli olan parçalar, yerçekiminin sürtünme ve merkezkaç kuvvetleri karşıladığı noktaya kadar yükselirler. Yük daha sonra silindir içerisinde aşağı ve dış yönde kayarak yuvarlanmak ve serbest düşme yapmak yoluyla oluşturduğu, sürekli darbe, sıkıştırma, kayma kuvvetlerine neden olur. Böylece malzemenin boyutlarında küçülme ve mekanokimyasal etki elde edilir (Kano,1998, Önal 1994). Aktarılan ortamın silindirik gövde içerisindeki hareketi üç şekilde olabilir.

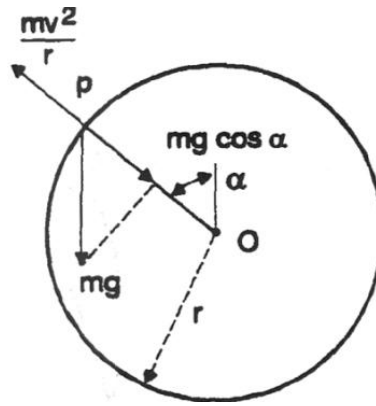
1. Kendi ekseninde dönme
2. Kayarak yuvarlanma
3. Serbest düşme

Bu hareketlerden birinin diğerine göre az veya çok oluşu öğütme olayını etkiler. Düşük hızlarda kendi ekseninde dönme ve kayarak yuvarlanma hareketleri söz konusudur ve kaskat hareket olarak adlandırılır. Öğütücü ortamın değirmen içinde maksimum seviyede iken yerçekimi kuvvetinin santrifüj kuvvetini yenmesi ve malzeme üzerine düşmesi ile öğütme işlemi gerçekleşmektedir. Öğütmenin gerçekleştiği bu durum katarakt hareket olarak adlandırılır. Değirmenin dönme hızının değişimi ile değirmen içindeki bilyaların davranışları Şekil 4.4' de verilmiştir. Değirmen dönerken öğütücü ortamın yatayla yapmış olduğu açı (β) değirmen hızını belirlemede kullanılan bir ölçüttür. Değirmen dönmesi sırasında değirmen duvarı ile öğütme elemanları arasındaki sürtünmeden dolayı, öğütme elemanları dinamik dengeye ulaşıncaya kadar yukarı kaldırılırlar. Öğütme elemanlarının bir kısmı bu hareket sırasında geriye doğru kayarken bir kısmı biraz daha yükseldikten sonra düşmeye maruz kalırlar. Düşük dönme hızlarında öğütme elemanları yuvarlanarak aşağı kayarlar (A). Bu hareket oldukça ince tane oluşumuna ve değirmenin daha fazla aşınmasına neden olur. Yüksek hızlarda öğütücü elemanlar değirmen içinde daha yükseğe çıkarılırlar ve buradan düşerler. Serbest düşme yapan öğütme elemanları şok ve aşındırma yoluyla malzemeyi öğütürler (B). Bazı durumlarda bilyalar diğer bilyaların olmadığı alanlara düşerler, böylece astarlarda aşınma meydana gelir ve astarların kullanım süreleri düşer (C). Dönme hızı çok yüksek olursa öğütme elemanları düşmeden değirmen astarına yapışık olarak kalırlar. Bu durumda öğütme söz konusu olmayacaktır (D).



Şekil 4.4. Farklı dönme hızlarında öğütücü ortamın davranışları(Vari, 2004)

Değirmen iç yüzeyi ve öğütülecek malzeme özellikleri aktarılan ortam hareketini belirler. Kritik hız aktarılan ortamın merkezkaç kuvvetle değirmen gövdesine yapıştığı andaki hızdır (Önal, 1994; Austin,1984). Bilyalı değirmen bilya kuvvet hareketinin şematik olarak gösterimi Şekil 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.5 Bilyalı değirmen kuvvet hareketleri

Bilyaların ağırlığı merkezkaç kuvvetleri tarafından dengelenirse;

$$\frac{mv^2}{r} = mg \cdot \cos\alpha \quad (4.6)$$

olacaktır. Burada m, bilyaların ağırlığı; v, bilyaların lineer hızı; g, yerçekimi ivmesi ve r değirmen yarıçapıdır. α , santrifüj kuvvet çizgisi ile yerçekimi kuvvet çizgisi arasında kalan açıdır ve

$$v = 2\pi rN/60 \quad (4.7)$$

dır. N, birim zamandaki dönme sayısıdır.

$$\cos\alpha = \frac{4\pi^2 rN^2}{60^2 \cdot g} = 0.0011N^2r \quad (4.8)$$

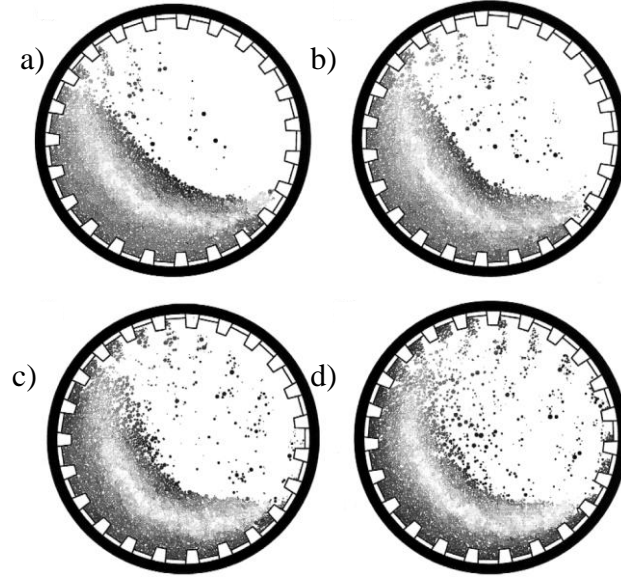
bilya çapı göz önünde bulundurulursa yarıçap $(D-d)/2$ şeklinde olur. Burada, D değirmen çapı ve d, bilya çapıdır. Böylece;

$$\cos\alpha = \frac{0.0011N^2(D-d)}{2} \quad (4.9)$$

olur. $\alpha = 0$ olduğunda değirmen kritik hız için bu noktada $\cos\alpha = 1$ olur. Böylece kritik hız;

$$N_c = \frac{42.3}{(D-d)^{1/2}} \text{ dev. dak}^{-1} \quad (4.10)$$

dır. Değirmenler uygulamada kritik hızın maksimum%70-85'i aralığında çalıştırılırken büyük çaplı değirmenlerde bu oran %70-75 arasındadır. (Şekil 4.6)



Şekil 4.6. Standart bilyalı değirmen yükleme şekillerinde farklı kritik hızlara göre bilyaların hareketinin şematik olarak gösterimi. a) N=%60, b) N=%70, c) N=%80, d) %90 (Cleary, 2001)

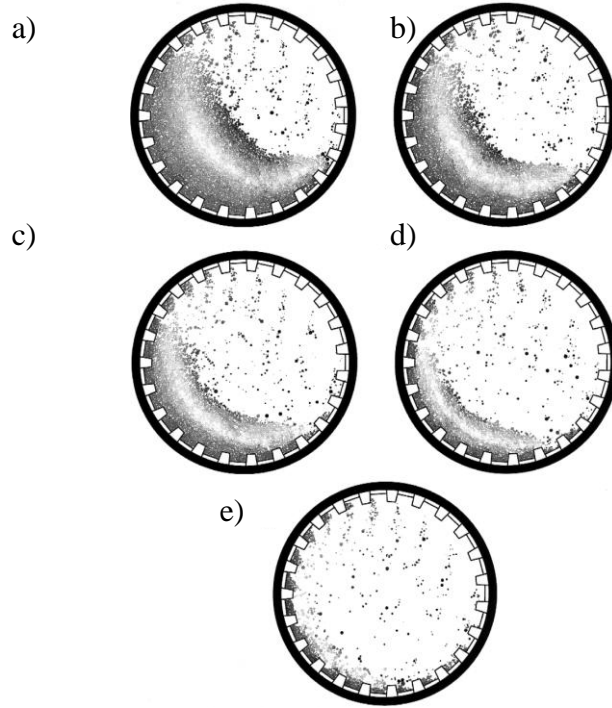
Değirmenin hızı, öğütülecek malzemeyle, öğütücü elemanın boyutuna, spesifik ağırlığına ve sertliğine göre değişkenlik gösterir. Yüksek spesifik ağırlığa sahip öğütücü eleman kullanımı nispeten düşük spesifik ağırlığa sahip öğütücü elemanla karşılaştırıldığında daha etkin öğütme sağladığı belirlenmiştir. Öğütme sırasında kullanılacak öğütücü elemanlar spesifik ağırlığına göre sıralandığında WC, paslanmaz çelik, ZrO_2 , Al_2O_3 ve SiO_2 'dür.

4.4.1.2. Bilya seçimi, bilya ve toz yüklemesi

Değirmen birim hacmi düşünüldüğünde birim zamandaki bilyaların temas oranı bilya çapı azaldıkça artacaktır. Bunun nedeni değirmen içerisindeki bilya sayısının $1/d^3$ oranında artmasıdır. Böylece küçük bilya çapları için küçük boyutlarda kırılma oranı daha yüksektir. Optimum bilya boyutunun seçimi, beslenen malzemenin tane boyut dağılımına, öğütme sonrası istenen ürün boyutuna ve uygulanan enerji ile çelik maliyetleri arasındaki ilişkiye bağlıdır (Austin, 1984). Değirmenlerde kullanılan bilyaların toplam hacminin % 45–50

arasında küçük boyutlu (20–40 mm), % 25–30 arasında orta boyutlu (40–60 mm) ve % 25–30 büyük boyutlu (60–80 mm) bilyalar kullanılmaktadır.

Değirmendeki serbest düşme hareketi ve kırılma hızı, bilya doluluk oranına bağlıdır. Kesirsel bilya dolululuğu, hareketsiz bilya yatağı tarafından doldurulan değirmen kısmını ifade eder ve J ile gösterilir. Bilyalı değirmenlerde etkin bir öğütme için beslenen malzemenin öğütücü ortamı kapatması istenir. Bu oran yaklaşık olarak değirmen hacminin %25-35'ine karşılık gelmektedir(Sheppard, 1999). Şekil 4.7'de standart bir değirmen için azalan doluluk oranına bağlı olarak değirmendeki hareketin yapısındaki değişim şematik olarak verilmiştir. Değirmen doluluğu %50 den %40 düşürüldüğünde, ilk olarak kaskad hareketini yapan partiküllerin azaldığı göze çarpmaktadır. Aynı şekilde doluluk oranının %40 dan %30 a azalması ile katarakt hareketi yapan partikül miktarında artış olduğu görülmektedir. Bu davranış doluluk seviyesinin sonraki her azalmasında devam etmektedir (Cleary, 2001).



Şekil 4.7. Bilyalı değirmende kritik hızın %80'inde dönüş hızına sahip değirmende farklı doluluk oranlarının değişmesi ile partiküllerin hareketindeki değişim a) V=%50, b)V=40, c) %30, d) %20, e) %10 (Cleary, 2001)

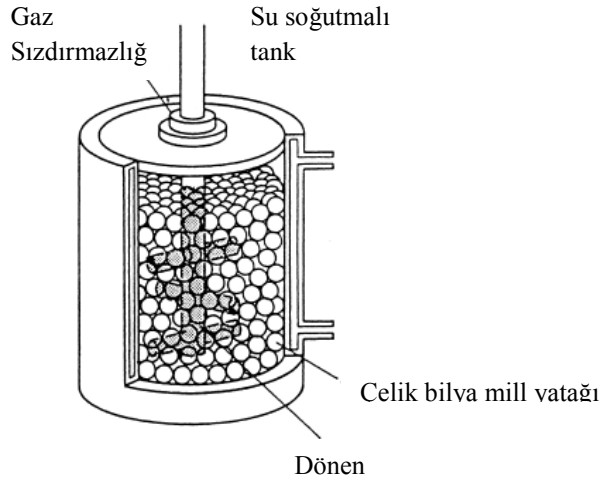
Değirmen doluluk oranının yüksek olması kırılma hareketinin gücünü normalin altına çekeceğinden öğütme oranını da azaltacaktır. Aynı şekilde düşük toz dolumu, öğütme oranını azalttığı gibi değirmen aşınmasına da neden olacaktır. Değirmendeki toz miktarının artmasıyla birlikte bilyalar arasındaki çarpışma boşlukları dolacak ve yüksek öğütme oranları elde edilecektir. Çarpışmanın olacağı bilyalar arasındaki tüm efektif boşluklar toz ile doldurulduğunda öğütme oranı maksimuma ulaşacaktır. Daha fazla toz ilavesi çarpışma bölgesinin tamamen dolu olması nedeniyle sadece haznenin dolmasına neden olacaktır. Küçük değirmenlerde düşük toz dolumu sonucunda, bilyaların aşınmasının önlenmesi için normalde bu oranın üzerinde çalışılmaktadır (Austin, 1984).

4.4.1.3. Değirmen aşınması

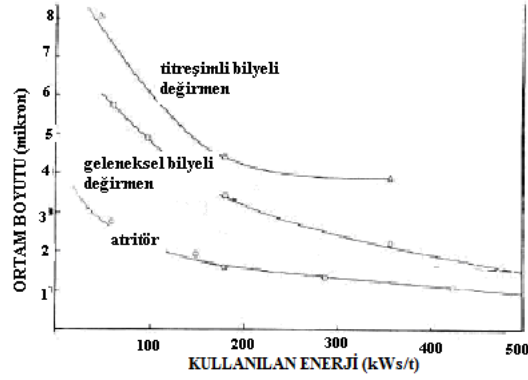
Öğütmenin esnasında öğütücü elemanlar ve değirmen duvarında aşınmalar meydana gelebilir ve değirmen içerisinde kirliliğe neden olur. Değirmen içerisinde meydana gelen bu kirliliğin kontrolü değirmenin uygun bir malzeme ile kaplanması ya da öğütücü eleman seçiminin doğru yapılmasıyla sağlanabilmektedir. Kuru ve yaş öğütmede poliüretan ya da değişik plastik çeşitleri aşınmaya dayanıklı değirmen duvar kaplaması olarak kullanılmaktadır. Çok sert öğütücü elemanlar aşınması zor olduğu için değirmen içerisinde aşınmadan kaynaklı kirliliği minimuma indirebilirler. WC sertliği nedeniyle zor aşınmasının yanı sıra yüksek spesifik ağırlığa sahip olmasından dolayı öğütme zamanını da önemli ölçüde kısaltacaktır. Öğütücü elemandan kaynaklanacak kirlilik süreç için kritik öneme sahipse öğütme, öğütülecek malzemenin kendisiyle aynı kompozisyona sahip bilyalar kullanılarak gerçekleştirilebilir. Diğer bir yaklaşım ise öğütme sırasında paslanmaz çelik bilya kullanımı ve oluşabilecek kirliliğin asitle yıkama (liç) sonrasında sistemden uzaklaştırmasıdır (Austin, 1984; Richerson, 1992).

4.4.2. Atritör değirmenler (karıştırırmalı bilyalı değirmenler)

Atritör değirmenler, aşırı ısınmayı önlemek için etrafında bir su ceketi bulunan silindirik bir gövde ve bu gövde içinde yüksek hızda dönen bir karıştırıcıdan oluşmaktadır (Şekil 4.8). “Karıştırırmalı bilyalı değirmen” olarak da bilinirler. Kullanılan karıştırıcılar farklı tiplerde olabileceği gibi değirmen gövdesi de dik veya yatay olabilir. Eksenel shaftın döndürdüğü oldukça küçük bilyalarla öğütme işlemi gerçekleşmektedir. Öğütme sistemine verilen güç geniş ve ağır olan öğütme tanklarının döndürülmesi yerine doğrudan öğütücü ortamın karıştırılmasında kullanılmaktadır. Karıştırıcı kol öğütücü ortamın şiddetli bir şekilde hareketine neden olur. Partiküller öğütücü ortamın hareketinden kaynaklanan gerilimlere maruz kalırken aynı zamanda değirmenin çeperi ve öğütücü malzemeler arasında kalarak hızlı bir şekilde öğünür. Diğer değirmen sistemleri ile karşılaştırıldığında daha hızlıdır ve ince tane boyut elde edilmesinde daha verimlidir (Şekil 4.9) (Hessling, 2004; Jimenez, 1981; Zheng, 1997; Schilling,2000; Dikmen, 2004; Richerson, 1992).



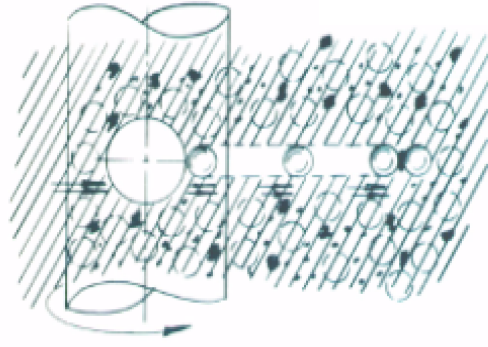
Şekil 4.8. Atritör değirmen şematik gösterimi



Şekil 4.9. Çeşitli öğütme cihazlarının etkinliğinin karşılaştırılması (Shilling, 2000)

Kuru ve yaş öğütme yapılabildiği gibi okside olabilen nitratların inert bir atmosferde ya da vakum altında da öğütme yapılmasına imkân vermektedir. Hassas öğütme işlemlerinde şaft hareketinden dolayı ısı açığa çıkabilir ve su soğutma sistemiyle sıcaklık kontrol edilebilir. Çamur kapasitesi oldukça büyük olan atritör değirmenlerin sürekli tipte olanları da mevcuttur. Sabit ya da hareketli olabilen tanklara öğütücü ortam ve malzeme doldurulur ve yatay kollara sahip şaft merkezde dönerek çalkalama işlemi yapar. Verimli bir ince öğütme için çarpma ve kayma kuvvetlerinin her ikisinin de bulunması gerekir. Yaş öğütme yapıldığında çarpma etkisi öğütücü ortamın düzensiz hareketi tarafından sağlanır. Kayma hareketi ise atritör içinde yer alan bilyaların farklı yönlerdeki düzenli dönme hareketi ile elde edilir. Bunun sonucunda kayma ve çarpma kuvvetlerinin birleşmesiyle tane boyutunda küçülme ve uygun bir tane boyut dağılımı sağlanır. Şekil 4.10'da atritör değirmende öğütme prensibi görülmektedir. Dönen kol bilyaya çarparak hızla karşı duvara doğru fırlatır. Başka bir bilya ile çarpışarak malzemeyi bilyalar arasına alarak kırar ve öğütme gerçekleşir (Schilling, 2000; Richeson, 1992; Dikmen, 2004; Alam, 2009).

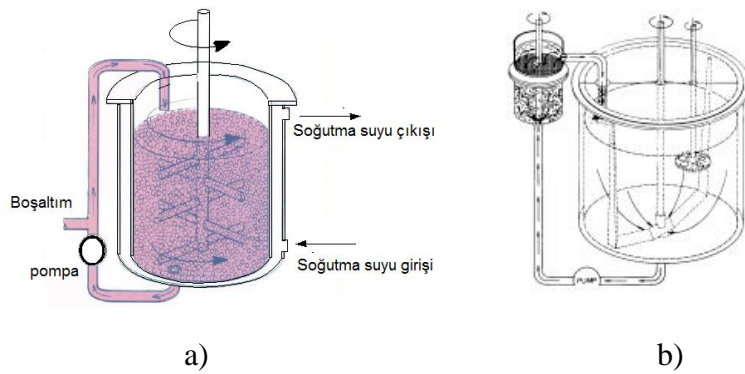
Farklı çalışma prensiplerinde üç tip atritör değirmenler mevcuttur bunlar yığın, sirkülasyon ve sürekli atritörler olarak adlandırılırlar. **Yığın atritörlerde** (Şekil 4.11-a) bir ön karıştırma ya da dağıtma gereksizsin bütün malzemeler doğrudan öğütücü tanka yüklenir. Öğütme süreci görsel olarak izlenebildiği gibi ve sürecin herhangi bir zamanında müdahale veya ilaveler yapılabilir. Maksimum beslenen malzeme boyutu 10 mm'ye kadar çıkabilmektedir. Bir pompa sistemi ile sirkülasyon ve boşaltma işlemi yapılır (Schilling, 2000; Szegvari, 1999).



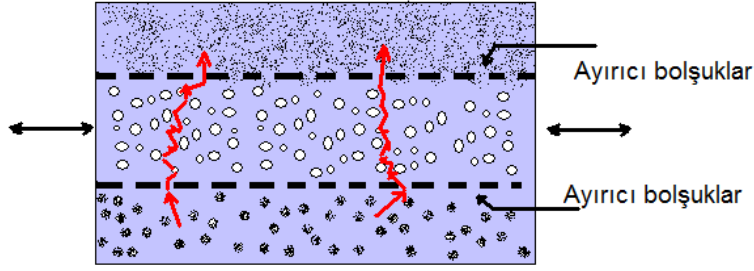
Şekil 4.10. Atritör değirmen öğütme prensibi

Sirkülasyon atritörler, “Q Makineler”, (Şekil 4.11-b), bir atritör değirmen ve değirmenden 10 kat daha büyük bir tanktan oluşurlar. Yüksek sirkülasyon hızına sahip olması en önemli avantajıdır. Çamur yüksek hızlarda bir ön karıştırma işlemine tabi tutulur. Tankta bulunan malzeme 7-8 dakikada bir sürekli olarak atritör içerisinden geçer. Bu hızda öğütücü ortam dinamik bir elek gibi davranarak ince tanelerin çok çabuk bir şekilde geçmesine izin verirken daha büyük olan tanelerin daha küçük boyutlara inmesini sağlamak için ortamda tutar (Şekil 4.12) Çamur sürekli olarak takip edilip, sonradan ilave edilebilecek katkı malzemeleri tankın içerisine eklenebilir.

Sürekli atritörler, (Şekil 4.13) büyük miktarlardaki malzemelerin sürekli üretimi için en uygun ekipmanlardır. Çok iyi bir şekilde karıştırılmış olan çamur, öğütücü haznenin tabanından uzun ve dar öğütme tankına pompalanır, ve tankın üzerinden boşaltılır. İstenilen incelikte tane boyut eldesi için gerekli süre pompa hızı tarafından kontrol edilir (Shilling,2000).



Şekil 4.11. a) Yığın atritörlerin, b) Sirkülasyon atritörlerinin şematik gösterimi (Shilling,2000)

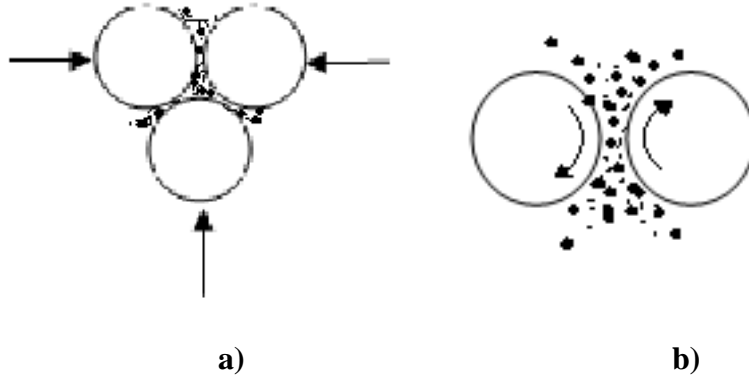


Şekil 4.12. Öğütücü ortam içerisinde geçen küçük ve büyük partiküllerin hareketi (Shilling, 2000)



Şekil 4.13. Sürekli atritörlerin şematik gösterimi (Shilling,2000)

Atritör değirmende kuru öğütme sırasında partiküller çarpma, dönme, kayma ve düşme kuvvetlerinin etkisinde kalırlar böylece mikron boyutlarında ince toz eldesi mümkün olmaktadır. Darbe etkisi öğütücü ortamın malzemeye çarpması sonucu oluşurken kayma kuvvetleri bilyaların düzensiz hareketi sonrasında farklı yönlerde dönmeleri ile oluşmaktadır. Bu kuvvetlerin biraraya gelmesiyle birlikte etkin boyut küçültme ve tane boyut dağılımı sağlanmaktadır (Şekil 4.14). Bunun yanı sıra bu kuvvetlerin uygulanması diğer değirmen tiplerine göre daha yuvarlak tane elde edilmesini sağlarlar (Schilling, 2000).



Şekil 4.14. Etkin öğütme için gerekli kuvvetler a) Darbe b) Kayma

Atritör değirmende etkin öğütme, yüksek enerji yoğunluğuna sahip bölgelerde gerçekleşmektedir. Optimum öğütme ise öğütme ortamının bu bölgelerden geçişi ile mümkün olmaktadır. Ortamın, atritör değirmen içinde izlediği yol üzerindeki değişkenlerin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, ortamı oluşturan her tanenin başlangıç noktasından bağımsız olarak neredeyse sabit bir yörünge üzerinde yol aldığı belirlenmiştir (Dikmen 2004).

Öğütücü bilya ve haznenin aşınması ürüne getirebileceği kirlilik açısından önem taşımaktadır. Bu tip değirmenler genellikle boya endüstrisinde (pigmentlerin dağıtılmasında), seramik endüstrisinde, kağıt endüstrisinde (CaCO_3 'ün öğütülmesi v.b) kullanılmaktadır. Tüm bu sistemelerde temel problem ise aşınmadan kaynaklanan kirliliklerdir. Genellikle bu kirliliğin önüne geçilmesi için düşük hızlarda öğütme işlemi gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle öğütme süreleri en azından 20 saat sürmektedir (Alam, 2009).

4.4.2.1. Öğütmede etkin olan kuvvetler

Atritör değirmenler, mikron ve mikronaltı inceliklerde öğütme yapabilme kapasitesine sahip cihazlardır. Bununla beraber, değirmenin neresinde ve hangi şekilde tanelerin kırılma işlemine maruz kaldığı açık değildir. Değirmen ile belli bir zaman aralığında yeterli boyut küçültmenin sağlanabilmesi iki koşula bağlıdır. Bunlar, değirmen içinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı (gerilme sayısı, SN) ve her çarpışmada açığa çıkan enerji miktarıdır (gerilme şiddeti,

SI)(Dikmen, 2004). Gerilmenin şiddeti bilyaların boyutu, yoğunluğu, miktarı, karıştırıcının hızı ve süspansiyon yoğunluğundan etkilendiği gibi bu parametrelerin etkileşimlerinden de etkilenmektedir. Oluşan gerilmenin şiddeti (SI) öğütücü ortamın tanelere çarptığı andaki kinetik enerjisi ile tanımlanmaktadır. Oluşan gerilmenin şiddeti öğütücü ortamın yarıçapının (d_{GM}) küpü ile öğütücü ortamın yoğunluğu (ρ_{GM}) ve karıştırıcı hızının (v_t) karesiyle doğru orantılıdır (Denklem 4.11).

$$SI \propto \frac{1}{2} m_{GM} v_0 \propto d_{GM}^3 \rho_{GM} v_t^2 \quad (4.11)$$

Burada, m_{GM} öğütücü bilyaların kütesini, v_0 çarpışma öncesi bilyaların hızıdır(Kwade, 2001). Değirmene beslenen tanelerin kırılabilmesi için tanenin iki bilya veya bilya ile değirmen duvarı arasında yakalanması ve bu çarpışmalarda açığa çıkan enerji yoğunluğunun taneleri kıracak kadar yüksek olması gerekmektedir. Her çarpışmada yakalanan tane sayısı göz önüne alındığında üç farklı durum söz konusudur. Birinci durumda, her seferinde tek tane yakalanır ve çarpışmada açığa çıkan tüm enerji bu tanenin kırılmasında harcanır. İkinci durumda, iki bilya arasında birden çok tane yer alır. Çarpışma sırasında açığa çıkan enerji taneleri boyutlarıyla doğru orantılı olacak şekilde etkilemektedir. İri tane yüksek enerjiyle kırılırken tane boyutu azaldıkça bu enerji giderek azalmaktadır. Son durumda ise taneler iki bilya arasında yatak oluştururlar. Bu durumun olabilmesi için tane boyutun çok ince olması gerekmektedir. Çarpışmaların stres yoğunlukları ile ilgili ilişkiler boyut küçültmenin değirmen içerisinde nerede ve nasıl oluştuğunun belirlenmesi ile ortaya çıkarılabilir. Bilya hareketlerinin izlenmesi sonucunda araştırmacılar üç farklı öğütme mekanizmasının üzerinde durmaktadırlar.

1. Karıştırıcı etrafında bulunan bilyalar değirmen duvarına doğru ivmelendirilirler ve bu sırada kinetik enerji kazanırlar. Bu enerji, tanelerin öğütülmesinde harcanmaktadır.
2. Öğütücü ortam santrifüj kuvvetin etkisi ile değirmen duvarında bir baskı oluşturmaktadır. Bu bölgede, bilyalar arasında yakalanan taneler oluşan basınç nedeni ile kırılmaktadırlar.

3. Değirmen içinde bilyalar farklı hızlarda hareket ederler. Yüksek hızda dönen bilyalar düşük hızda dönen bilyalar ile çarpıştıklarında bir kısım enerjilerini kaybederler ki bu enerji öğütmede kullanılmaktadır.

İyi bir öğütme yüksek yoğunluktaki öğütücü ortamın kullanılması ile gerçekleşir. Öğütücü ortamın öğütülecek malzemeden daha yoğun olması ile çamur içerisinde kabarcıkların oluşması da önlenebilir. Öğütücü ortamın boyutu beslenen malzeme boyutuna bağlı olarak seçilmelidir. Çok ince tane boyutunun istendiği öğütmelerde küçük öğütücü eleman kullanılmalıdır (Hassibi,1999; Szegvari, 1999).

Öğütme sırasında değirmen çeperi ve karıştırıcı kol şiddetli hareketten dolayı yüksek derecede aşındırıcı etkiye maruz kalır, bu nedenle değirmen iç cidarı ile karıştırıcı kolun dış yüzeyi kaplama malzemeleri ile kaplanır. Bunlar alümina, zirkon, silisyum karbür, silisyum nitrür, tungsten karbür, kauçuk veya poliüretan gibi malzemeler olabilir (Schilling, 2000; Szegvari, 1999; Kwade,2001).

4.4.2.2. Öğütmeye etki eden değişkenler

Atritör değirmenlerde öğütmeye etki eden değişkenler 2 grupta toplanmaktadır. Tasarım değişkenleri; karıştırıcı tipi, konumu ve sayısı, karıştırıcı şaft üzerinde bulunan disk veya çubuklar arasındaki uzaklık disk veya çubukların boyutları ve şaft üzerindeki konumları vb. gibi tasarım ile ilgili değişkenleri kapsarken (Tüzün 1994; Alam, 2009), işlem değişkenleri; karıştırma hızı, bilya yoğunluğu ve boyutu, çamur yoğunluğu veya viskozite gibi parametreleri içine alır. Tasarımda yapılan değişkenlikleri, değirmen içerisinde oluşan akış profillerini, böylece bilya hareketlerini optimize etmeye yararlar. İşlem değişkenlerinin ise öğütme performansını etkilediği belirtilmektedir. Literatürde atritör değirmenlerin performansını etkileyen bu değişkenlerin incelendiği pek çok çalışma bulunmaktadır (Choi, 2007; Kapur, 1996; Tüzün 1995; Jankovic, 2001; Mankosa, 1989; Mankosa, 1986; Persson, 1994). Gao ve ark. (1996) Öğütme gücünün değiştirilmesiyle enerji verimliliğinde meydana getirilen küçük bir değişimin tane boyutunu çok hızlı bir şekilde düşürebileceğini bulmuşlardır. Gao ve Forssberg (1995) çalışmalarında atritör değirmende çeşitli öğütme ilaveleri

kullanarak kimyasal dağıtıcıların öğütmede kullanılmasının öğütme enerji verimliliğinin belirlenmesinde önemli bir rolü olduğunu göstermiştir.

Mankosa (1989), diğer değişkenler sabit tutulduğu ve sadece öğütme hızının değiştirildiği deneysel çalışmalar sonucunda karıştırma hızının azalmasıyla ürünün partikül boyut dağılımının azalarak daha ince boyutta bunun sonucunda da ortalama partikül boyutunda azalma meydana geldiğini belirtmektedir. Bununla beraber, değirmenin çektiği güç farklı karıştırma hızları için doğrusal olarak artmaktadır. Sonuçta değirmenin birim hacminde harcanan özgül enerji miktarında bir artış olmaktadır. Bu da, istenen ürün tane boyutuna ulaşmak için gerekli öğütme süresinde belirgin bir azalmanın olmasını sağlamaktadır. Böylece değirmen kapasitesinde bir artış gerçekleşmektedir (Dikmen, 2004).

İnce tane boyutuna sahip ürün eldesi için küçük çaplı bilya kullanılmasının gerekliliği yapılan literatür çalışmalarında belirtilmektedir. Ancak bu yaklaşım besleme tane boyutu ile orantılı olarak belirli bir bilya boyutuna kadar devam etmektedir. Çok küçük çaplı bilya kullanılması durumunda değirmen içerisinde bulunan iri taneler bilyalar tarafından yakalanamamakta ve öğütme gerçekleşmemektedir. Birçok araştırmacı yaptığı çalışmalarda bilya boyutu ile tane boyutu arasındaki uygun değer 5-20 aralığında olduğunu belirtmektedirler (Mankosa, 1986; Zheng, 1996; Dikmen, 2004). Bununla beraber küçük bilya kullanımı ile açığa çıkan enerji miktarının azalması ile birlikte iri tanelerin kırılmasını engellemektedir (Mankosa, 1986). Tüzün (1994), çalışmasında büyük boyutlu bilya kullanılması durumunda düşük karıştırma hızının, küçük boyutlu bilya kullanılması durumunda ise yüksek karıştırma hızının öğütme üzerine daha etkili olduğunu belirtmektedir.

Değirmende harcanan enerjinin büyük bir bölümünün bilyaların hareket ettirilmesinde kullanıldığı düşünülürse, öğütme performansını etkilemeyecek şekilde düşük yoğunluğa sahip bilya kullanımı enerji tüketimini azaltacaktır. Bu amaçla farklı yoğunluktaki bilyaların öğütme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Düşük yoğunluklu bilyalar (steatit, cam, otojen malzeme vb.) özellikle düşük karıştırma hızı ve iri besleme kullanıldığında yüksek yoğunluklu bilyalara (çelik, demir vb.) oranla öğütmede daha verimsizdirler (Mankosa vd., 1989). Öğütülecek malzemenin tane boyut dağılımı ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak farklı tipte

ve boyutta öğütücü eleman tercih edilmektedir. Bunlar, çelik veya seramik bilya, kum, çakıl taşı veya otojen öğütme malzemesi olabilirken kullanılan ortamın boyutu 0,2 ile 8 mm arasında değişmektedir. Atritör değirmenin dezavantajı tozun bilyadan ayrılmasının zorluğudur (Dikmen, 2004; Richerson, 1992).

Atritör değirmenlerde süreç parametrelerinin incelendiği çalışmalarda bilya boyutunun beslenen malzeme çapına oranının 20:1 olması durumunda en etkili öğütmenin elde edileceği belirtilmektedir (Mankosa, 1986). Maksimum değirmen kapasitesi, değirmenin %40-45 oranında bilyayla doldurulmasıyla elde edilebileceği gibi (Austin, 1984). %50 ve biraz daha fazla olduğu durumlarda mevcuttur (Özdağ, 1992).

Değirmen bilya yüklemesi hazne içerisinde ne kadar bilya kullanılacağı, çarpışma sayısı, toz bilya oranı ve yüksek enerji tüketimi açısından bakıldığında önemli bir parametredir. Bilya doluluk oranının artması kırılma hızını artırmakta ancak yüksek enerjilerin boşa gitmesi ve bilya aşınmaları kaçınılmaz olmaktadır. Değirmen hacminin en fazla %85'i öğütücü ortam ve malzeme ile şarj edilmektedir. Değirmen hacminin %90'ın üzerinde bir yükeme yapılması halinde üretilen yeni partiküller için yeterli boşluk olamayacağından yatak aşınması, yüksek güç kaybı, düşük öğütme hızı meydana gelmektedir. Çok düşük miktarda öğütücü bilya ve malzemenin değirmene yüklenmesi sonucunda ise uzun süren öğütme zamanları, geniş partikül boyut dağılımı ve elde edilen ürün içerisinde beslenen partiküllerin bulunması olasıdır. Değirmene beslenen malzemenin kısa zamanda az miktarda enerji harcayarak istenilen boyuta inmesi beklenmektedir. Alam (2009) çalışmasında bilya yataklarının arasındaki boşlukların tamamının öğütülecek malzeme ile dolu olması gerektiğini belirtmektedir. Tüzün (1994) bilya şarjının nihai ürüne olan etkisini incelediği çalışmasında aynı enerji tüketiminin gerçekleştiği koşullarda bilya şarjının ürün boyutunu değiştirmediğini fakat değirmenin çektiği gücün doğrusal olarak arttığını belirtmektedir.

İnce öğütme işleminin gerçekleşmesinde öğütücü bilyaların şeklide önemli bir parametredir. Bilya seçiminde birincil parametre malzeme ile mümkün olabildiğince çok temas edebilecek alana sahip olmasıdır. Bilyalı değirmende öğütme kuvveti düşünüldüğünde öğütücü bilya ağırlığı önemli bir parametre iken

atritör değirmenlerde partiküllerin kırılmasında kayma kuvvetlerinin etkin olması nedeni ile öğütme elemanının yüzey alanı daha önemlidir (Perron, 1994).

Literatürde atritör değirmenlerde yapılan öğütme işlemlerinde sabit spesifik enerji uygulanması durumunda katı konsantrasyonun öğütme sonucuna etki etmediği belirtilmektedir. Bu durum partikül boyutunun (medyan tane boyut dağılımı) 2 mikrondan daha büyük olduğu koşullarda geçerlidir. Partiküllerin kaba olduğu boyut aralığında birbirine yaklaşan iki bilya her zaman sadece bir partikülü yakalar ve çarpışma sonucunda kırar. Bu nedenle süreç katı konsantrasyonundan bağımsızdır. Bununla beraber ince tane boyut aralığında bazı partiküller eş zamanlı olarak gerilmeye girerler. Gerilme bölgesindeki gerçek partikül sayısı, partikül konsantrasyonu, bilyaların birbirlerine yaklaşma hızları, inceliğe ve süspansiyonun viskozitesi gibi birkaç parametreye bağlıdır (Bernhardt ve ark., 1999). Bernhardt ve ark.(1999), 2 mikron altında ultra ince öğütmeye katı konsantrasyonunun etkisinin büyük olduğunu belirtmektedirler. Katı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kırılma olasılığının arttığını bununda öğütme prosesinin veriminin arttırdığını belirtmektedirler. Optimum katı konsantrasyonunun üzerine çıkılması ile öğütme için enerji gereksinimi daha da artmaktadır. Bunun nedeni ise yüksek viskozite nedeni ile çok miktarda partikülün gerilme bölgesi içerisinde olması, hızın ve bilyaların giderek gücünü yitirmesidir. Bu konuda yapılan farklı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Jankovic, 2001; Kapur, 1996). Bu olumsuzluğun giderilmesi için çeşitli öğütme yardımcıları kullanılmaktadır. Bu yardımcılar tanenin yüzeyine tutunarak yüzeyin zeta potansiyelini artırmakta ve görünür viskoziteyi düşürmektedir. Öğütme yardımcıları yüksek katı konsantrasyonuna sahip süspansiyonun akıcılığını artırarak yüksek kapasitede çalışmasına yardımcı olmaktadır (Kapur,1996; Bernhardt, 1999; Dikmen,2004; Mankosa, 1989).

Müller ve Polke (1997), sisteme verilen enerji ile birlikte partikül boyutuna artış olabileceğini buna neden olarak da aglomerasyon sonucu aglomeratların oluşması olduğunu belirtmektedir. Aglomeratlarda öğütme prosesinin güçleşmesine neden olmaktadır. Öğütme ile birlikte oluşan partiküller ortalama 1 mikrondan küçük ise değirmen içerisinde kırılma, aglomerasyon ve deaglomerasyon olaylar birlikte yer almaktadır. Değirmen içerisinde oluşan bu

dengeye partiküller arası etkileşimler etki ederler. Partikül boyutunun küçülmesi ile partiküller arasında birbirlerini çekme eğilimi daha baskın hale gelir. Partiküller kolloid ise bu çekim kuvvetleri aglomeratların oluşmasına neden olur böylece öğütme sürecine karşı rol oynar. Aglomerasyon sürecini engellemek için süspansiyondaki itme kuvvetlerinin geliştirilmesi ve partiküllerin kararlı hale getirilmesi gerekmektedir. Bu işlem ile birlikte daha küçük partikül boyutlarında ürün eldesi sağlanmaktadır (Sommer, 2006).

Tüzün (1995), çalışmasında faktöriyel tasarım kullanarak işlem değişkenlerinden öğütme kinetiği üzerine olan etkisini araştırmıştır. Öğütülebilirliğe önem derecesine göre bilya boyutunun, pin dönüş hızının ve bilya yoğunluğunun etki ettiğini belirtmektedir.

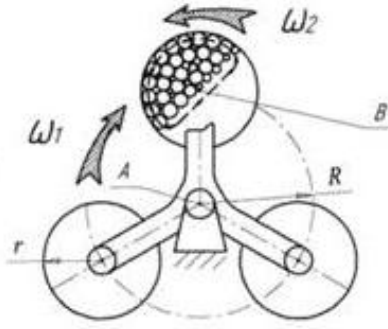
Stenger ve ark. (2005), öğütme parametreleri ve süspansiyon özelliklerinin ayarlanmasıyla alümina nanopartikül üretiminin atritör değirmenlerde mümkün olduğunu söylemektedir. Yaş öğütme esnasında boyut küçültme işlemi ile birlikte mekanokimyasal değişikliklerin meydana geldiğini belirtmektedir.

Son yıllarda seramik ve elektronik endüstrisinde kullanılan fonksiyonel malzeme teknolojisinin hızlı bir şekilde gelişmesiyle mikron altı mertebede ince öğütme işlemleri teknik açıdan önemli hale gelmiştir. İnce partikül ihtiyacı ile atritör değirmenlere verilen önem giderek artmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalar, mikron altı öğütme, nano öğütme, süreç parametrelerinin belirlenmesi ve optimizasyonu, süspansiyon özelliklerinin belirlenmesi gibi çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Kwade, 2004; Stenger, 2005; Kapur, 1996; Wang, 2000; Cho, 1996; Jankovic, 2001; Tüzün, 1995; Mankosa, 1989; Ma, 1998). Bununla beraber, ham BN'ün öğütülmesinde atritör değirmenlerin kullanılması konusunda literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışma ile birlikte hBN üretiminde atritör değirmenlerin kullanılabileceği gösterilmiş ve süreç parametreleri belirlenmiştir.

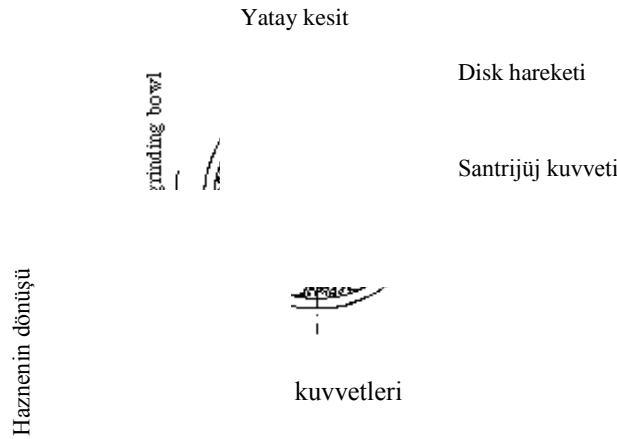
4.4.3. Planetary değirmenler

Planetary değirmenler, hareketlerini dönen bir disk üzerinde ve değirmen haznenin kendi eksenleri etrafında gerçekleştirirler. Şekil 4.15'de planetary

değirmen çalışma prensibi görülmektedir. Öğütücü hazne ω_2 hızı ile B ekseninde etrafında ve ω_1 hızında A ekseninde dönerek öğütme gerçekleşir. Santrifüj kuvveti malzeme üzerine birbirine ters olarak hareket eden disk ve hazne tarafından uygulanır. Böylece hazne içerisindeki öğütücü bilyalar dönüşün etkisiyle haznenin karşı duvarına çarparak öğütme etkisini oluşturur (Şekil 4.16) (Sheppard, 1999). Planetary değirmen ile klasik bilyalı değirmenlere göre daha kısa sürede çok ince boyutlu malzeme elde etmek mümkün olmaktadır. Atritör değirmenler yerine bu tip değirmenler kullanılmakta ancak atritör değirmenlere göre öğütme maliyeti daha yüksektir (Hacıhafızoğlu, 2009).



Şekil 4.15. Planetary değirmen çalışma prensibi



Şekil 4.16.

Planetary değirmenler analitik testler ve kalite kontrol uygulamalarında kullanıma uygun değirmenlerdir. Küresel öğütme elemanları, 10-50 mm arasındaki boyutlarda olup büyük bilyalar sert malzemeler ya da 100 mikron altı tane boyutunda öğütmeler için uygundur. Küçük bilyalar ise aşırı küçük öğütme

istenildiğinde kullanılmaktadır (Sheppard, 1999). Bu değirmenlerde partikül boyutunu azaltacak ana faktörler değirmen dönüş hızı, bilyaların boyutu, bilya toz oranı, öğütme süresi gibi bağımsız değişkenlerdir (Zhang, 2008). Nanotüp, nanorod, nanotel gibi tek boyutlu nanomalzemelerin üretiminde planatery değirmenlerin kullanılması ile yüksek miktarlarda ürünün düşük maliyette üretimi mümkün olmaktadır (Chen, 2006).

4.4.4. hBN'in öğütülmesi ile ilgili literatürde yapılan çalışmalar

Bu çalışmada, bor nitrür üretiminde önemli bir aşama olan başlangıç öğütme koşullarının belirlenmesi ve nihai ürüne olan etkileri incelenmiştir. Konu ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalar hBN'in öğütülmesine yönelik olup detayları aşağıda verilmiştir.

Bor nitrürün öğütülmesi konusunda yapılan çalışmalar 1986 yılında Hagio'nun yaptığı çalışmalar ile başlamaktadır. Hagio (1986) çalışmasında partikül boyutu 10 μm , yüzey alanı $5\text{m}^2/\text{g}$ ve plaka kalınlığı 100nm olarak karakterize edilmiş olan hBN tozunu WC hazne içerisinde kuru olarak öğütmüştür. Hagionun temel amacı yüzey alanının artırılarak h-BN tozlarının reaktivitesini artırmaktır. Bu amaç doğrultusunda 24 saatlik öğütme sonrasında en düşük tane boyutunun 2 μm , en yüksek yüzey alanını 54 m^2/g ve plaka kalınlıklarını 71 nm olarak ölçmüştür. Yapılan çalışma sonrasında öğütme sonrasında elde edilen tozun geometrisinin başlangıç tozunun saflığına bağlı olmadığı ve öğütme sonucunda plakaların kırıldığı, bu nedenle de yüzey alanında artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir.

Hagio ve ark., (1991) yüksek yüzey alanına sahip reaktif hBN tozunun yüksek yoğunluklu basınçsız sinterlenen malzemelerin geliştirilmesinde önemli olduğunu belirtmiş ve örneklerinde atritör değirmen kullanarak hBN'in havada ve azot ortamında öğütülmesini incelemiştir. Azot atmosferinde öğütülen hBN'in $70\text{m}^2/\text{g}$, hava atmosferinde öğütülen tozun $15\text{m}^2/\text{g}$ spesifik yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir

Clere ve Laboure (2003, 2005), başlangıçta $8\text{m}^2/\text{g}$ yüzey alanına yüksek hegzagonizasyon indeksine ($>0,4$) sahip ve yaklaşık plaka çapları 6 mikron olan

hBN tozu kullanmışlardır. Tabakaların birbirinden ayrılmasını sağlamak için yüksek g-kuvvetine sahip laboratuvar tipi cyclomill'de ¼ inch çapında çelik bilya kullanarak kuru ortamda 30 dakika 500 rpm'de öğütüldüklerinde yüzey alanı 102 m²/g, özel bir sıvı kullanarak yapılan öğütmeler sonucunda iki kez tekrarladıklarında yüzey alanı 33 ve 22,6 m²/g olarak ölçmüşlerdir. Vibro enerjili değirmende çelik bilyalarla, polar ve non polar dispersant kullanarak 4-48 saat öğütme yaptıklarında yüzey alanının 12,54 ile 104 m²/g arasında değiştiğini bulmuşlardır. Öğütücü eleman olarak çelik, zirkonya, alümina, silisyum nitür, silisyum karbür, bor karbür, kalsiyum oksit veya magnezyum oksit bilyalar, yağ öğütme sıvısının su, alkoller, aseton veya süperkritik CO₂, sıvı miktarının ise %70-90; dispersant ilavesi ve öğütme zamanı 8 saatten 48 saat aralığında değişebileceği, tüm bunların öğütme sonucunu etkilediği ifade edilmektedir.

Shaffer ve Hill (1999, 2000), geleneksel öğütme ile partikül boyutu %99,9 oranında, ~325 mesh altına indirilmiş ortalama partikül boyutu 10 µm civarında, yüzey alanı 5-6,39 m²/g olan yüksek saflıkta çok ince hBN tozu oluşacağını, bilyalı değirmen kullanarak daha geniş partikül boyut dağılımına sahip, yüzey alanı 2,51-5,26 m²/g arasında değişen yüksek saflıkta hBN tozu üretebildiği belirtmektedirler.

Wang ve ark.(2004), çelik bilyalı planetary tipi değirmende özel atmosferde öğütme işlemi yapılarak L_a ve L_c (kristal boyutu) değerlerini hesaplamışlardır.

Huang ve ark (2000), iyi kristallenmiş iri taneli ticari h-BN tozunu tungsten karbür planetary tipi bilyalı değirmende öğüterek amorf BN elde edileceğini göstermişlerdir.

Töre ve Ay (2006-b) çalışmasında, halkalı değirmende kuru öğütme işlemi sonucu Malvern Mastersizer tane boyut analizi cihazında yapılan ölçümlerde ortalama tane boyutunun 6 µm olduğu, özgül yüzey alanının 4-6 m²/g arasında değiştiği yapının hegzagonal olduğu bulunmuştur.

Du ver ark (1996), çalışmalarında tane boyutu 10 mikronun altında olan ticari BN'ün planetary değirmende öğütülerek nanokristalin hBN haline getirmişlerdir. Deneysel çalışmalarında paslanmaz çelik hazne ve bilya kullanmışlar, bilya toz oranını 16:1 olarak seçmişlerdir. Öğütme ortamı Ar olarak belirlenmiş ve 12- 25 saatlik farklı öğütme sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Numuneler sırasıyla HCl ve etil alkol çözeltisi ile yıkanmıştır. Deneysel çalışmanın sonuçları, 12 saatlik öğütme ile yapıda amorfizasyonun meydana geldiği ve değirmen aşınmasından kaynaklanan Fe pikine rastlandığı belirtilmiştir. Öğütme süresinin başlangıç evresinde (4-5 saatlik süre) ile birlikte tane boyutunda hızlı bir azalma meydana geldiği belirtilmiş ve tane boyutu Stocks metoduna göre 9nm olarak hesaplanmıştır. 5-10 saatlik öğütme sürelerinde ölçülen tane boyutunun 13 nm olduğu ve öğütülebilirlik sınırına erişildiği belirtilmiştir. Du, hBN'in plakalar arasındaki bağ enerjilerinin 16,7 kJ/mol olduğunu belirterek öğütmenin başlangıç evresinde tane boyutunun hızla düşmesini tabakalar arasındaki bağların kopmasına bağlamaktadır. Du ayrıca BN plakalarının kırılmasının oldukça güç olduğunu belirtmiştir.

Bilyalı öğütme işlemi ile hBN'in faz dönüşümü mümkün olmaktadır. Gasgnier ve ark. (2000), düşük enerjili bilyalı değirmenin saf BN'ün faz dönüşümüne olan etkisini incelemiştir. Özellikle BN üzerine uygulanan mekanik gerilmeler basma kuvvetleri BN'ün kristalin derecesini artırdığı ve henüz açık bir şekilde açıklanamayan yeni kristalin oluşumların (eBN) meydana geldiği çalışmaların varlığından bahsetmiştir. Deneysel çalışmasında, öğütme işlemi ile birlikte öğütme tane boyutunda azalma meydana gelirken, öğütme süresinin 60 saat ve daha fazla olması durumunda hBN yapının kristalliğinin kötüleştiğini, difraksiyon şiddetlerinin önemli bir şekilde azaldığını, bazı numunelerde ise yapının tamamen amorf hale geldiğini ifade etmektedir.

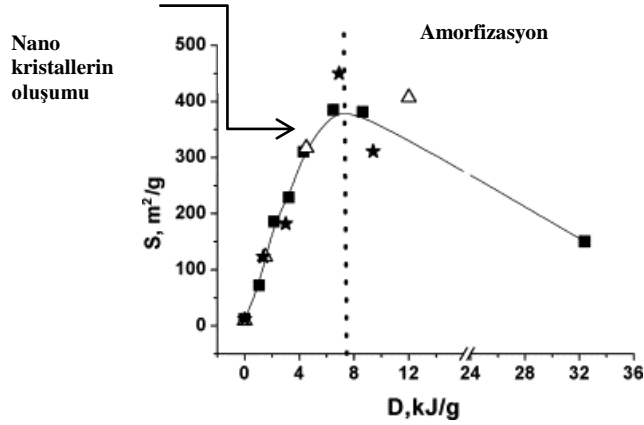
Lin ve ark. (2010), yüksek kristaliniteye sahip hBN tozlarını bilyalı değirmende öğüterek plakalarda hataların oluşturulmasını sağlayarak plaka yüzeylerine fonksiyonel grupların bağlanmasını incelemişleridir. Öğütme işlemi zirkonya bilya kullanılarak 10, 30 ve 60 dakikalık öğütme sürelerinde yüksek enerjili çalkalamalı değirmenlerde yapılmıştır. 10 dakikalık öğütme sonrasında hBN tanelerinin başlangıç boyutuna göre büyük azalmaların meydana geldiği, 60 dak sonrasında ortalama tane boyutun daha da düştüğü birkaç yüz nm boyutlarına indiği ifade edilmektedir.

Ghosh ve ark. (2008), hBN'in yüksek enerjili titreşimli bilyalı değirmende 2 ile 200 saatlik farklı sürelerde öğütmüş ve farklı model yaklaşımlara sahip Sherrer analizi, integral breath metodu, Williamson-Hall tekniği ve modifiye Ritvelt

tekniklerini kullanarak kristal boyut, latis gerilmesi, paketleme hataları ve dislokasyon yoğunluğu gibi mikroyapısal parametreleri incelemişlerdir. Bu çalışmada, 5 saatlik öğütme süresi ile kristal boyutunda azalma, 19 saatten daha yüksek öğütme sürelerinde latis gerilmelerinin meydana geldiği belirtilmektedir. 19 saatten daha fazla süren öğütme işlemi sonrasında mikroyapının nanokristalin ve amorf bor nitrür karışımı haline geldiği, öğütmeden kaynaklanan hataların toplamı ile yapının kristalden amorf hale dönüştüğünü göstermişlerdir. Hataların analizi yapılırken 3 saate kadar gerçekleştirilen öğütme denemeleri esas alınmış zira 3 saatten daha fazla öğütme sürelerinde (101), (102), (103) piklerinin kaybolduğu belirtilmiştir.

Streletskii ve ark. (2009) yaptığı çalışmada başlangıçta 70-80 nm kalınlığa sahip monokristal tabakalardan oluşan hBN'in mekanik aktivasyonunu incelemiş ve nanorod yapıların varlığını tespit etmiştir. Şekil 4.17'de BET analizi ile ölçülen yüzey alanı değerlerine karşılık mekanik öğütme için harcanan enerji grafiği yer almaktadır. Mekanik öğütme sırasında öğütmenin başlangıç aşamasında verilen enerji ile birlikte yüzey alanının arttığı maksimum 400g/m^2 'ye ulaştığı görülmektedir. Enerjinin verilmesi ile birlikte yüzey alanı hızlı bir şekilde düşüş sergilemektedir. Yapı kristalin halden amorf hale geçmektedir. Mekanik aktivasyon sonrasında FT-IR analizinde B_2O_3 piklerine rastlanmış. Muhtemelen aktifleşmiş BN'ün depolama sırasında atmosferden kaynaklanan su buharı tarafından hidrolizi sonucunda B_2O_3 oluşumu meydana geldiği belirtilmiştir. Aynı çalışmada kimyasal olarak inert olan ve $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar oksidasyon direncine sahip olan BN'ün mekanik öğütülme sonrasında verilen enerjiye bağlı olarak oda sıcaklığında aşağıdaki reaksiyona göre su ile reaksiyona girdiği belirtilmektedir.





Şekil 4.17. Değirmende verilen enerjiye karşılık ölçülen yüzey alanı (Streletskii, 2009)

Al-Jawhari (2011) hBN'in kristalinite derecesini "grafitasyon indeksi" (G.I.) ile tanımlarken Brozek (2003) "hegzagonizasyon katsayısı" olarak tanımlamaktadır. Sırasıyla (4.11) ve (4.12) denklemleri ile ifade edilmektedir.

Bu tanımlara göre düşük G.I. ve J değeri, üç boyutlu düzenli dizilime sahip yapının varlığını ifade etmektedir.

$$G. I. = \frac{Area[(100)+(101)]}{Area[(102)]} \quad (4.11)$$

$$J = (I_{100} + I_{101})/I_{102} \quad (4.12)$$

Hubacek ve ark. (1996), tabakalı yapıdaki bor nitürün paketleme hatalarını incelemiş, fiziksel parametreler, difraksiyon paternleri ve mikroskopik gözlemler arasındaki ilişkiyi matematiksel olarak analiz etmişlerdir. Denklem (4.12)'nin tersi ifade kullanılarak yapılan hesaplama ile tBN'ün hegzagonizasyon indeksini; $J_{tBN}=0.00$ ve hBN'in hegzagonizasyon indeksini; $J_{hBN}=0.61$ olarak hesaplamıştır.

Knieke ve Peukert (2008) çalışmalarında atritör değirmende yaş öğütme yapmış ve grafit partiküllerinde yapısal değişimleri araştırmıştır. Değirmenin kayma etkisi ile grafit tabakalarında delaminasyon meydana gelmiş. Bu yöntemle, düşük bilya boyutu kullanılarak 10nm'den daha küçük kalınlığa ve 1 mikron çapa sahip grafit tabakaları oluşturmanın mümkün olduğu ifade edilmiştir.

Hegzagonal grafit ABABAB... paketlenme yapısına sahiptir ve bağlanma kuvvetleri tabakalar içerisindeki bağlanmaya göre grafit tabakaları arasında daha

zayıftır. Bu nedenle grafit bazal düzlemde tabakalar kolayca birbirinden ayrılabilir. Ve partikül boyutu kolayca mekanik öğütme ile indirilebilir(Li, 2007). Grafitin bilyalı değirmenlerde öğütülmesi ile mikro yapısında meydana gelen paketleme hataları (Huang, 1999;Yang, 1996; Salver-Disma, 1999), tabakalar arası mesafenin artması (Welhama, 2003), gibi yapısal değişiklikler deneysel çalışmalara konu olmuştur. Öğütme sonrasında hBN yapıda (Du, 1996) ve h-grafit yapıda (Huang, 1999) meydana gelen yapısal değişimlerin raporlandığı deneysel çalışmalar mevcuttur.

hBN kullanım yerlerine göre kendisinden farklı tane boyutta olması beklenmektedir. Ekstrüzyonla şekillendirilen polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılacaksa, ekstrüzyon hızını önemli ölçüde arttıran hBN tozunun düzenli hekzagonal latise, yüksek aspekt oranına, yüksek yüzey alanına sahip ve ortalama tane boyutunun 1-10 μm arasında olması gerekmektedir (Ghosh,2008; Sentmanant, 2004). Kesme, taşlama ya da parlatma sistemlerinde kullanılan sıvı bileşimler için yüksek performans yağlama yağlarında kullanılan hBN, dayanıklılığı ve verimi artırmaktadır. Tane boyutu 20 μm 'dan fazla olmayan hBN'nin akışkan yağ, polieter keton toz ile karıştırılmasıyla birlikte mükemmel ısı iletkenlik ve yağlayıcılık elde edildiği belirtilmektedir (Watari, 1999).

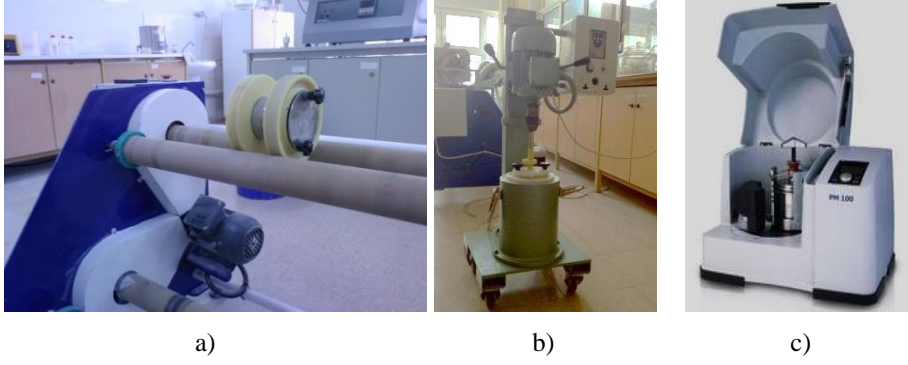
5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan ham bor nitrür tozu BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik Ltd. Şti.'den temin edilmiştir. Öğütme denemelerinde öğütücü ortam olarak, saf su ve teknik saflıkta izopropil alkol, liç işlemlerinde %37'lik analitik saflıkta HCl kullanılmıştır. Teknik izopropil alkol ve HCl, Detsan Kimya San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir. Numunelerin kristalizasyonu, OKSAN A.Ş.'den tedarik edilen %99,999 saflıktaki Ar gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2. Kullanılan cihazlar

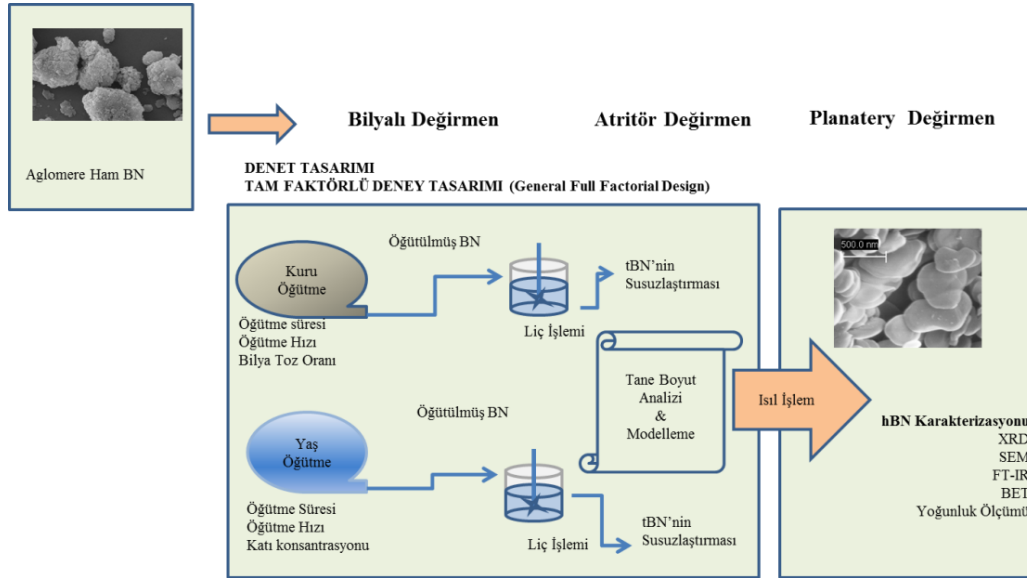
Deneylerde, Teknik-İş Torna Freze Atölyesine yaptırılan 750ml kapasiteli, atritör değirmen, Onur Makine'ye yaptırılan zaman ve devir kontrollü bilyalı değirmen ve Retch Marka 100PM model planatery değirmen kullanılmıştır (Şekil 5.1). Öğütme denemeleri 3mm, 5mm, 10mm, 20mm ve 30mm boyutlarında paslanmaz çelik bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saflaştırma işleminde, vakum pompası ve Denver tipi vakum filtre cihazı, karıştırıcı, çeker ocak ve çözümlendirme sonrası numunelerin kurutulmasında Ecocell 325 marka etüv kullanılmıştır. Numunelerin tane boyut ölçümleri, Malvern Mastersizer 2000 tane boyut ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Viskozite ölçümleri Bohlin Gemini marka Rotanetic Drive 2 model reometre cihazı ile yapılmıştır. Numunelerin ısı işlemleri Protherm marka alümina tüp fırında yapılmıştır. Minerolojik analizler Rigaku Rint 2200 x-ışınları difraktometresi (XRD) ve görüntü analizlerinde ZEISS SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskobundan (SEM) yararlanılmıştır. Nihai ürünün yüzey alanı ölçümlerinde Quantochrome Autosorb 1 yüzey alanı ölçüm cihazı ve yoğunluk ölçümlerinde Quantochrome marka micropycnometre helyum piknometresi kullanılmıştır. Tozların yüzey yüklerinin belirlenmesine Malvern Zetasizer Nanozsizer 3600 kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan değirmenler a) Bilyalı değirmen, b) Atritör değirmen c) Planetary değirmen

5.3. Numunelerin Hazırlanması

Bu çalışmada ham BN'ün farklı değirmenlerde öğütme parametrelerinin belirlenmesi ve nihai ürün olan hegzagonal bor nitrüre olan etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda tüm numanelere uygulanan deneysel çalışmalar Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil.5.2. Deneysel çalışma planı

5.3.1. Ham BN üretimi

Bu çalışmada kullanılan BN, bor oksidin çeşitli katkı malzemeleri ile birlikte nitrülenmesi ile üretilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında başlangıç hammaddesinden kaynaklanabilecek değişkenliklerin en aza indirilmesi için tüm deneysel çalışma süresince kullanılacak olan BN üretimi yapılarak homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Üretilen BN, içeriğindeki kısmi kristalleşmiş BN (tBN) ve çeşitli katkı malzemelerinin varlığı nedeniyle “ham BN” olarak tanımlanmıştır. Üretilen ham bor nitrür agrega şeklinde olup ön işlem olarak kırıcıdan geçirilmiştir. Kırıcıdan geçirilen BN, 300 mikronluk eleklerden elenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan ham BN’ün başlangıç tane boyutu 300µm ile 2mm aralığındadır.

5.3.2. Öğütme işlemi

Ham BN üretimi esnasında kullanılan çeşitli dolgu malzemelerinin sistemden uzaklaştırılması gerekmektedir. Uzaklaştırma işleminin ön aşaması serbestleştirme işlemidir. Serbestleştirme işlemi öğütme ile yapılmaktadır. Deneysel çalışmalarda 3 farklı öğütme sistemi (bilyalı, atritör ve planatery değirmenler) kullanılmıştır. Deneyler MINITAB istatistiksel paket programı kullanılarak tam faktörlü deney tasarımı (Full Factorial Design) ile tasarlanmıştır. Her bir değirmen için farklı öğütücü ortamlarda, öğütme süresi, öğütme hızı, bilya toz oranı ve katı madde miktarı değişken faktörler olarak belirlenmiştir. Değirmen tipine göre deneyler kuru ve yaş olarak yapılmıştır.

5.3.3. Kimyasal çözümlendirme (liç İşlemi)

Öğütülen ham BN’ler oda sıcaklığında belirlenen sabit pH değerinde HCl içeren çözelti içerisinde 30 dakika süre ile aynı katı miktarı ile çözeltiye alınmıştır. Çözelti filtre edilmiş ardından kek halindeki ürün 80 °C’de etüvde kurutulmuş ve elde edilen ürünün tamamen BN’ün kısmi düzenli yapıdaki

turbostratik formu olup olmadığının belirlenmesi için XRD analizleri yapılmıştır. Tane boyut analizleri yapılmış ve sonuçlar, istatistiksel analiz yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir.

5.3.4. Isıl işlem

Liç işlemi sonrasında elde edilen tBN yapının tamamen kristalizasyonunun gerçekleşmesi için 1550 °C'de Ar atmosferinde ısıl işleme tabi tutularak üç-boyutlu düzenli yapıdaki hBN elde edilmiştir. Numunelerin x ışınları paterni çekilmiş, tane boyut analizi, yoğunluk, yüzey alanları ölçülmüş ve mikro yapı analizleri ile karakterize edilmiştir.

5.4. Deney tasarımı

Deneyisel çalışmalarda izlenecek yol MİNİTAB 16.0 istatistiksel paket programı kullanılarak belirlenmiştir. Tam faktörlü deney tasarımı, tasarımdan kaynaklanan değişkenliğin ortadan kaldırılması amacıyla tüm değirmenler için farklı uygulanmıştır. Verilerin irdelenmesinde bütüne yakın bir tane boyutu temsil etmesi nedeni ile yanıt (çıkıtı) olarak D90 değerleri ve kodlanmış veriler kullanılmıştır. Çizelge 5.1'de tüm değirmenler için incelenen faktörler ve kodları verilmiştir. Isıl işlem gören numuneler aynı sistematığe göre (-I) ile kodlanmıştır.

Çizelge 5.1. Deneyisel çalışmalarda kullanılan değirmen tipine göre incelenen faktörler ve kodları

Değirmen tipi	Kuru Öğütme		Yaş Öğütme		
	Kod	Faktörler	Kod		Faktörler
			Alkol	Su	
Bilyalı Değirmen	BK	Öğütme süresi Öğütme hızı bilya/toz oranı	BA	BS	Öğütme süresi Öğütme hızı Katı madde miktarı
Atritör Değirmen	-	-	A	A	Öğütme süresi Değirmen dönüş hızı Katı madde miktarı Ortam
Planatery Değirmen	PK	Öğütme süresi Bilya/toz Oranı Değirmen dönüş hızı	-	PS	Öğütme süresi Değirmen dönüş hızı Katı madde miktarı Bilya toz oranı

5.4.1. Bilyalı değirmen

5.4.1.1. Kuru Öğütme

Deneyler, 5 farklı bilya tipi ile bilya ağırlığı sabit tutulmak üzere, 2^3 tam faktörlü deney tasarımı, 3 bağımsız değişken (öğütme süresi, öğütme hızı, bilya toz oranı) için 2 farklı seviyede 2 tekrarlı olarak tasarlanmıştır. Çizelge 5.2’de incelenen bağımsız değişkenler (faktörler) ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 5.2 Bilyalı değirmen kuru öğütme deneyleri bağımsız değişkenler, kodlar ve seviyeleri

Sembol	Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Faktör Seviyeleri	
x_1	Öğütme süresi (dak)	1	2
x_2	Öğütme hızı (rpm)	1	2
x_3	Bilya Toz Oranı	1	2

5.4.1.2. Yaş öğütme

Yaş öğütme denemelerinde 5 farklı bilya tipi kullanılmış ve ağırlığı sabit tutulmuştur. Ortam olarak su ve izopropil alkol kullanılmıştır. Ortamın yoğunluk farkından dolayı 2 farklı tasarım yapılmıştır. Deneyler, 2^3 tam faktörlü deney tasarımı, 3 bağımsız değişken (öğütme süresi, öğütme hızı, katı madde miktarı) için 2 farklı seviyede 2 tekrarlı olarak tasarlanmıştır. Çizelge 5.3’de kodlar, incelenen faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 5.3 Bilyalı değirmen yaş öğütme deneyleri bağımsız değişkenler, kodlar ve seviyeleri

Sembol		Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Faktör Seviyeleri	
Su	Alkol			
y_1	z_1	Öğütme süresi (dak)	1	2
y_2	z_2	Öğütme hızı	1	2
y_3	z_3	Katı madde miktarı	1	2

5.4.2. Atritör Değirmen

Öğütme denemeleri 3mm ve 5mm boyutlarında paslanmaz çelik bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Atritör değirmende öğütme işlemleri yalnızca yaş ortamda yapılmıştır. $3^3 2^1$ tam faktörlü deney tasarımı, 4 bağımsız değişken (öğütme süresi, öğütme hızı, katı madde miktarı ve öğütücü ortam) için farklı seviyelerde ve 2 tekrarlı olarak yapılmıştır. Çizelge 5.4’de öğütme denemelerine ait kodlar, incelenen faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 5.4. Atritör değirmende öğütme için faktöriyel deney tasarımında kullanılan faktörler ve seviyeleri

Sembol	Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Faktör Seviyeleri		
x_1	Öğütme süresi (dak.)	1	2	3
x_2	Öğütme hızı (rpm)	1	2	3
x_3	Katı madde miktarı(%)	1	2	3
x_4	Ortam	1	2	

5.4.3. Planatery değirmen

5.4.3.1. Kuru öğütme

Kuru öğütme için, 2^3 tam faktörlü deney tasarımı, 3 bağımsız değişken (öğütme süresi, öğütme hızı, bilya toz oranı) için 2 farklı seviyede 2 tekrarlı olarak yapılmıştır. Öğütme denemeleri 3mm, 5mm, 10mm, 20mm boyutlarında paslanmaz çelik bilyalar kullanılmış ve ağırlıkları sabit tutulmuştur. Çizelge 5.5’de numunelere ait kodlar incelenen faktörler ve seviyeleri verilmiştir.

Çizelge 5.5. Planatery değirmen kuru ortamda öğütme için faktöriyel deney tasarımında kullanılan faktörler, kodları ve seviyeleri

Sembol	Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Faktör Seviyeleri	
x_1	Öğütme süresi (dak)	1	2
x_2	Öğütme hızı (rpm)	1	2
x_3	Bilya Toz Oranı	1	2

5.4.3.2. Yaş Öğütme

Yaş öğütme denemelerinde 5 farklı bilya tipi kullanılmış ve ağırlığı sabit tutulmuştur. Öğütücü ortam olarak saf su kullanılmıştır. Deneyle, 2^4 tam faktörlü deney tasarımı, 4 bağımsız değişken (öğütme süresi, öğütme hızı, katı madde miktarı, bilya toz oranı) için 2 farklı seviyede 2 tekrarlı olarak tasarlanmıştır. Çizelge 5.6'da icelenen faktörler kodları ve seviyeleri yer almaktadır.

Çizelge 5.6. Planetary değirmen yaş ortamda öğütme için faktöriyel deney tasarımında kullanılan faktörler, kodları ve seviyeleri

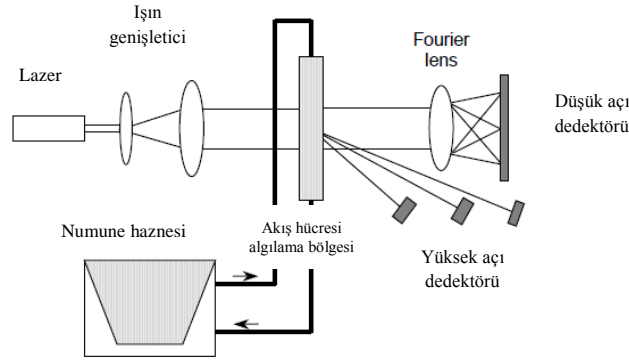
Sembol	Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış Faktör Seviyeleri	
z_1	Öğütme süresi (dak)	1	2
z_2	Öğütme hızı	1	2
z_3	Katı madde miktarı	1	2
z_4	Bilya toz oranı	1	2

5.5. Numunelerin karakterizasyonu

5.5.1. Tane boyut ve dağılımı ölçümleri

Numunelerin tane boyut ve dağılımları Malvern Mastersizer 2000 Hydro G marka tane boyut ölçüm cihazında lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülmüştür. Lazer difraksiyon yönteminde, optik sistemden geçen süspansiyon içerisinde askıda bulunan partiküllerden yansıyan ışığın açısı ölçülmektedir (Şekil 5.3). Lazer difraksiyon yönteminde sabit bir ışın kaynağı için sıcaklık karşısında değişkenlik göstermeyen He ve Ne gaz lazerleri kullanılmaktadır. Yansıyan ışığın açısı partikül tane boyutu ile ters orantılı değişmektedir. İnce partiküller büyük açılarla yansırken kaba partiküller ışığı küçük açılarda yansıtır. Dedektör tarafından alınan sinyallerin şiddeti partikül yüzeyinden saçınım, kırınım ve emilim olmak üzere üç yolla belirlenir. Bu yöntemde iki farklı temel optik modelle analiz gerçekleştirilmektedir. Mie teorisi, küresel ve küresele yakın boyutlardan saçılımı açıklamaktadır. Teori, küresel olmayan partikülleri hacime bağlı olarak şekillerini küresele eşitlemektedir. Doğru tane boyut ölçümü,

malzemenin ve dağıtıcı ortamın kırınım indekslerinin bilinmesiyle mümkün olmaktadır. Yaklaşık olarak 100 nm ye kadar partiküllerin boyutları ölçülebilmektedir. Fraunhofer yaklaşımı ise ışığın dalda boyundan daha geniş partiküller için uygulanmaktadır. Mie teorisi partikülün boyutunu hacimden yola çıkarak, Fraunhofer teorisi ise alandan yola çıkarak belirlemektedir(Hackley, 2004). Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut ve dağılımı ölçülen çamurların D10, D50 ve D90 değerleri belirlenmiştir. Burada, D10; partiküllerin hacimce % 10'unun küçük olduğu boyut değerini, D50; partiküllerin hacimce % 50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve D90; çamur içerisindeki partiküllerin % 90'ının küçük olduğu boyut değeri temsil etmektedir.



Şekil 5.3. Lazer difraksiyon yöntemiyle tane boyut analizi sematik gösterimi

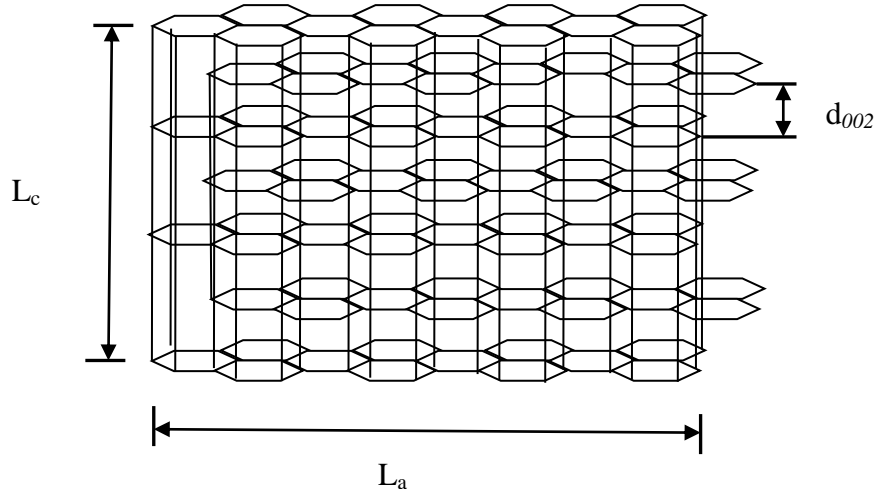
5.5.2. Minerolojik faz analizi ve kristal boyut tayini

Tozların faz analizlerinde x-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıdır. X ışınları difraksiyonu kullanılarak fazların belirlenmesi, difraksiyon piklerinin pozisyonlarına ve bu piklerin şiddetlerine dayanarak yapılmaktadır. Numunede bulunan kristal fazlar x-ışınını Bragg kanununa göre kırarlar. Bragg kanununa göre kırınım açılarının belirlenmesi ile kristal fazlar tanımlanır (Denklem 5.1)

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.1)$$

Burada; n ; katsayı, λ ; x-ışınları dalga boyu, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe, θ ; difraksiyon açısıdır. Deneysel çalışmalarda faz analizleri ve numunelerin kristalit boyutlarının tayini için, dalga boyu 0,154178 nm olan CuK_α radyasyonlu Rikagu Rint 2000 x-ışını difraktometresi kullanılmıştır. Ölçümler, 2θ , 10° 'den 60° 'ye 40kV ve 30mA'de $1^\circ/\text{dak}$ çekim hızı ile yapılmıştır.

Yapısal olarak hBN ile benzerlik gösteren grafitin kristalit boyutu da L_c (-c yönü boyunca paketleme) ve L_a (-a yönü boyunca) ile tanımlanmaktadır (Şekil 5.4). Grafit ve türevlerinin incelendiği çok sayıda çalışmada L_a ve L_c değerlerinin x ışınları difraktogramı kullanılarak hesaplandığı görülmektedir (Dasgupta, 2003; Li, 2007; Ungar, 2005; Inagaki, 1962). Bununla beraber Ghosh, (2006), Streletskii (2009), Nemanich (1981) ve Tagawa (1962)'ya ait hBN'in incelendiği çalışmalarda da yine L_a ve L_c değerleri kullanıldığı görülmektedir.



Şekil 5.4. hBN'in a ve c yönündeki kristalit boyutunun şematik olarak gösterimi

Koshida (1991), çalışmasında bor nitrür için kristalit boyutunun L_c ve L_a değerleri ile tanımlandığını ancak L_c değerinin L_a ya göre daha hassas bir şekilde ölçülebileceğini ifade etmektedir. Bunun nedeni ise x ışınları difraktogramında (002) yönündeki pik şiddetinin diğer piklere göre çok daha yüksek olmasıdır.

Nemanich ve ark. (1981) çalışmalarında ticari hBN tozu ile deneysel çalışmalarında ürettiği tBN ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem ile üretilen hBN tozlarının kristalit boyutlarını Sherrer eşitliği kullanarak hesaplamıştır. Ticari hBN

ve tBN tozlarının La/Lc oranlarını sırasıyla 1,65 ve 2,93 olarak hesaplamış ve çalışmasında farklı ısı işlem koşulları ile üretilen hBN tozunun La/Lc oranlarının birbirine yakın çıktığını belirtmiştir.

Bu çalışmada x ışınları difraktogramı kullanılarak ham BN'ün öğütülmesi sonucunda elde edilen hBN'in faz analizi, kristalit boyutları, hekzagonizasyon katsayıları hesaplanmıştır. Kristalit boyutlarının hesaplanmasında MAUD programı kullanılmıştır.

5.5.3. Mikro yapının incelenmesi

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü, yüksek voltaj etkisi ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine bir demet halinde odaklanması ile elektron demetinin numune yüzeyini tarayarak elektron ve numune arasında oluşan girişimlerin sonucunda meydana gelen etkilerin detektörler tarafından toplanması ve sinyal güçlendiriciden geçtikten sonra katot ışını tüpü ekranına aktarılmasıyla elde edilir.

SEM'de toz numunelerin incelenmesi için numuneler izopropil alkol içerisinde dağıtılmış ve 1 dakika ultrasonik uygulanmıştır. Hazırlanan süspansiyon damlalık yardımıyla numune tutucuya yerleştirilen lam üzerine uygulanmıştır. Etüvde kurutulmuş numuneler elektronların yüzeye şarj olmasını engellemek için Agar Sputter Coater marka kaplama cihazı kullanılarak Au-Pd ile 30 saniye kaplanmıştır. Numunelerin görüntü analizleri ZEIS SUPRA VP50 marka model taramalı elektron mikroskopunda gerçekleştirilmiştir.

5.5.4. Yüzey alanı ölçümleri

Numunelerin spesifik yüzey alanları Lecoq (1999) tarafından türetilen Denklem 5.1 ile (m^2/g) olarak hesaplanmıştır. Burada ρ , tüm numuneler için yoğunluk (g/cm^3), $d(3,2)$, ağırlıklı ortalama çap yüzey alanıdır (the surface area weighted mean diameter). Bu değer lazer difraksiyon sistemindeki yazılımı tarafından hesaplanmaktadır. Bazı numunelerin yüzey alanları ise Quantachrome - Autosorb-1- Surface Area, Chemisorption marka yüzey alanı ölçüm (BET) cihazı

kullanarak ölçülmüştür. Sonuçlar azot ve helyum gazları kullanılarak, 11 noktalı yüzey alanı analizi yapılarak elde edilmiştir.

$$SSA= 6/\rho d(3,2) \quad (5.1)$$

5.5.5. Yoğunluk ölçümleri

Numunelerin yoğunluk ölçümleri He piknometresi kullanılarak yapılmıştır. Archimedes'in akışkan taşması prensibi ve Boyle kanunu'nu kullanarak kütlesi bilinen malzemenin hacmini böylece de yoğunluğu bulmayı sağlar. Maksimum doğrulukta yoğunluk ölçümü için kullanılan gazın tüm gözeneklere girebilen inert bir gaz olmalıdır. Bu nedenle ölçümler atomik boyutu 0,25nm çapındaki girinti ve gözeneklere yakın olan He gazı tercih edilmektedir.

5.5.6. Zeta potansiyel ölçümleri

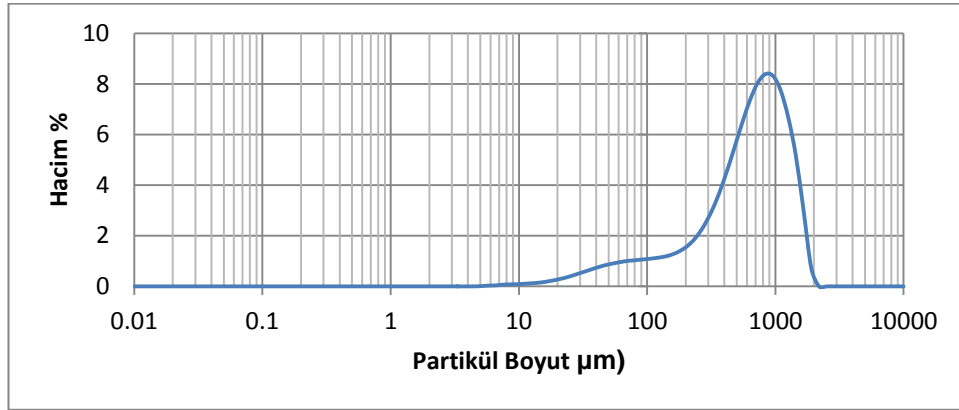
Zeta Potansiyeli, bir sıvı çözelti içerisinde bulunan katı parçacıkların ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Birimi milivolt (mV) veya voltur. Zeta potansiyeli, artı veya eksi olması parçacığın yüzeyinin elektriksel yükünü gösterir. Zeta potansiyeli, çözeltinin pH'sına, ortamda bulunan organik veya inorganik iyonlara (elektrolitlere) ve bu iyonların konsantrasyonuna ve ayrıca ortamın (çözeltinin) cinsine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Sıfır yük noktası parçacıkların yüzeyi üzerindeki toplam net yükünün sıfır olduğu pH değerini ifade eder. Katı parçacıkların sıfır yük noktası çözelti içerisinde pH'ya göre yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucu elde edilir. Bu değere izoelektrik nokta (i.e.p.) dendiği gibi bu ifade katının kayma düzlemi üzerindeki eksi ve artı yüklerin toplamı olan net yükün sıfır olduğu pH değerini göstermektedir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan ham BN ve nihai ürün hBN'ün yüzey yüklerinin belirlenmesi ve farklı dağıtıcılar içerisindeki süspansiyon özelliklerinin belirlenmesi için zeta potansiyelleri Malvern marka Zeta-NanoSizer cihazı ile incelenmiştir. Numunelerin pH ayarlamaları nitrik asit kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

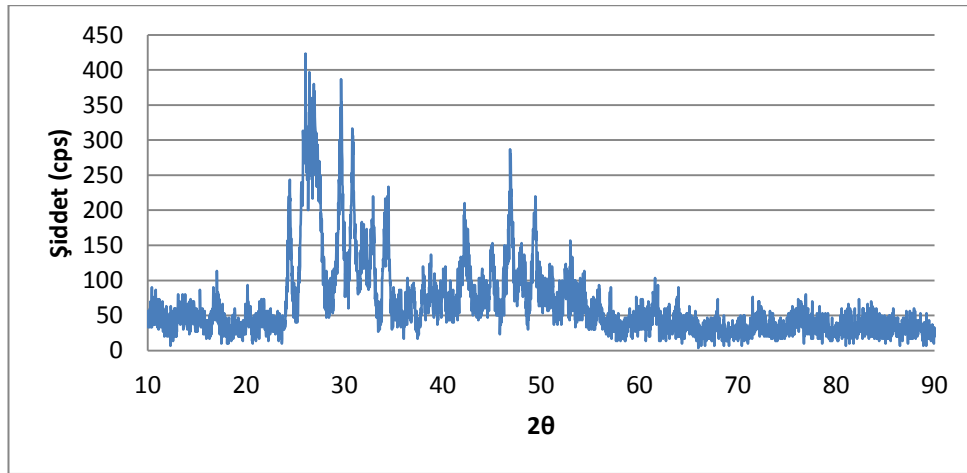
6. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

6.1. Ham Bor Nitrür'ün karakterizasyonu

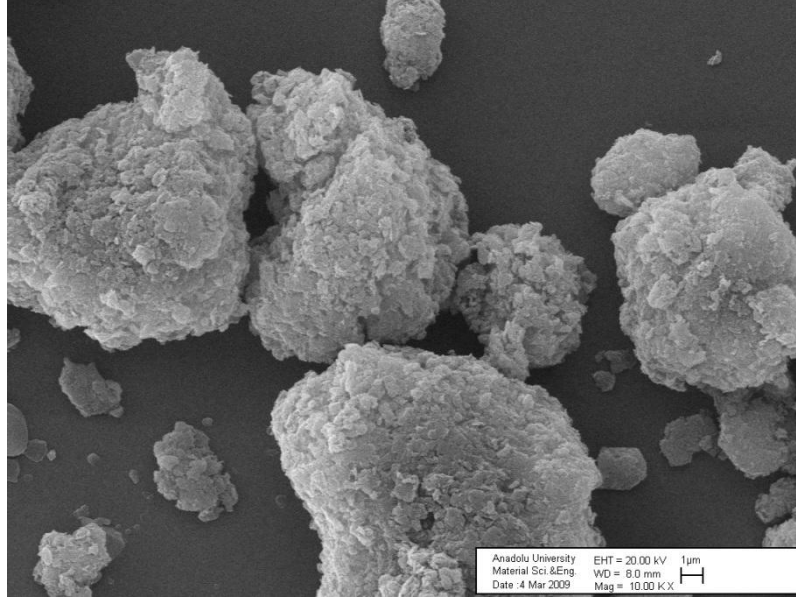
Öğütme işlemlerinde kullanılan ham BN'ün tane boyut dağılımı ölçülmüş ve D10, D50, D90 tane boyutunun sırasıyla 105,053 μ m, 688,525 μ m ve 1398,606 μ m olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.1). Ham Bor nitrürün minerolojik analizi x ışınları yöntemi ile belirlenmiş ve XRD paterninde bor nitrür (JCPDS Kart No: 034-421) ve çeşitli katkı malzemelerini yapısında barındırdığı tespit edilmiştir (Şekil 6.2). Şekil 6.3.'de ham BN'e ait mikro yapı görüntüsü incelendiğinde yapının aglomere olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.1. Ham Bor Nitrür'ün tane boyut dağılımı



Şekil 6.2. Ham BN'ün x ışınları paterni



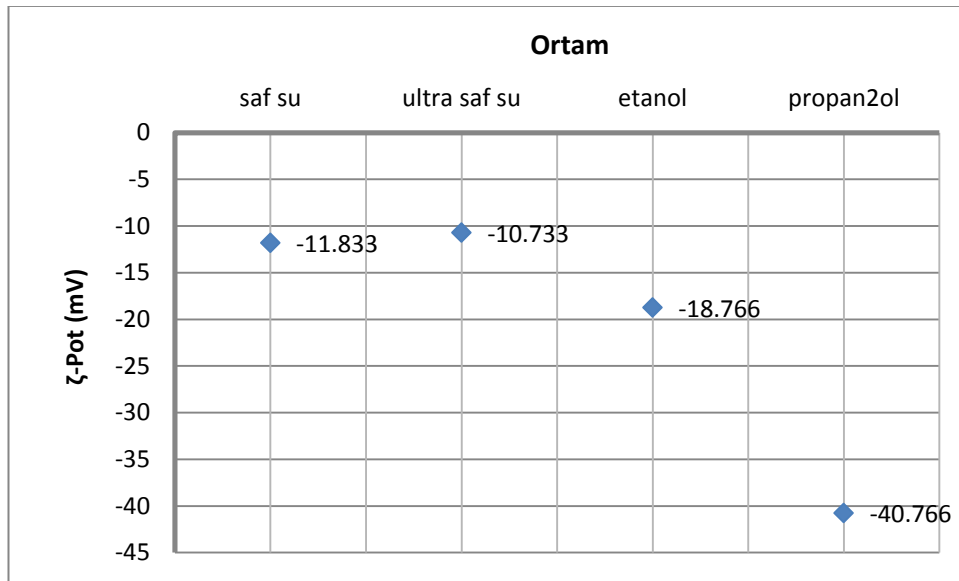
Şekil 6.3. Ham BN'nin SEM görüntüsü

6.2. Ham Bor Nitrürün Farklı Ortamlarda Dağılma Özelliklerinin Belirlenmesi

Değirmen tipine bağlı olmaksızın, öğütülmek istenen malzemenin değirmen içerisindeki akışı öğütme işlemi için önemli bir parametredir. Malzemenin değirmen içerisindeki davranışı, ortam içerisindeki dağılma, floküle olma durumu, kullanılan ortamın yoğunluğu gibi fiziksel özelliklere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Özkan, 2001). Hızlı bir şekilde ince partikül boyut dağılımının elde edilmesi için küçük bilya kullanılabilir. Ancak ince toz boyutunda tane boyut dağılımında toz elde etmek için partikül kimyası optimize edilerek değirmen içerisinde kararlı bir süspansiyon elde edilmesi gerekmektedir (Way, 2003).

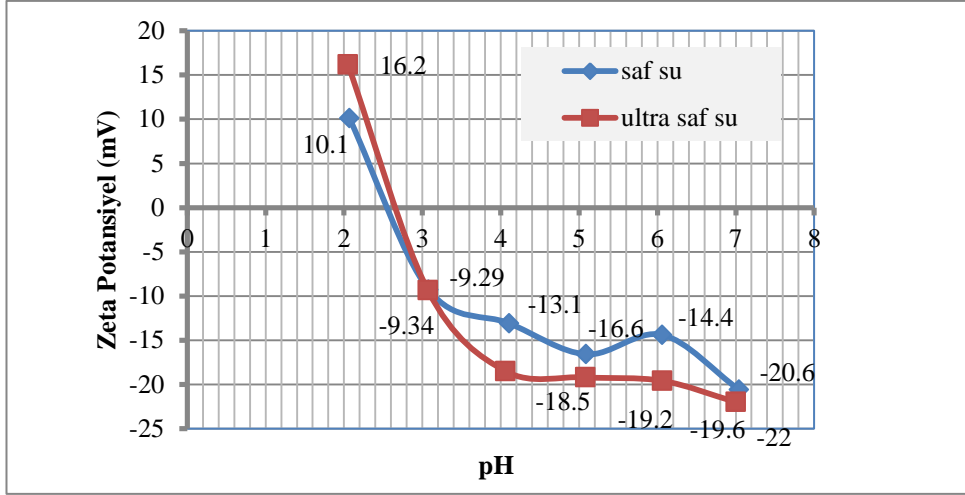
Bu çalışma, ham BN aglomerelerinin farklı ortamlarda yüzey etkileşimlerinin belirlenmesi, öğütme ortamındaki davranışını anlaşılması ve bunun sonucunda en uygun öğütme ortamının tayin edilmesi için yapılmıştır. Dağıtıcı ortam olarak saf su, ultra saf su, etanol ve propan2ol (izopropil alkol) kullanılmıştır. Ham BN, herhangi bir ilave olmaksızın bu ortamlarda mekanik karıştırıcı kullanılarak karıştırılmış zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Süspansiyonların pH ayarlamaları için nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır.

Şekil 6.4’de ham BN’ün farklı ortamlardaki zeta potansiyel değerleri yer almaktadır. Saf su, ultra saf su ve etanol içerisinde ham BN kararlı bir süspansiyon oluşturmamaktadır. Ölçülen mutlak maksimum ζ -potansiyeli değeri -40,766 mV ile izopropil alkol kullanılarak hazırlanan süspansiyonda elde edilmiştir. Ham BN izopropil alkol içerisinde kararlı bir süspansiyon oluşturmaktadır. Öğütme mekanizması, yüksek hızlarda tane ve öğütücü ortamın karıştırılmasıyla meydana gelen kayma, basma ve burulma gerilmelerine bağlıdır. Öğütme ortamının izopropil alkol seçilmesi ile yaş öğütme sırasında ortamın etkin hareketi sağlanacak ve böylece öğütme işlemi daha etkin hale gelecektir. Ham BN’ün izopropil alkol içerisinde iyi bir dağılma kabiliyetine sahip olması tek başına öğütme ortamı bakımında yeterli olduğunun bir kanıtı değildir. Bu nedenle çalışmalarda öğütücü ortam olarak ekonomik değeride göz önünde bulundurularak saf su ve izopropil alkol tercih edilmiştir.



Şekil 6.4. Ham BN’ün farklı ortamlardaki zeta potansiyel değişimi

Şekil 6.5’de ham BN’ün saf su ve ultra saf su içerisinde farklı pH’lardaki zeta potansiyelleri verilmiştir. pH’a bağlı olarak süspansiyon kararlılığında iyileşme tespit edilmemiştir. Ham BN, farklı pH değerlerinde de saf su ve ultra saf su içerisinde dağıtılması güçtür. Ham BN’ün izoelektronik noktası 2-3 pH aralığındadır.

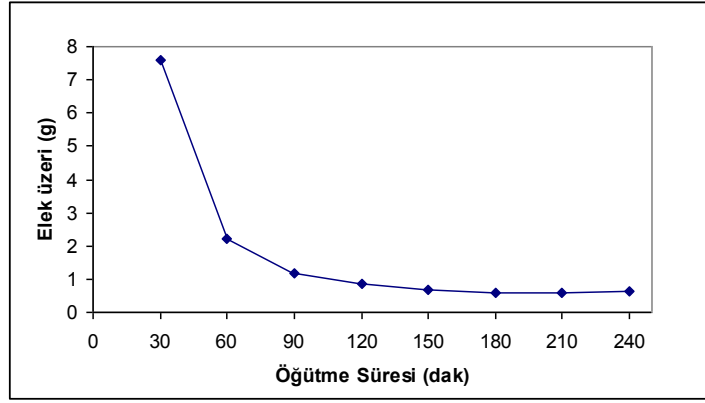


Şekil 6.5. Ham BN'ün saf su ve ultra saf su içerisinde pH'a göre zeta potansiyel değişimleri

6.3. Ham BN'ün Bilyalı Değirmende Öğütülmesinin Sonuçları

6.3.1. Kuru öğütme sonuçları

Bilyalı değirmende kuru öğütme deney tasarımı seviyelerinin belirlenmesi amacı ile bir dizi öğütme denemesi yapılmıştır. BN plakalarının kırılmadan birbirinden ayrılmasını sağlamak için tek tip bilya kullanımı ve düşük öğütme hızlarında denemelerin yapılması öngörülmüş, öğütme hızı ve top toz oranı sabit tutularak farklı öğütme sürelerinde deneyler yapılmış ancak öğütme gerçekleştirilememiştir. Öğütme işleminde farklı boyutlarda bilya kullanılması daha yüksek çarpışma enerjisi sağlamaktadır (Suryanarayana, 2004). Bu nedenle 5 farklı boyutta bilya kullanılarak, sabit top toz oranında farklı öğütme sürelerinde denemeler yapılmıştır. Şekil 6.6'da öğütme sonrasında 1mm elek üzerinde kalan toz miktarının öğütme süresine göre değişimi görülmektedir. Tek tip bilya kullanımına nazaran farklı ebatlarda bilya kullanılması öğütme işleminde daha iyi sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni, bilyaların kinetik enerjisinin daha yüksek olması bunun sonucunda da öğütülecek toza verilen enerjinin miktarının artmış olmasıdır. 2 saat içerisinde öğütme süresinin artmasıyla elek üzerinde kalan miktarı hızlı bir şekilde düşerken sonrasında önemli bir değişim tespit edilmemiştir.



Şekil 6.6. 1 mm elek üzeri kalan tozun zamana göre değişimi

Deney tasarımında, başlangıç tozunun %99,16'sının elek altına geçtiği 2 saat düşük seviye, 8 saatlik öğütme süresi yüksek seviye olarak belirlenmiştir. Böylece öğütme süresinin farklı top toz oranlarında ve kritik hızın farklı seviyelerinde tane boyuta olan etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deney iş planı, yapılış sırasına bağlı kalınarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrasında tüm numunelere liç işlemi yapılmıştır. Liç sonrasında katı sıvı ayrımı yapılarak numunelerin ortalama tane boyut ve dağılımları ölçülmüş sonrasında kuruması için etüvde bekletilmiştir. Deney iş planı ile çıktı olabilecek veriler, D10, D50, D90 değerleri Çizelge 6.1 ve Şekil 6.7'de verilmiştir. D90 değeri için kurulan hipotezler,

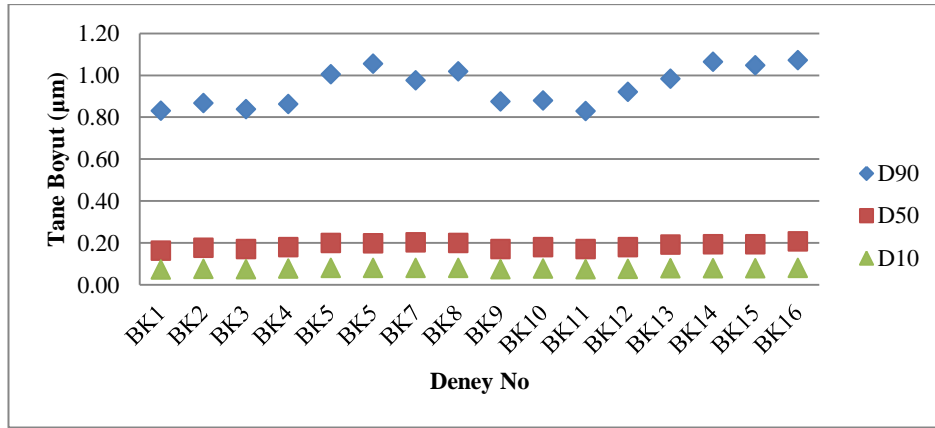
$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{16} \quad (6.1)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_{16} \quad (6.2)$$

şeklindedir. %95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında numunelerin varyans analizi yapılmıştır (Çizelge 6.2). x_1 (öğütme süresi) ve x_3 (top toz oranı) bağımsız değişkenleri için kurulan H_0 hipotezi $p < \alpha$ için reddedilmiş ve bu faktörlerin çıktı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. x_2 (öğütme hızı) bağımsız değişkeni ise $p > \alpha$ için H_0 hipotezi kabul edilmiş ve bu faktörün yanıt üzerine bu seviyelerde etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Sırasıyla ikili ve üçlü etkileşimlerin yanıt üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.1. Bilyalı değirmen kuru öütme sistemi deney iş planı

Deney No	Bağımsız değişkenler			Deney No	Bağımsız değişkenler		
	Öğütme Süresi (x_1)	Öğütme Hızı (x_2)	Bilya toz Oranı (x_3)		Öğütme Süresi (x_1)	Öğütme Hızı (x_2)	Bilya toz Oranı (x_3)
BK1	1	1	1	BK9	1	1	1
BK2	1	1	2	BK10	1	1	2
BK3	1	2	1	BK11	1	2	1
BK4	1	2	2	BK12	1	2	2
BK5	2	1	1	BK13	2	1	1
BK6	2	1	2	BK14	2	1	2
BK7	2	2	1	BK15	2	2	1
BK8	2	2	2	BK16	2	2	2



Şekil 6.7. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi tane boyut analiz sonuçları

Çizelge 6.2. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi ANOVA tablosu

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
x_1	1	0,108735	0,108735	124,51	0,000
x_2	1	0,000002	0,000002	0,00	0,967
x_3	1	0,007877	0,007877	9,02	0,017
$x_1 * x_2$	1	0,000005	0,000005	0,01	0,941
$x_1 * x_3$	1	0,000116	0,000116	0,13	0,725
$x_2 * x_3$	1	0,000011	0,000011	0,01	0,915
$x_1 * x_2 * x_3$	1	0,001208	0,001208	1,38	0,273
Error	8	0,006987	0,000873		
Total	15	0,124938			

Regresyon modelinin oluşturulması için etkin olmayan faktörler ve etkileşimler hiyerarşi kuralına göre ANOVA tablosundan çıkarılarak yeni bir ANOVA tablosu oluşturulmuştur (Çizelge 6.3).

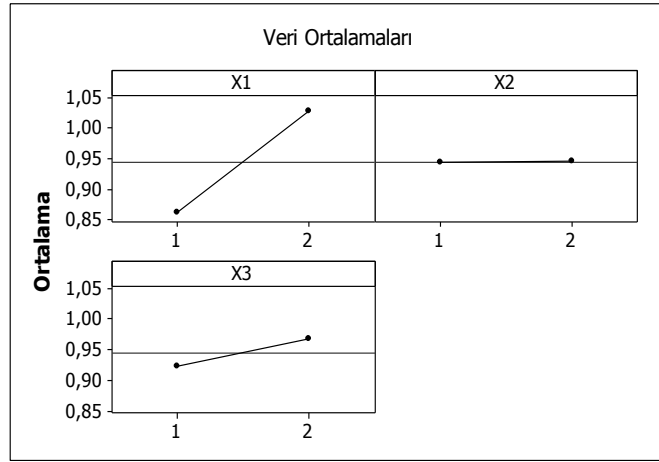
Çizelge 6.3. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi D90 verileri için son ANOVA tablosu

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
x1	1	0,108735	0,108735	169,76	0,000
x3	1	0,007877	0,007877	12,30	0,004
Error	13	0,008327	0,000641		
Total	15	0,124938			

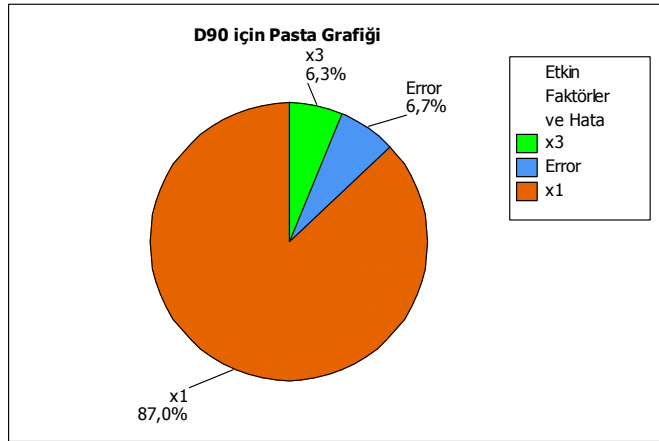
Şekil 6.8’de faktörlerin yanıt üzerine olan ana etkileri grafiksel olarak verilmiştir. Öğütme süresi ve bilya toz oranının artmasıyla D90 değerinde bir artış meydana gelmektedir. Ham BN’ün öğütülmesinin zamana bağlı olarak değişimi incelendiğinde elek üzerinde kalan miktarın hızla azaldığı görülmektedir. 2 saatlik öğütme sonucunda başlangıç tozunun %99,16’sı 1 mm elek altına geçmektedir(Şekil 6.6). Ancak öğütme işleminin 8 saate çıkarılmasıyla ise D90 değerinde bir artış görülmektedir. Öğütme için harcanan enerjinin fazlası öğütme süresinin artmasıyla aglomerasyona neden olduğu düşünülmektedir. Benzer yapıya sahip karbon siyahının su içerisinde dağıtılması için bilyalı öğütücüler kullanılmaktadır. Uzun süren dağıtma işlemlerinde pigment tanelerinin aglomere olma eğilimi arttığı belirtilmektedir(Way, 2003). 2 saatlik öğütme süresi enerji maliyetleri de göz önüne alınarak ham bor nitrürün öğütülmesinde yeterlidir. Bunun yanı sıra öğütme süresinin artmasıyla bilyalar aşınmakta ve sistemde kirliliğe neden olmaktadır. Numunelerin sonraki aşamada liç yapılacak olması oluşabilecek kirliliğin önemini azaltmaktadır ancak liç işleminde zaman ve daha fazla malzeme sarfiyatına neden olmaktadır.

Suryanarayana (2004), tane boyutu öğütme sırasında verilen enerjinin (hızın) ve bilya toz oranının artmasıyla birlikte azaldığını belirtmiştir. Kimi zaman şarj oranı olarak da adlandırılan bilya toz oranı, öğütme sürecinde önemli bir parametredir. Bor nitrürün öğütülmesi farklı araştırmacılar tarafından 60:1 ile 16:1 arasında değişen bilya toz oranları kullanılarak araştırılmıştır. Bu çalışmalarda başlangıç tozu olarak hBN kullanılmış ve öğütme süresine bağlı olarak tane boyutunda düşme ile birlikte yapısal değişiklikler olduğu gibi latis gerilmeleri gözlenmiştir (Streletskii, 2009; Xiong, 2006; Singhal, 2008; Xia, 2007). Ancak ham bor nitrürün öğütülmesi konusunda literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışmada, 2 farklı bilya toz oranı seçilmiş ve yapılan

denemeler sonucunda bilya toz oranının artmasıyla ortalama D90 değerinde artış tespit edilmiştir. Bilya toz oranının düşük seviyesinde D50 değeri 0,1826 μm iken yüksek seviyesinde 0,189 μm olarak ölçülmüştür. Ham bor nitrürün öğütülmesinde en düşük tane boyut, x_1 (öğütme süresi) ve x_3 (bilya toz oranı)'ün düşük seviyelerinde elde edilmektedir. Şekil 6.9'da etkin olan faktörler ve hataların çıktı üzerine olan etkileri pasta grafiğinde görülmektedir. Çıktı üzerine en fazla etkiyi %87,0 ile öğütme süresinin yaptığı tespit edilmiştir.



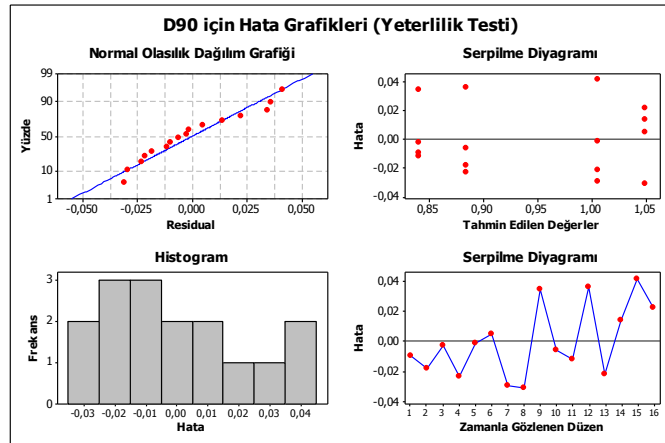
Şekil 6.8. Bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde D90 yanıtı için ana etki grafiği



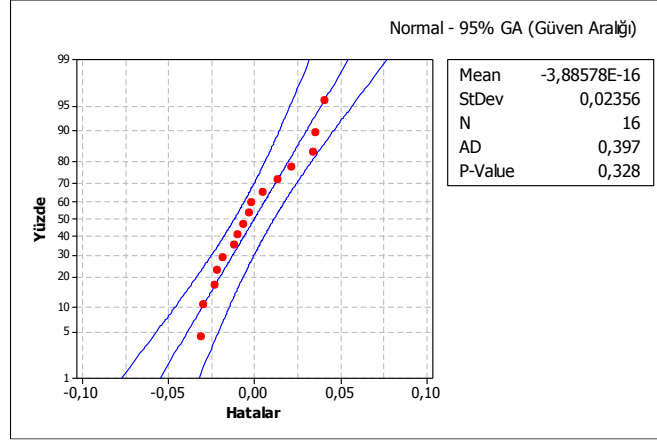
Şekil 6.9. Bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde etkin faktörler ve hataların yanıt (D90) üzerine olan etkisi

Ana etkilerin ve etkileşimlerin belirlenmesi sonrasında yeterlilik testleri yapılmıştır. Şekil 6.10'da bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde D90 çıktıları

kullanılarak hazırlanan hata analizi grafikleri görülmektedir. Normal olasılık dağılım grafiği incelendiğinde hataların normal dağılım sergilediği söylenebilir. Normalite testi sonucunda p değeri 0,328 olarak hesaplanmıştır(Şekil 6.11). Bu sonuç hataların kesin olarak normal dağılım sergilediğini göstermektedir. Sabit varyansın kontrolü için hatalarla tahmin edilen değerler arasındaki serpilme diyagramı Şekil 6.10'da incelenmektedir. Serpilme diyagramı üzerinde yer alan noktalar kendi içerisinde herhangi azalan ya da artan bir yapı sergilememekte, rassal olarak dağılmaktadır. Hataların varyansları sabittir. Zamanla hatalarda meydana gelen değişim Şekil 6.10'da yer alan serpilme diyagramında görülmektedir. Diyagrama göre hataların zamanla değişiminde artan bir yönelme görülse de bu durum numune sayısının azlığı ile açıklanabilir. Böyle bir durumda hataların birbirlerinden bağımsız olduğu kabul edilebilir. Modelin yeterli kabul edilmesi için gerekli tüm koşullar sağlanmaktadır.



Şekil 6.10. Bilyalı değirmen kuru öğütme sisteminde hataların analizi(Yeterlilik Testi)



Şekil 6.11. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi hatalarının normal dağılım eğrisi (Normalite testi)

Model için kurulan regresyon denklemi (6.3)'de yer almaktadır. Korelasyon katsayısı, R^2 değeri %93,34 olarak hesaplanmıştır. Kurulan bu model, %93,34 oranında veri setini temsil etmektedir.

$$BK_{D90} = 0,631 + 0,165x_1 + 0,0444x_3 \quad (6.3)$$

6.3.2. Yaş öğütme sonuçları

Deney iş planı, öğütme ortamının saf su ve alkol olduğu koşullarda yapılış sırasına bağlı kalınarak gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrasında tüm numunelere liç işlemi yapılmıştır. Liç sonrasında katı sıvı ayrımı yapılarak numunelerin ortalama tane boyut ve dağılımları ölçülmüş sonrasında kuruması için etüvde bekletilmiştir.

Öğütme ortamının su olduğu denemelerde, deney iş planı ile çıktı olabilecek veriler, D10, D50, D90 değerleri Çizelge 6.4 ve Şekil 6.12'de verilmiştir. Deney sonuçları için kurulan hipotezler;

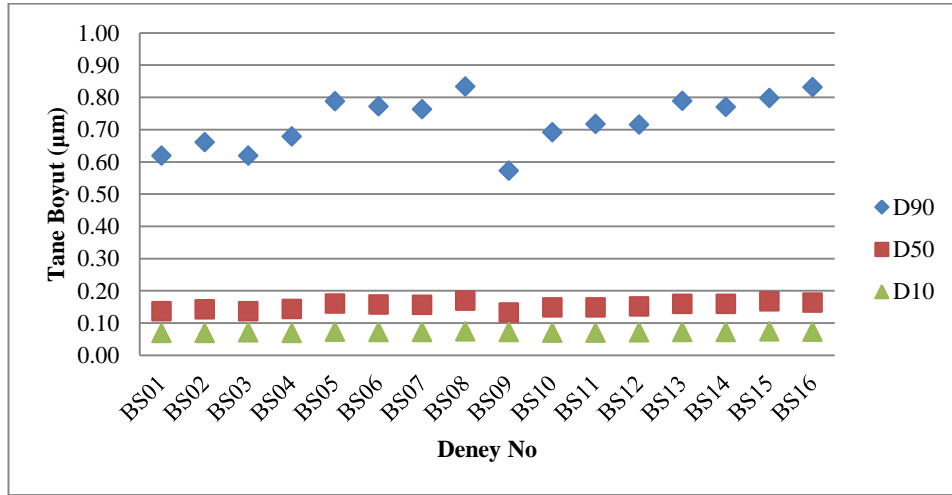
$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{16} \quad (6.4)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_{16} \quad (6.5)$$

şeklindedir.

Çizelge 6.4 Bilyalı değirmen yaş öğütme sisteminde ortamın su olduğu deneylerin iş planı ve tane boyut analiz sonuçları

Deney No	Bağımsız değişkenler			Deney No	Bağımsız değişkenler		
	Öğütme Süresi(y ₁)	Öğütme Hızı(y ₂)	Katı Madde Miktarı(y ₃)		Öğütme Süresi(y ₁)	Öğütme Hızı(y ₂)	Katı Madde Miktarı(y ₃)
BS01	1	1	1	BS09	1	1	1
BS02	1	1	2	BS10	1	1	2
BS03	1	2	1	BS11	1	2	1
BS04	1	2	2	BS12	1	2	2
BS05	2	1	1	BS13	2	1	1
BS06	2	1	2	BS14	2	1	2
BS07	2	2	1	BS15	2	2	1
BS08	2	2	2	BS16	2	2	2



Şekil 6.12. Bilyalı değirmen yaş öğütme sisteminde ortamın su olduğu deneylerin tane boyut analiz sonuçları

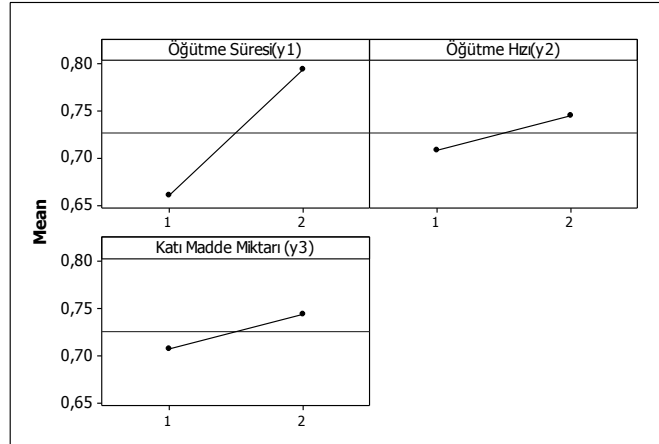
%95 ($\alpha = 0,05$) güven aralığında numunelerin varyans analizi yapılmıştır. Çizelge 6.5’de oluşturulan ANOVA tablosu verilmiştir. y_1 (öğütme süresi), y_2 (öğütme hızı) ve y_3 (katı madde miktarı) bağımsız değişkenleri için kurulan H_0 hipotezi $p < \alpha$ için reddedilmiş ve bu faktörlerin çıktı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. İkili ve üçlü etkileşimlerin yanıt üzerine herhangi bir etkisi yoktur. Etkin olmayan etkileşimler ANOVA tablosundan çıkarılarak elde edilen son ANOVA tablosu Çizelge 6.6’da yer almaktadır. Faktörlerin ana etkilerinin grafiksel gösterimi Şekil 6.13’de yer almaktadır.

Çizelge 6.5. Bilyalı değirmen yaş öğütme su sisteminde D90 için ANOVA Tablosu

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
y ₁	1	0,071824	0,071824	75,03	0,000
y ₂	1	0,005329	0,005329	5,57	0,046
y ₃	1	0,005112	0,005112	5,34	0,050
y ₁ *y ₂	1	0,000400	0,000400	0,42	0,536
y ₁ *y ₃	1	0,001406	0,001406	1,47	0,260
y ₂ *y ₃	1	0,000072	0,000072	0,08	0,790
y ₁ *y ₂ *y ₃	1	0,003660	0,003660	3,82	0,086
Error	8	0,007658	0,000957		
Total	15	0,095462			

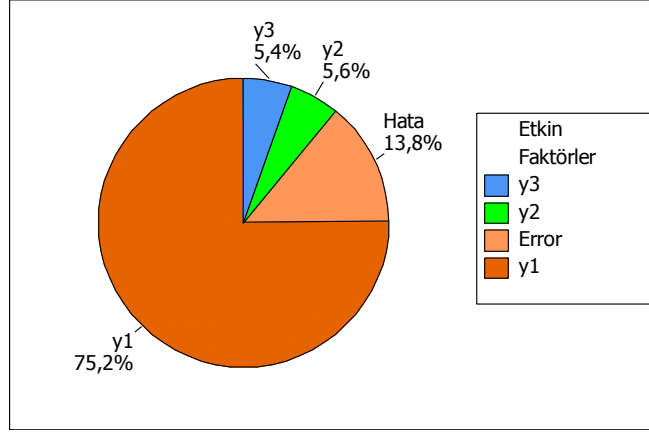
Çizelge 6.6. Bilyalı değirmen yaş öğütme su sisteminde D90 için son ANOVA tablosu

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
y ₁	1	0,071824	0,071824	65,31	0,000
y ₂	1	0,005329	0,005329	4,85	0,048
y ₃	1	0,005112	0,005112	4,65	0,052
Error	12	0,013197	0,001100		
Total	15	0,095462			



Şekil 6.13. Bilyalı değirmen yaş öğütme su ortamı için ana etki grafiği

Şekil 6.14'de etkin olan faktörler ve hataların çıktı üzerine olan etkileri pasta grafiğinde görülmektedir. Çıktı üzerine en fazla etkiyi %72,5 ile öğütme süresinin yaptığı tespit edilmiştir.

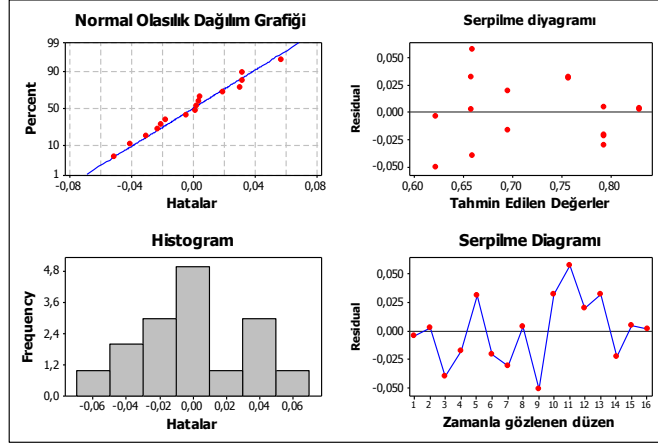


Şekil 6.14. Bilyalı değirmen yaş öğütme sisteminde su ortamında etkin faktörler ve hataların yanıt (D90) üzerine olan etkisi

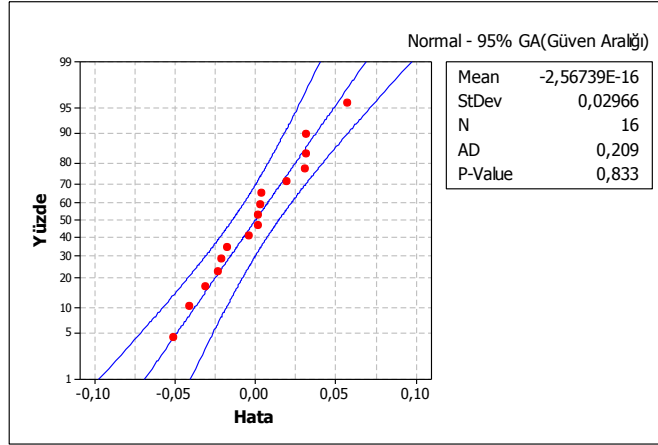
Şekil 6.15’de bilyalı değirmende ortamın su olduğu öğütme denemeleri için D90 çıktıları kullanılarak hata analizi grafikleri (model yeterlilik testi) görülmektedir. Normal olasılık dağılım grafiği incelendiğinde hataların normal dağılım sergilediği görülmektedir. Histogram grafiğide bu sonucu doğrular niteliktedir. Ancak kesin yargı Şekil 6.16’de yer alan normalite testi ile verilebilir. p-değeri 0,833 olarak bulunmuştur. Bu değer model yeterliliği için gerekli birinci koşul olan “hataların normal dağılım sergilemesi gerekliliğini” yerine getirdiğinin bir kanıtıdır. İkinci koşul, sabit varyansın kontrolü için hatalarla tahmin edilen değerler arasındaki serpilme diyagramı Şekil 6.15’da yer almaktadır. Serpilme diyagramı üzerinde yer alan noktalar kendi içerisinde herhangi azalan ya da artan bir yapı sergilememekte, rassal olarak dağılmaktadır. Rassal dağılım hataların varyansının sabit olduğunun bir göstergesidir. Zamanla hatalarda meydana gelen değişim Şekil 6.15’da yer alan serpilme diyagramında görülmektedir. Diyagrama göre hataların zamanla değişimi rassal bir yapı göstermektedir. “Hatalar birbirinden bağımsızdır” koşulu sağlanmaktadır. Oluşturulan lineer model yeteridir.

Model için kurulan regresyon denklemi (6.6)’da verilmiştir. Korelasyon katsayısı, R^2 değeri %86,2 olarak hesaplanmıştır. Kurulan bu model, %86.2 oranında veri setini temsil etmektedir.

$$BS_{D90} = 0,417 + 0,134y_1 + 0,0365 y_2 + 0,0357 y_3 \quad (6.6)$$



Şekil 6.15. Bilyalı değirmen sulu öğütme sisteminde hataların analizi(Yeterlilik Testi)

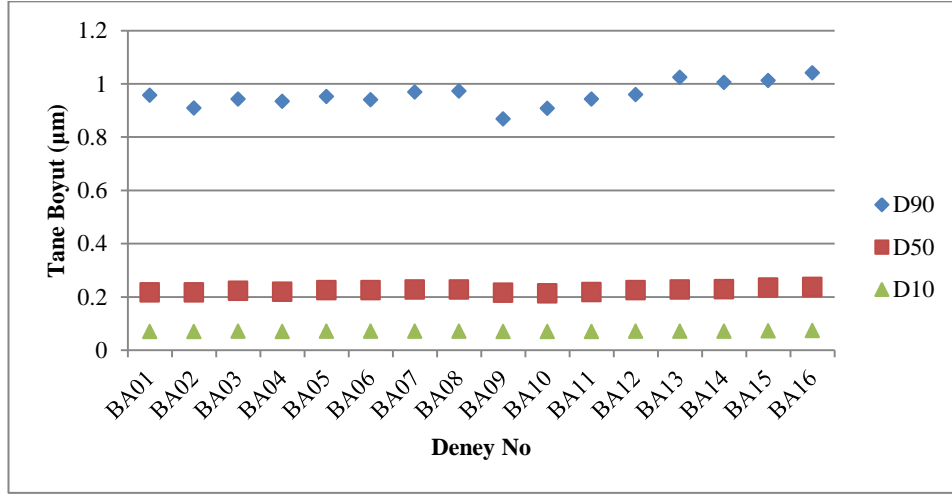


Şekil 6.16. Hataların normal dağılım eğrisi(Normalite testi)

Öğütme ortamının izopropil alkol olduğu denemelerde, deney iş planı ile çıktığı olabilecek veriler, D10, D50, D90 değerleri Çizelge 6.7 ve Şekil 6.17’de verilmiştir. Deney sonuçları için kurulan hipotezler (6.4) ve (6.5)’de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Bilyalı değirmen alkol sistemi için deney iş planı

Deney No	Bağımsız değişkenler			Deney No	Bağımsız değişkenler		
	Öğütme Süresi(z_1)	Öğütme Hızı(z_2)	Katı Madde Miktarı(z_3)		Öğütme Süresi(z_1)	Öğütme Hızı(z_2)	Katı Madde Miktarı(z_3)
BA01	1	1	1	BA09	1	1	1
BA02	1	1	2	BA10	1	1	2
BA03	1	2	1	BA11	1	2	1
BA04	1	2	2	BA12	1	2	2
BA05	2	1	1	BA13	2	1	1
BA06	2	1	2	BA14	2	1	2
BA07	2	2	1	BA15	2	2	1
BA08	2	2	2	BA16	2	2	2



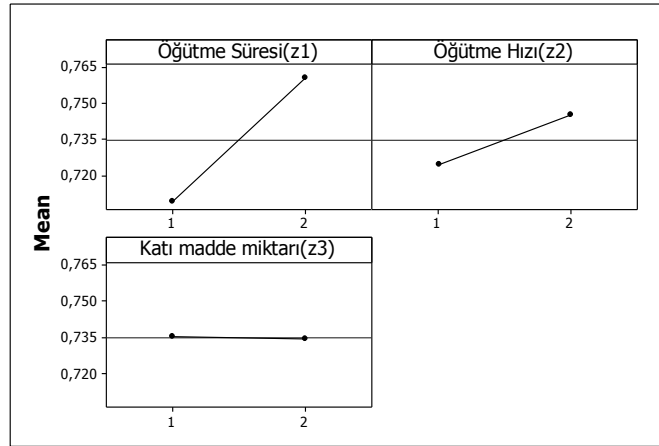
Şekil 6.17. Bilyalı değirmen alkol sistemi için tane boyut analiz sonuçları

Deney sonuçları için kurulan hipotezlerin test edilmesi için %95 ($\alpha = 0,5$) güven aralığında numunelerin varyans analizi yapılmıştır. Çizelge 6.8’de tüm faktör ve etkileşimlerin yer aldığı ANOVA tablosu görülmektedir. z_1 (öğütme süresi), z_2 (öğütme hızı) ve z_3 (katı madde miktarı) bağımsız değişkenleri için kurulan H_0 hipotezi $p < \alpha$ için sadece z_1 (öğütme süresi) için reddedilmiş ve bu faktörün çıktı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Diğer faktörlerin ve etkileşimlerin yanıt üzerine herhangi bir etkisi yoktur. Ana etki grafiği Şekil 6.18’de yer almaktadır. Elde edilen bu veriler model oluşturmak için yeterli değildir. Seçilen seviyelerde faktörün etkisi belirgin değilse enerji maliyetleri göz önüne alınabilir ve düşük maliyetli öğütme koşulları öğütme için seçilebilir.

Ortamın alkol olduğu öğütme denemeleri tek başına incelendiğinde faktörlerin düşük seviyelerinde (111) liç için uygun tane boyutuna sahip toz eldesi mümkün olmaktadır.

Çizelge 6.8 Bilyalı değirmen yaş öğütme izopropil alkol sisteminde D90 için ANOVA Tablosu

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
Z ₁	1	0,010455	0,010455	7,73	0,024
Z ₂	1	0,001785	0,001785	1,32	0,284
Z ₃	1	0,000003	0,000003	0,00	0,963
Z ₁ *Z ₂	1	0,000248	0,000248	0,00	0,984
Z ₁ *Z ₃	1	0,000001	0,000001	0,25	0,633
Z ₂ *Z ₃	1	0,000333	0,000333	0,11	0,748
Z ₁ *Z ₂ *Z ₃	1	0,000150	0,000150		
Error	8	0,010816	0,010816		
Total	15	0,023790			



Şekil 6.18. Bilyalı değirmen yaş öğütme izopropil alkol ortamı için ana etki grafiği

6.4. Ham BN'ün Atritör Değirmende Öğütülmesi Sonuçları

Faktöriyel deney tasarımıyla belirlenen deney iş planı, yapılış sırasına bağlı kalınarak gerçekleştirilmiştir. Örneklere liç işlemi uygulanmış ve sonrasında katı sıvı ayırımı yapılarak tane boyut ve dağılımları ölçülmüştür. Filtre edilen örnekler kuruması için etüvde bekletilmiştir. Deney iş planı ile tane boyut analiz (D10, D50, D90) sonuçları Çizelge 6.9 ve Şekil 6.19'da yer almaktadır. Deney sonuçları için kurulan hipotezler;

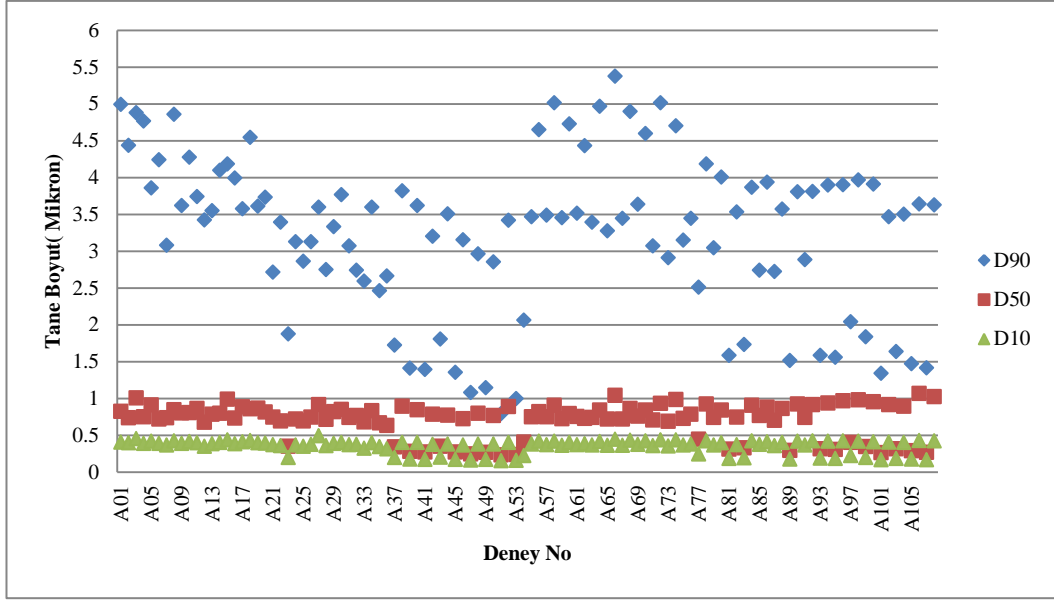
$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{108} \quad (6.7)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_{108} \quad (6.8)$$

şeklindedir.

Çizelge 6.9. Atritör değirmen deney iş planı ve tane boyut analiz sonuçları

Deney no	Bağımsız değişkenler				Deney no	Bağımsız değişkenler				Deney no	Bağımsız değişkenler			
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
A01	1	1	1	1	A37	3	1	1	1	A73	2	1	1	1
A02	1	1	1	2	A38	3	1	1	2	A74	2	1	1	2
A03	1	1	2	1	A39	3	1	2	1	A75	2	1	2	1
A04	1	1	2	2	A40	3	1	2	2	A76	2	1	2	2
A05	1	1	3	1	A41	3	1	3	1	A77	2	1	3	1
A06	1	1	3	2	A42	3	1	3	2	A78	2	1	3	2
A07	1	2	1	1	A43	3	2	1	1	A79	2	2	1	1
A08	1	2	1	2	A44	3	2	1	2	A80	2	2	1	2
A09	1	2	2	1	A45	3	2	2	1	A81	2	2	2	1
A10	1	2	2	2	A46	3	2	2	2	A82	2	2	2	2
A11	1	2	3	1	A47	3	2	3	1	A83	2	2	3	1
A12	1	2	3	2	A48	3	2	3	2	A84	2	2	3	2
A13	1	3	1	1	A49	3	3	1	1	A85	2	3	1	1
A14	1	3	1	2	A50	3	3	1	2	A86	2	3	1	2
A15	1	3	2	1	A51	3	3	2	1	A87	2	3	2	1
A16	1	3	2	2	A52	3	3	2	2	A88	2	3	2	2
A17	1	3	3	1	A53	3	3	3	1	A89	2	3	3	1
A18	1	3	3	2	A54	3	3	3	2	A90	2	3	3	2
A19	2	1	1	1	A55	1	1	1	1	A91	3	1	1	1
A20	2	1	1	2	A56	1	1	1	2	A92	3	1	1	2
A21	2	1	2	1	A57	1	1	2	1	A93	3	1	2	1
A22	2	1	2	2	A58	1	1	2	2	A94	3	1	2	2
A23	2	1	3	1	A59	1	1	3	1	A95	3	1	3	1
A24	2	1	3	2	A60	1	1	3	2	A96	3	1	3	2
A25	2	2	1	1	A61	1	2	1	1	A97	3	2	1	1
A26	2	2	1	2	A62	1	2	1	2	A98	3	2	1	2
A27	2	2	2	1	A63	1	2	2	1	A99	3	2	2	1
A28	2	2	2	2	A64	1	2	2	2	A100	3	2	2	2
A29	2	2	3	1	A65	1	2	3	1	A101	3	2	3	1
A30	2	2	3	2	A66	1	2	3	2	A102	3	2	3	2
A31	2	3	1	1	A67	1	3	1	1	A103	3	3	1	1
A32	2	3	1	2	A68	1	3	1	2	A104	3	3	1	2
A33	2	3	2	1	A69	1	3	2	1	A105	3	3	2	1
A34	2	3	2	2	A70	1	3	2	2	A106	3	3	2	2
A35	2	3	3	1	A71	1	3	3	1	A107	3	3	3	1
A36	2	3	3	2	A72	1	3	3	2	A108	3	3	3	2



Şekil 6.19. Atritör değirmen deneyleri tane boyut analiz sonuçları

Çizelge 6.10’da, numunelerin ortalama D90 verileri kullanılarak varyans analizi yer almaktadır. % 95 ($\alpha = 0.05$) güven aralığında, x_1 (öğütme süresi), x_2 (öğütme hızı), x_3 (katı madde miktarı) ve x_4 (ortam) bağımsız değişkenleri için kurulan H_0 hipotezi $p < \alpha$ için reddedilmiş ve bu faktörlerin çıktı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Sırasıyla ikili, üçlü, ve dördümlü etkileşimler için p testi yapıldığında, yalnızca $x_1 * x_4$ etkileşiminden bahsetmek mümkündür. Diğer tüm etkileşimlerin yanıt üzerine herhangi bir etkisi yoktur. F değeri % 95 güven aralığında tüm faktörler ve etkileşimleri için mevcut tablolardan (Montgomery, 2001) okunmuş $F_{(\alpha, v_1, v_2)} < F_0$ koşulunu tüm faktörlerin sağladığı ve yalnızca $x_1 * x_4$ etkileşiminin olduğu belirlenmiştir.

Regresyon modelinin oluşturulması için etkin olmayan faktörler ve etkileşimler hiyerarşi kuralına göre ANOVA tablosundan çıkarılarak yeni bir ANOVA tablosu oluşturulmuştur (Çizelge 6.11).

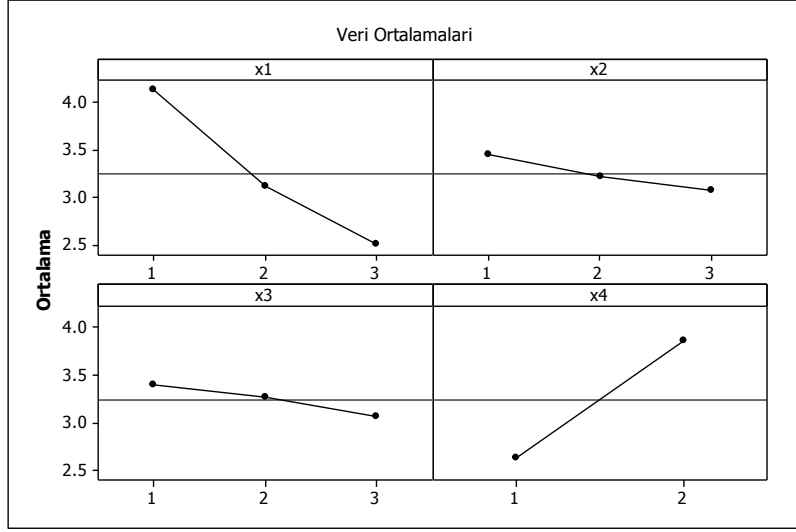
Çizelge 6.10. Atritör değirmende öğütülen numunelerin varyans analizi (ANOVA Tablosu)

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
x1	2	48.8147	24.4073	78.48	0.000
x2	2	2.6017	1.3009	4.18	0.020
x3	2	2.1755	1.0877	3.50	0.037
x4	1	41.3467	41.3467	132.94	0.000
x1*x2	4	0.4666	0.1167	0.38	0.825
x1*x3	4	0.8161	0.2040	0.66	0.625
x1*x4	2	6.5728	3.2864	10.57	0.000
x2*x3	4	0.6485	0.1621	0.52	0.720
x2*x4	2	0.0528	0.0264	0.08	0.919
x3*x4	2	0.5615	0.2808	0.90	0.411
x1*x2*x3	8	0.9283	0.1160	0.37	0.930
x1*x2*x4	4	0.3749	0.0937	0.30	0.876
x1*x3*x4	4	0.8587	0.2147	0.69	0.602
x2*x3*x4	4	0.1297	0.0324	0.10	0.981
x1*x2*x3*x4	8	1.0624	0.1328	0.43	0.900
Hata	54	16.7945	0.3110		
Toplam	107	124.2055			

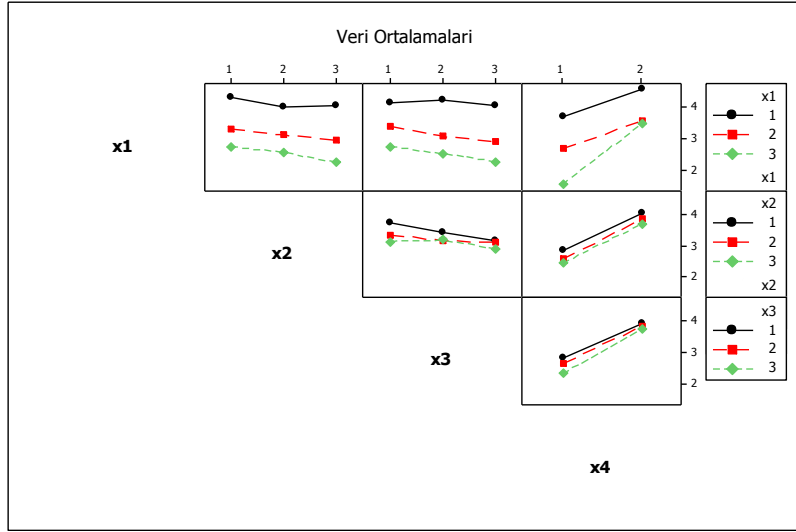
Şekil 6.20’da faktörlerin yanıt üzerine olan ana etkileri grafiksel olarak görülmektedir. Öğütme süresi (x_1), öğütme hızı (x_2) ve katı madde miktarının (x_3) yüksek seviyelerinde ve ortamın (x_4) düşük seviyesinin (saf su) seçilmesiyle en düşük D90 değeri elde edilmektedir. A53 ve A107 kodlu deneylere karşılık gelen bu seçimle, ortalama tane boyutu (D50) sırasıyla 0,24 μ m ve 0,26 μ m olan tozun elde edilmesi mümkün olmaktadır(Şekil 6.19). Şekil 6.21’de etkileşim grafiği incelendiğinde ise ANOVA tablosunu destekler biçimde yalnızca x_1*x_4 etkileşiminin olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.11. Atritör değirmende öğütülen numunelerin son varyans analizi (ANOVA Tablosu)

Kaynak	SD	Seq SS	MS	F	P
x1	2	48,815	24,407	105,40	0,000
x2	2	2,602	1,301	5,62	0,005
x3	2	2,175	1,088	4,70	0,011
x4	1	41,347	41,347	178,55	0,000
x1*x4	2	6,573	3,286	14,19	0,000
Hata	98	22,694	0,232		
Toplam	107	124,205			

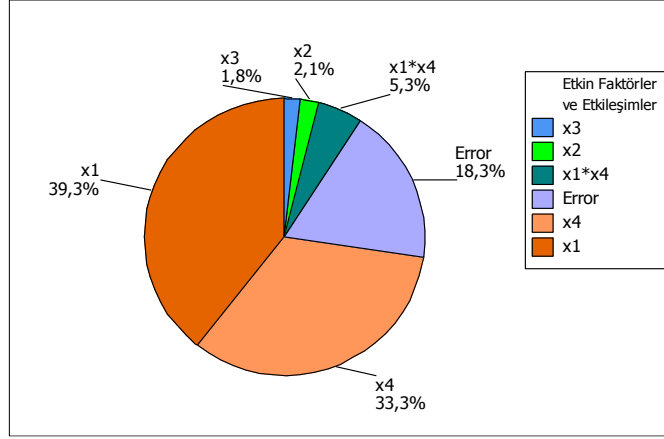


Şekil 6.20. Aritör değirmende öğütülen numunelerin ortalama D90 yanıtı için faktörlerin ana etki grafiği



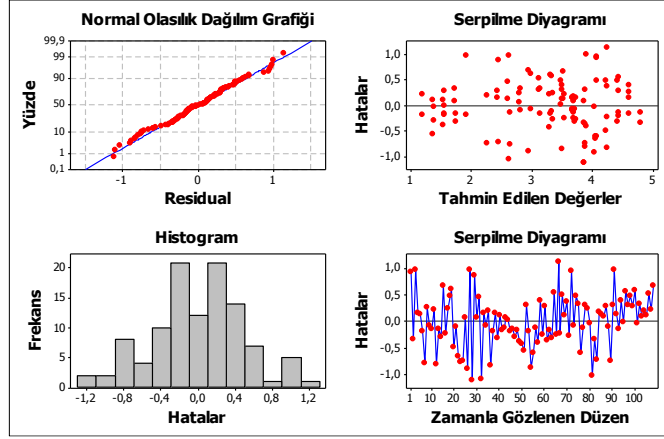
Şekil 6.21. Aritör değirmende öğütülen numunelerin ortalama D90 yanıtı için, faktörlerin etkileşim grafiği

Şekil 6.22'de faktörler, etkileşimler ve hataların çıktı üzerine olan etkileri pasta grafiğinde görülmektedir. Çıktı üzerine en fazla etkiyi sırasıyla %39.3 ile öğütme süresinin ve %33.3 ile öğütme ortamının yaptığı tespit edilmiştir.

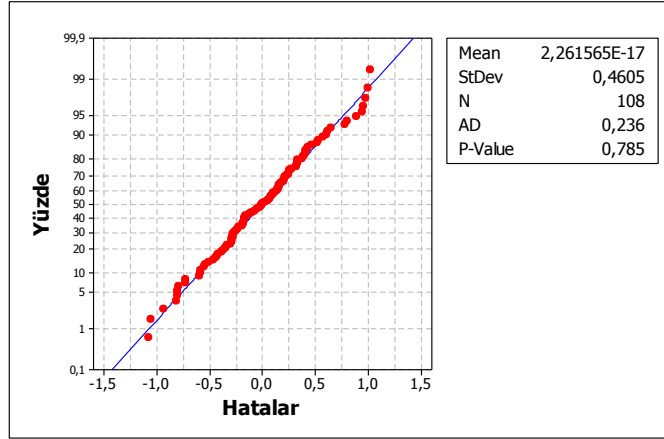


Şekil 6.22. Atritör değirmen deney tasarımında faktörler, etkileşimler ve hataların ortalama D90 yanıtına olan etkilerinin yüzdesel dağılımı

Ana etkilerin ve etkileşimlerin belirlenmesi sonrasında regresyon modeli için yeterlilik testleri yapılmıştır. Grafikselsel olarak sonuçlar Şekil 6.23’de verilmiştir. Normal olasılık dağılım grafiği incelendiğinde hataların normal dağılım sergilediği söylenebilir. Histogram grafiği de bu sonucu desteklemektedir. Şekil 6.24’de normalite testi sonucu görülmektedir. Burada %95 güven aralığında p değeri 0.785 olarak hesaplanmış olup hataların normal dağılım sergilediği kesin olarak söylenebilir. Sabit varyansın kontrolü için hatalarla tahmin edilen değerler arasındaki serpilme diyagramı Şekil 6.23’de incelenmektedir. Serpilme diyagramı üzerinde yer alan noktalar kendi içerisinde herhangi bir yapı sergilememekte, rassal olarak dağılmaktadır. Hataların varyansları sabittir. Zamanla hatalarda meydana gelen değişim Şekil 6.23’de yer alan serpilme diyagramında görülmektedir. Diyagrama göre hataların zamanla değişiminde herhangi bir yönelme görülmemektedir. Hatalar birbirlerinden bağımsızdır. Modelin yeterli kabul edilmesi için gerekli tüm koşullar sağlanmaktadır.



Şekil 6.23. Atritör değirmen için kurulan modelin yeterlilik test diyagramları(D90 için hata grafikleri)



Şekil 6.24. Atritör değirmen için kurulan modelin Normalite testi

Model için kurulan regresyon denklemi (6.9)'da verilmiştir. Korelasyon katsayısı, R^2 değeri %79,5 olarak hesaplanmıştır. Kurulan bu model, %79,5 oranında veri setini temsil etmektedir.

$$A_{D90} = 5,30 - 1,60 x_1 - 0,188 x_2 - 0,173 x_3 + 0,196 x_4 + 0,521 x_1 * x_4 \quad (6.9)$$

6.5. Ham BN'ün Planatery Değirmende Öğütülmesi Sonuçları

6.5.1. Kuru öğütme sonuçları

Planatery değirmende kuru öğütme denemelerine ait deney iş planı Çizelge 6.12'de ve liç sonrası ölçülen tane boyut analiz sonuçları, (D10, D50, D90) Şekil 6.25'de yer almaktadır. Yanıt olarak D90 değerleri kullanılmıştır. Deney sonuçları için kurulan H_0 ve H_1 hipotezleri (6.10) ve (6.11)'de verilmiştir.

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{16} \quad (6.10)$$

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_{16} \quad (6.11)$$

Çizelge 6.12 Planatery değirmen kuru öğütme deney iş planı ve tane boyut analiz sonuçları

Deney No	Bağımsız değişkenler			Deney No	Bağımsız değişkenler		
	Öğütme Süresi(x_1)	Öğütme Hızı(x_2)	Bilya toz Oranı(x_3)		Öğütme Süresi(x_1)	Öğütme Hızı(x_2)	Bilya toz Oranı(x_3)
PK1	1	1	1	PK9	1	1	1
PK2	1	1	2	PK10	1	1	2
PK3	1	2	1	PK11	1	2	1
PK4	1	2	2	PK12	1	2	2
PK5	2	1	1	PK13	2	1	1
PK6	2	1	2	PK14	2	1	2
PK7	2	2	1	PK15	2	2	1
PK8	2	2	2	PK16	2	2	2

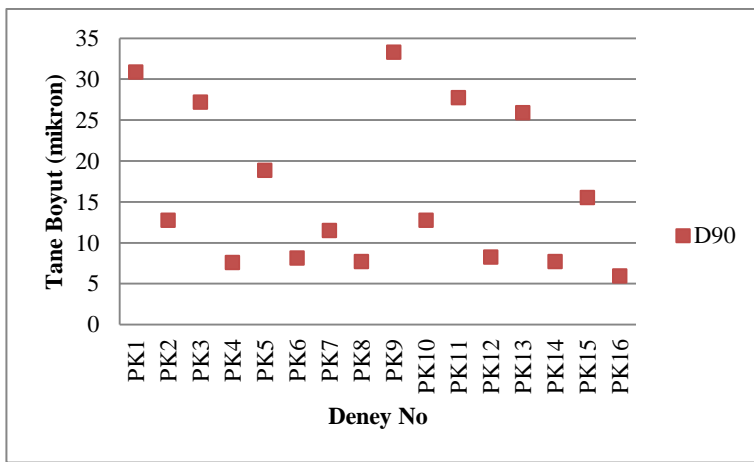
%95 ($\alpha = 0,05$) güven aralığında numunelerin varyans analizi yapılmıştır (Çizelge 6.13). x_1 (öğütme süresi), x_2 (öğütme hızı) ve x_3 (bilya toz oranı) bağımsız değişkenleri için kurulan H_0 hipotezi $p < \alpha$ için reddedilmiş ve bu faktörlerin çıktı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Üçlü etkileşimlerin yanıt üzerine herhangi bir etkisi yokken ikili etkileşimlerden yalnızca x_1*x_3 'ün yanıt üzerine etkisi tespit edilmiştir. Şekil 6.26'da faktörlerin yanıt üzerine olan ana etkileri grafiksel olarak yer almaktadır. Öğütme süresi, öğütme hızı ve bilya toz oranının yüksek seviyelerinde daha düşük tane boyutu elde edilmektedir.



a)



b)

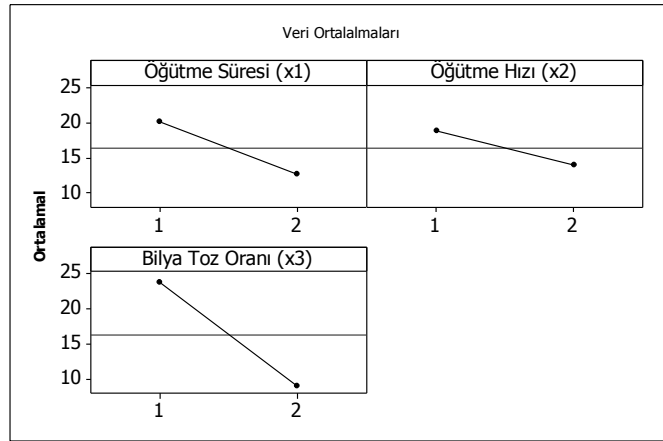


c)

Şekil 6.25. Planetary değirmen kuru öğütme deneyleri tane boyut analiz sonuçları a) D10, b) D50, c) D90

Çizelge 6.13. Planatery değirmen kuru öğütme denemeleri D90 için Varyans Analizi (ANOVA Tablosu)

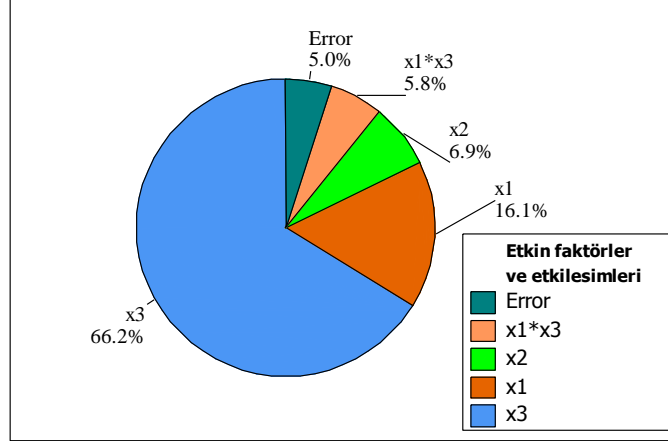
Faktörler	SD	Seq SS	MS	F	P
x1	1	218.86	218.86	35.25	0.0
x2	1	94.32	94.32	15.19	0.002
x3	1	900.71	900.71	145.09	0.0
x1*x3	1	78.49	78.49	12.64	0.005
Error	11	68.29	6.21		
Total	15	1360.65			



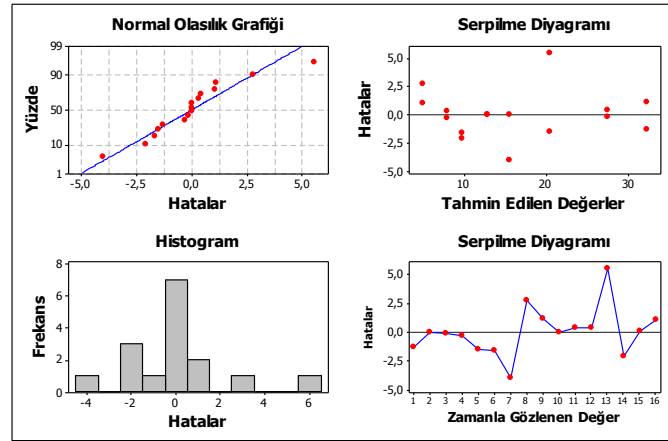
Şekil 6.26. Planatery değirmen kuru öğütme denemelerine ait D90 yanıtı için ana etki grafiği

Şekil 6.27’de etkin olan faktörler ve hataların çıktı üzerine olan etkileri pasta grafiğinde görülmektedir. Çıktı üzerine en fazla etkiyi %66,2 bilya toz oranının yaptığı bulunmuştur. Ana etkilerin ve etkileşimlerin belirlenmesi sonrasında oluşturulacak olan matematiksel modelin yeterlilik testleri yapılmıştır. Şekil 6.28’de planatery değirmen için D90 çıktıları kullanılarak hata analizi grafikleri verilmiştir. Normal olasılık dağılım grafiği incelendiğinde hataların normal dağılım sergilediği söylenebilir. Normalite testi sonucunda p değeri 0,255 olarak hesaplanmıştır(Şekil 6.29). Bu sonuç hataların kesin olarak normal dağılım sergilediğini göstermektedir. Sabit varyansın kontrolü için hatalarla tahmin edilen değerler arasındaki serpilme diyagramı Şekil 6.28’de incelenmektedir. Serpilme diyagramı üzerinde yer alan noktalar kendi içerisinde herhangi azalan ya da artan bir yapı sergilememekte, rassal olarak dağılmaktadır. Hataların varyansları sabittir. Zamanla hatalarda meydana gelen değişim aynı grafikteki serpilme diyagramında yer almaktadır. Diyagrama göre hataların zamanla değişiminde

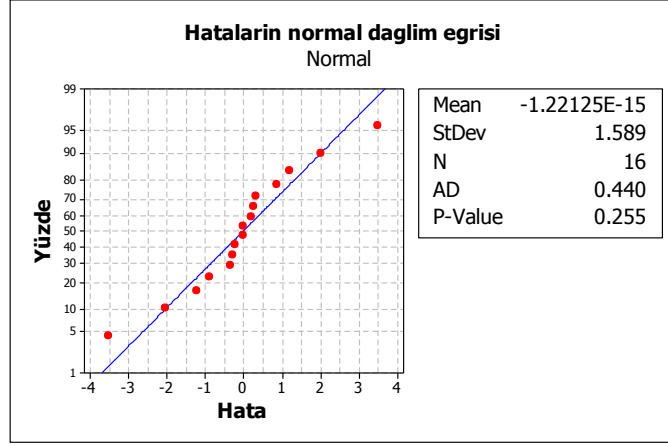
herhangi bir yönelme görülmemektedir. Hataların birbirlerinden bağımsızdır. Modelin yeterli kabul edilmesi için gerekli tüm koşullar sağlanmaktadır.



Şekil 6.27. Planatery değirmen kuru öğütme sisteminde faktör ve etkileşimlerin dağılımları



Şekil 6.28. Planatery değirmen kuru öğütme sistemi için hata analizi (yeterlik testi)



Şekil 6.29. Planatery değirmen kuru öğütme sistemi için Normalite testi

Model için kurulan regresyon denklemi (6.12)'de yer almaktadır. Korelasyon katsayısı, R^2 değeri %95 olarak hesaplanmıştır. Kurulan bu model, %95 oranında veri setini temsil etmektedir.

$$PK_{D90} = 77,2 - 20,7 x_1 - 4,86 x_2 - 28,3 x_3 + 8,86 x_1 * x_3 \quad (6.12)$$

6.5.2. Yaş öğütme sonuçları

Planatery değirmende yaş öğütme denemeleri saf su ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylere ait iş planı Çizelge 6.14'de ve saflaştırma sonrası ölçülen tane boyut analiz sonuçları Şekil 6.30'da verilmiştir. Yanıt olarak D90 değerleri kullanılmıştır. Deney sonuçları için kurulan H_0 ve H_1 hipotezleri (6.13) ve (6.14)'de verilmiştir.

Deney sonuçları için kurulan hipotezler;

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_{32} \quad (6.13)$$

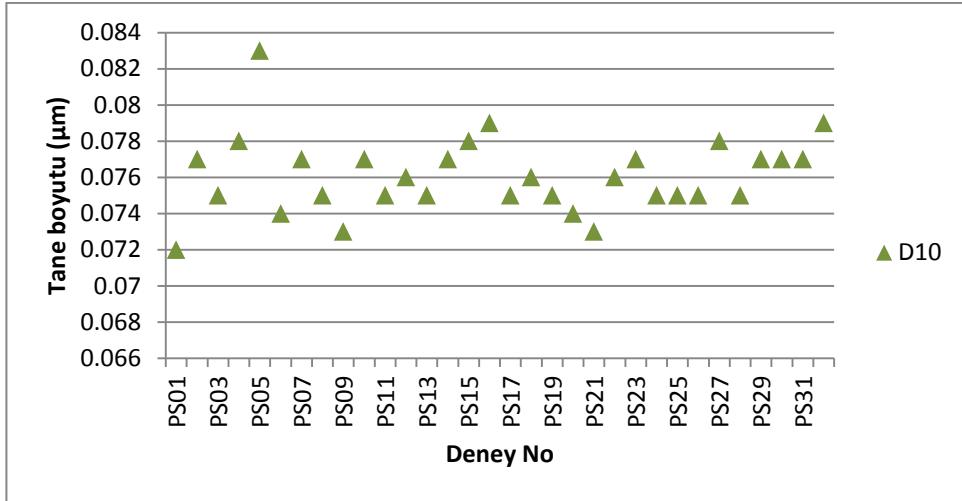
$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_{32} \quad (6.14)$$

şeklindedir. %90 ($\alpha = 0,1$) güven aralığında numunelerin varyans analizi yapılmıştır. Çizelge 6.15'da oluşturulan son ANOVA tablosu verilmiştir. z_1

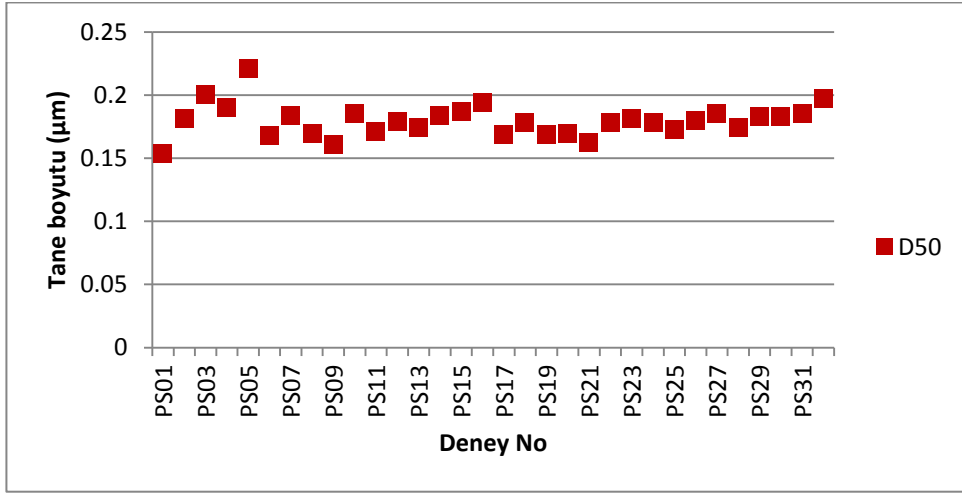
(öğütme süresi), z_2 (öğütme hızı) ve z_3 (katı madde miktarı) ve z_4 (bilya toz oranı) bağımsız değişkenleri için kurulan H_0 hipotezi $p < \alpha$ için reddedilmiş ve bu faktörlerin çıktı üzerine etkisi olduğu belirlenmiştir. Öğütme hızı ve top toz oranı ($z_2 * z_4$) ile katı madde miktarı ve top toz oranı ($z_3 * z_4$) arasında ikili etkileşimler bulunmaktadır. Bağımsız değişkenler arasında ($z_1 * z_2 * z_3$) ve ($z_1 * z_3 * z_4$) üçlü etkileşimleri bulunduğundan etkin olmayan ikili etkileşimler de ANOVA tablosunda yer almaktadır. %90 güven aralığında dörtlü etkileşim bulunmaktadır. Faktörlerin ana etkilerinin grafiksel gösterimi Şekil 6.31 verilmiştir.

Çizelge 6.14. Planatery değirmen su sistemi deney iş planı

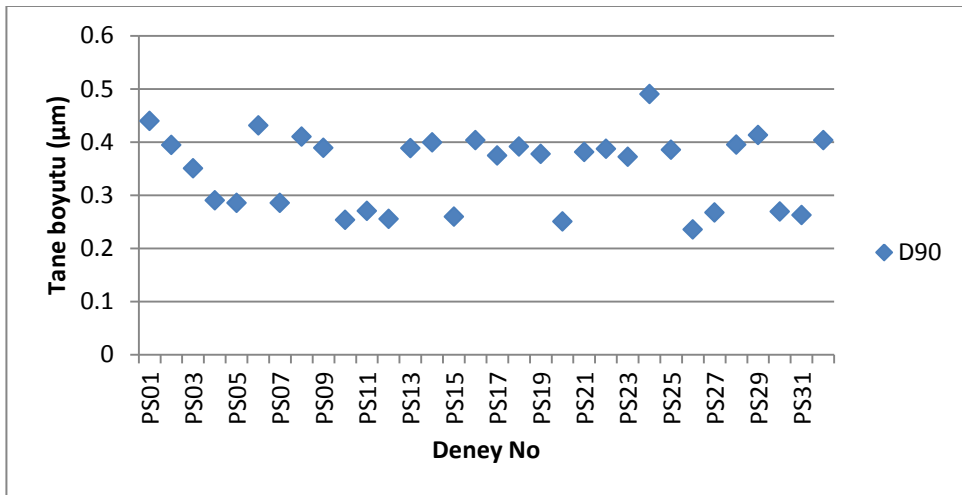
Deney No	Bağımsız değişkenler				Deney No	Bağımsız değişkenler			
	Öğütme Süresi(z_1)	Öğütme Hızı(z_2)	Katı madde miktarı(z_3)	Bilya toz Oranı (z_4)		Öğütme Süresi(z_1)	Öğütme Hızı(z_2)	Katı madde miktarı(z_3)	Bilya toz Oranı (z_4)
PS01	1	1	1	1	PS17	1	1	1	1
PS02	1	1	1	2	PS18	1	1	1	2
PS03	1	1	2	1	PS19	1	1	2	1
PS04	1	1	2	2	PS20	1	1	2	2
PS05	1	2	1	1	PS21	1	2	1	1
PS06	1	2	1	2	PS22	1	2	1	2
PS07	1	2	2	1	PS23	1	2	2	1
PS08	1	2	2	2	PS24	1	2	2	2
PS09	2	1	1	1	PS25	2	1	1	1
PS10	2	1	1	2	PS26	2	1	1	2
PS11	2	1	2	1	PS27	2	1	2	1
PS12	2	1	2	2	PS28	2	1	2	2
PS13	2	2	1	1	PS29	2	2	1	1
PS14	2	2	1	2	PS30	2	2	1	2
PS15	2	2	2	1	PS31	2	2	2	1
PS16	2	2	2	2	PS32	2	2	2	2



a)



b)

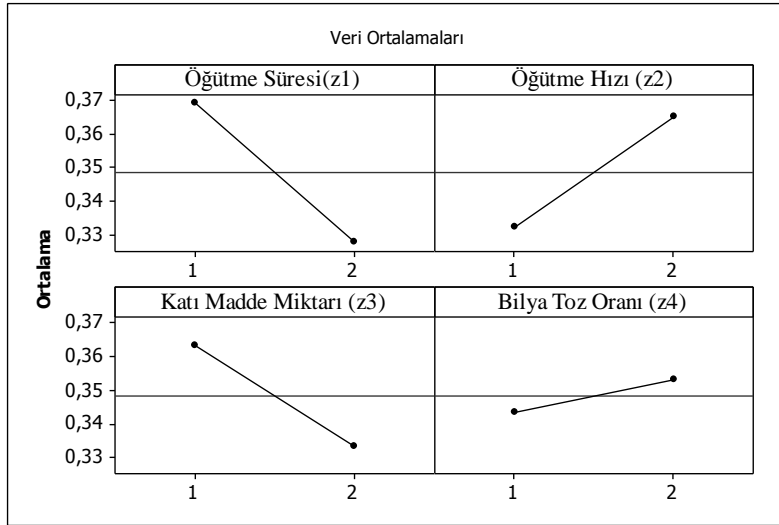


c)

Şekil 6.30. Planatery değirmen su sistemi tane boyut analiz sonuçları a) D10, b) D50, c) D90

Çizelge 6.15. D90 için Varyans Analizi (ANOVA Tablosu)

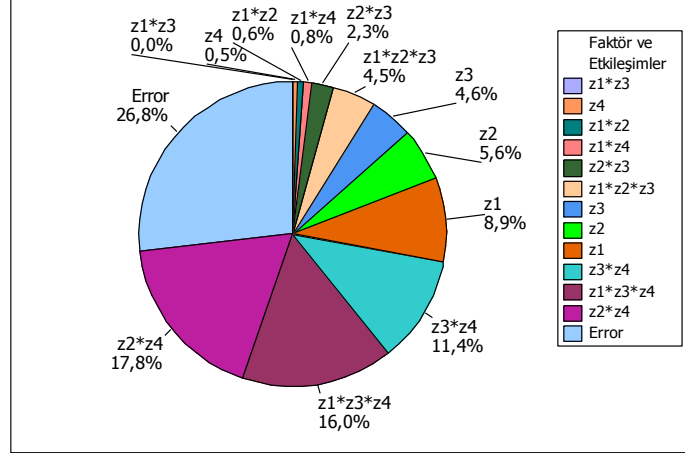
Faktörler	SD	Seq SS	MS	F	P
z_1	1	0.013654	0.013654	6.32	0.021
z_2	1	0.008548	0.008548	3.96	0.061
z_3	1	0.007051	0.007051	3.26	0.087
z_4	1	0.000790	0.000790	0.37	0.553
$z_1 * z_2$	1	0.000914	0.000914	0.42	0.523
$z_1 * z_3$	1	0.000053	0.000053	0.02	0.878
$z_1 * z_4$	1	0.001263	0.001263	0.58	0.454
$z_2 * z_3$	1	0.003549	0.003549	1.64	0.215
$z_2 * z_4$	1	0.027320	0.027320	12.64	0.002
$z_3 * z_4$	1	0.017531	0.017531	8.11	0.010
$z_1 * z_2 * z_3$	1	0.006933	0.006933	3.21	0.089
$z_1 * z_3 * z_4$	1	0.024476	0.024476	11.33	0.003
Error	19	0.041051	0.002161		
Total	31	0.153130			



Şekil 6.31. Planatery değirmende öğütme ortamının su olduğu sistemin D90 yanıtı için ana etki grafiği

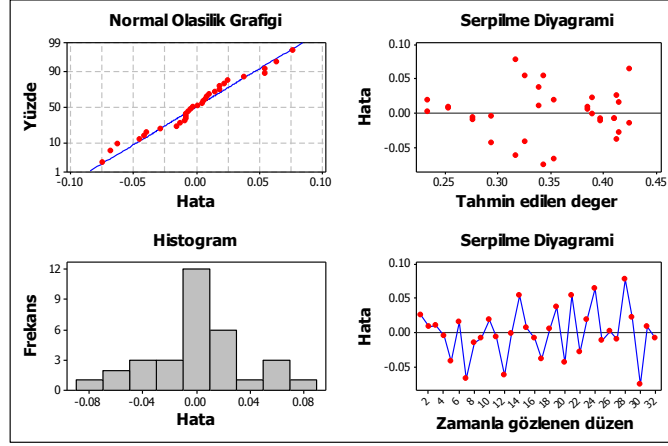
Planatery değirmende ortamın su olduğu sistemde, öğütme süresinin (z_1) ve katı madde miktarının (z_3) yüksek seviye, öğütme hızının (z_2) ve bilya toz oranının (z_4) düşük seviye seçilmesi ile en düşük ortalama D90 değeri elde edilmektedir. (2121) koşulunda gerçekleştirilen PS11 ve PS27 numunelerinin D90 değerleri sırasıyla 0,27 μ m ve 0,267 μ m'dir. Bilya toz oranının %95 güven

aralığında ortalama D90 değerine etkisi olmamasına karşın öğütme hızı (z_2*z_4) ve katı madde miktarı (z_3*z_4) ile ikili ve öğütme süresi ve katı madde miktarı ($z_1*z_3*z_4$) ile üçlü etkileşim içerisinde. Şekil 6.32’de etkin olan faktörler ve hataların çıktı üzerine olan etkileri pasta grafiğinde görülmektedir.



Şekil 6.32. Planetary değirmen deney tasarımında faktörler, etkileşimler ve hataların ortalama D90 yanıtına olan etkilerinin yüzdesele dağılımı

Ana etkilerin belirlenmesi sonrasında oluşturulacak olan modelin yeterlilik testleri yapılmıştır. Şekil 6.33’de planetary değirmende ortamın su olduğu öğütme denemeleri için D90 çıktıları kullanılarak hata analizi grafikleri görülmektedir. Normal olasılık dağılım grafiği incelendiğinde hataların normal dağılım sergilediği söylenebilir. Sabit varyansın kontrolü için hatalarla tahmin edilen değerler arasındaki serpilme diyagramı üzerinde yer alan noktalar kendi içerisinde herhangi azalan ya da artan bir yapı sergilememekte, rassal olarak dağılmaktadır. Model yeterliliği için gerekli ikinci koşul hata varyanslarının sabit olmasıdır. Rassal dağılım bunun kanıtıdır. Aynı şekilde zamanla hatalarda meydana gelen değişimin yer aldığı serpilme diyagramında hataların zamanla değişimi rassal bir yapı göstermektedir. Hatalar birbirinden bağımsızdır. Modelin yeterli kabul edilmesi için gerekli tüm koşullar sağlanmaktadır.



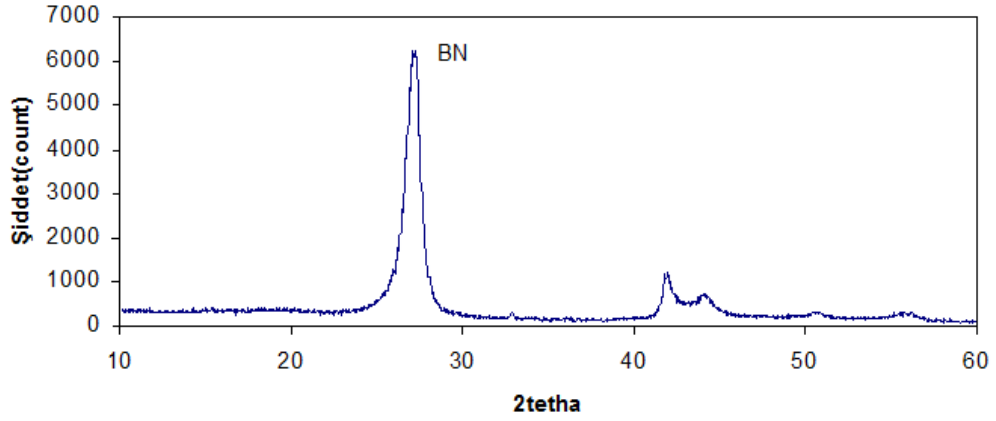
Şekil 6.33. Planetary değirmende öğütme ortamının su olduğu sistemin, D90 için hata analizi grafikleri

Model için kurulan regresyon denklemi (6.15)'de yer almaktadır. Korelasyon katsayısı, R^2 değeri %73,2 olarak hesaplanmıştır. Kurulan bu model, %73,2 oranında veri setini temsil etmektedir.

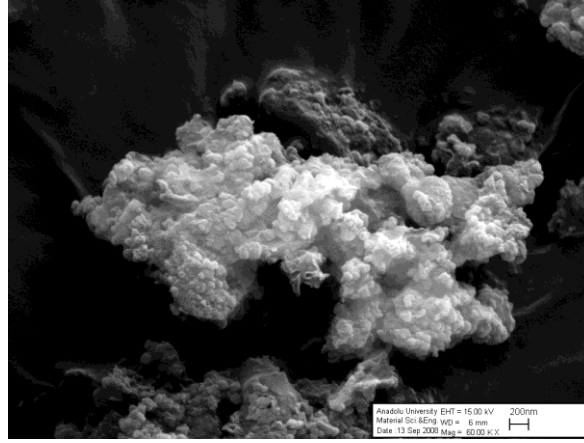
$$\begin{aligned}
 PS_{D90} = & 0,613 + 0,190 z_1 - 0,503 z_2 - 0,008 z_3 + 0,230 z_4 + 0,198 z_1 * z_2 \\
 & - 0,150 z_1 * z_3 - 0,357 z_1 * z_4 + 0,219 z_2 * z_3 + 0,117 z_2 * z_4 - \\
 & - 0,238 z_3 * z_4 - 0,118 z_1 * z_2 * z_3 + 0,221 z_1 * z_3 * z_4
 \end{aligned} \quad (6.15)$$

6.6. tBN'nin Karakterizasyonu

Bilyalı, atritör ve planetary değirmenlerde, farklı koşullar altında öğütülen ham BN numuneleri liç işlemi sonrasında vakumlu süzme yöntemi ile susuzlaştırılmıştır. Filtre kâğıdı kullanılarak yapılan süzme işlemi sonrasında kek halinde etüvde kurutulmuştur. Keklerden alınan numunelere XRD analizi yapılmıştır. Şekil 6.34'de bir numuneye ait x ışınları paterni yer almaktadır. Tüm numuneler x ışınları difraktogramında 23° ile 29° açıları arasında düşük şiddette oldukça geniş bir pike ve 40° ila 44° 'de diğer bir pike sahiptir. Bu piklerin birbirlerinden ayrı olmaması BN'ün tamamen kristalleşmediğinin bir göstergesidir. Yapı kısmi kristalleşmiş turbostratik durumdadır. Şekil 6.35'de bir numunenin liç sonrası SEM görüntüsü yer almaktadır. Yapı nanopartiküllerden oluşan topaklar şeklindedir.



Şekil 6.34. Liç işlemi sonrasında bir numuneye ait x ışınları difraktogramı



Şekil 6.35. tBN numunesine ait SEM görüntüsü

6.6.1. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin tane boyut analiz sonuçları

Çizelge 6.1, 6.4 ve 6.7’de bilyalı değirmen kuru ve yaş öğütme denemeleri numune kodları, deney koşullarının kodları yer almaktadır. Üç bağımsız değişkenin ham BN’ün tane boyutu üzerine olan etkisi incelenmiş ve kuru öğütme sisteminde, öğütme hızı (x_2) dışında, öğütme süresinin (x_1) ve bilya toz oranının (x_3) tane boyutuna etkisinin olduğu belirlenmiştir. Seçilen öğütme hızlarının tane boyuta herhangi bir etkisi yoktur ve en düşük tane boyutunun elde edileceği seviyeler (111) koşullarıdır. Diğer taraftan yaş öğütme (su ve izopropil alkol) sistemi incelendiğinde ortamın su olduğu koşulda tüm faktörlerin (öğütme süresi, öğütme hızı ve katı konsantrasyonu) tane boyuta etki ettiği bulunmuştur. En düşük

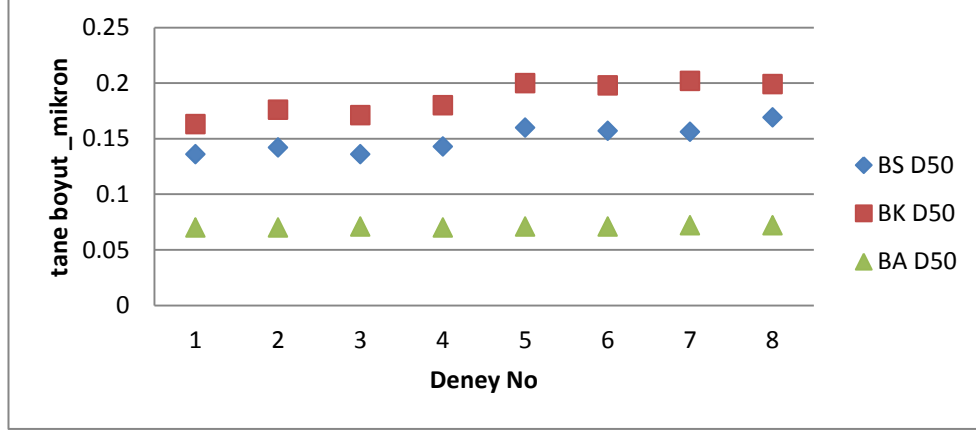
tane boyutu eldesi yine BS01 numunesinde (111) koşulunda elde edilmektedir. Ortamın alkol olduğu sistemde ise öğütme süresinin ve öğütme hızının tane boyutuna etki ettiği, katı madde miktarının bu seviyelerde etkisinin olmadığı bulunmuş ve en düşük tane boyutu eldesi BA01 numunesinde (111) koşulunda elde edilmektedir. Yüksek öğütme hızı ve süresi, kuru ve yaş öğütme sisteminde tane boyutu azaltmaya yönelik bir iyileştirme yapmamaktadır.

Öğütme hızı ve süresi öğütme haznesinde yüksek enerjilere neden olur ve bu da deformasyonu artırarak tane boyutunda küçülmeye neden olur. Buna karşın bu deneylerde yüksek öğütme zamanının ve hızının tane boyutuna olumsuz etkisi olduğu görülmüştür. Yüksek öğütme zamanı tanelerin topaklaşmasına neden olmaktadır. Hazne içerisindeki bilyaların çarpışmalarıyla üretilen enerjinin öğütmede kullanılmayan bir kısmı tanelerin biraraya gelmelerine sebep olmaktadır. Tomasi ve ark. (1998) benzer bir sonucu yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde elde etmiş ve değirmenin nanoboyutlu tozlarda kuvvetli aglomerasyona neden olduğunu belirtmiştir. Sürenin gereğinden fazla uzun olmasının tane boyutunu küçültmede olumlu bir etkisi yoktur. Uzun süreli öğütme değirmen iç cidarının ve bilyaların aşınmasına sebep olduğu gibi malzemeye de kirlilik getirmektedir.

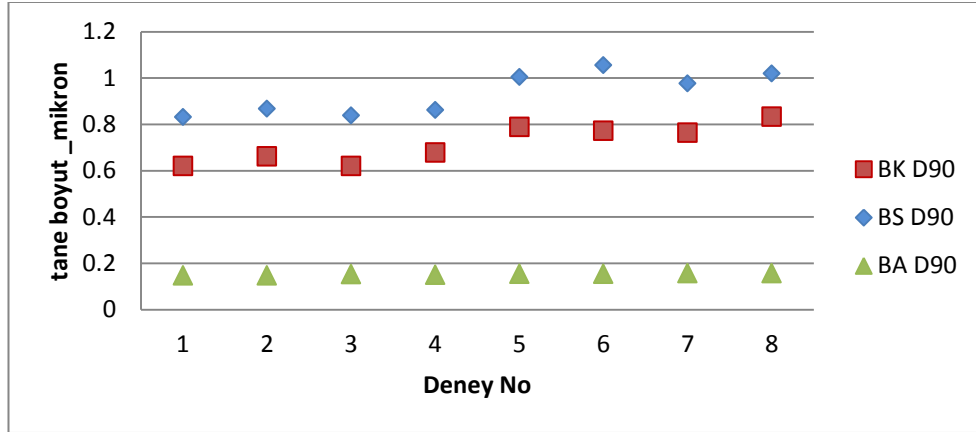
tBN numunelerine ait tane boyut analiz sonuçları kendi içlerinde incelendiğinde D10 ve D50 değerlerinde önemli farklılıkların bulunmadığı tespit edilmiştir. Ancak kuru ve yaş ortamlarda yapılan öğütmelerin tBN'nin ortalama tane boyutu üzerine olan etkisi farklılık göstermektedir(Şekil 6.36). En düşük D50 değerine sahip tozların eldesi ortamın, alkol olduğu koşullarda mümkün olmaktadır. Öğütme mekanizmaları gereği, öğütme ortamında etkin hareketin sağlanması öğütme işlemini daha verimli hale getirmektedir. Ham BN'ün izopropil alkol içerisinde saf suya oranla daha kararlı olması değirmen içerisindeki öğütme davranışını olumlu etkilediği bu sonuçlarla desteklenmektedir.

Bilyalı değirmende öğütme işleminde numunelerin D50 değerlerinin aksine D90 değerleri kendi içlerinde değişkenlik göstermektedir. Bu değişkenlik deney parametreleri ve bunların seviyelerinin belirlenmesinde kullanılmıştır. D90 değerleri öğütücü ortam farklılıklarına göre incelendiğinde, numunelerin D50

değişimi ile aynı trendi göstermemektedir(Şekil 6.37). Öğütme işlemi bir bütün olarak ele alındığında toplam öğütülen malzemenin %90'ını temsil eden D90 değeri için en düşük tane boyutu ortamın alkol olduğu koşulda elde edilmiştir. Buna karşın ortamın su olduğu koşulda en yüksek tane boyutlar elde edilmektedir.



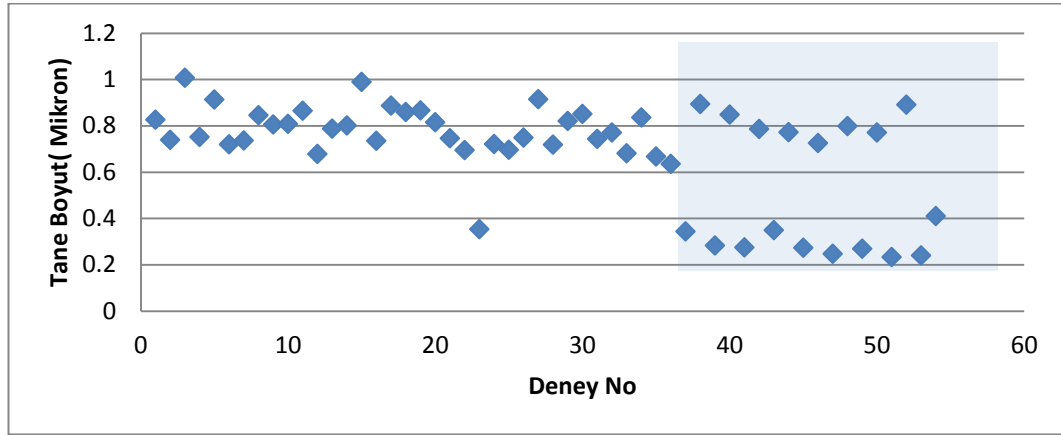
Şekil 6.36. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin D50 değerlerinin öğütme ortamına göre değişimi



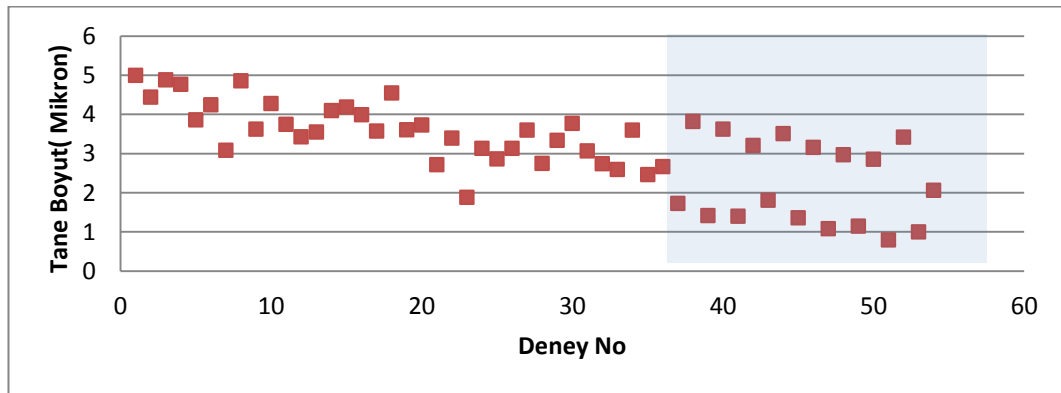
Şekil 6.37. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin D90 değerlerinin öğütme ortamına göre değişimi

6.6.2. Atritör değirmende öğütülen numunelerin tane boyut analiz sonuçları

Atritör değirmen öğütme denemeleri numunelerinin kodları, deney koşullarının kodları Çizelge 6.9’da ve tane boyut analiz sonuçları Şekil 6.19’da (D10, D50 ve D90) verilmiştir. 4 bağımsız değişkenin, x_1 (öğütme süresi), x_2 (öğütme hızı), x_3 (katı madde miktarı) ve x_4 ’in (ortam) ham BN’ün öğütülmesi ile tane boyutuna etki ettiği belirlenmiştir. Ortamın D50 ve D90 tane boyutuna etkisi, sırasıyla Şekil 6.38 ve 6.39’de verilmiştir. 37 numaralı deneyle birlikte D50 ve D90 değerlerindeki değişim ortama bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ortamın su olduğu koşullarda tane boyutunun azalan yönde değiştiği ve belirgin bir farklılığın meydana geldiği tespit edilmiştir.



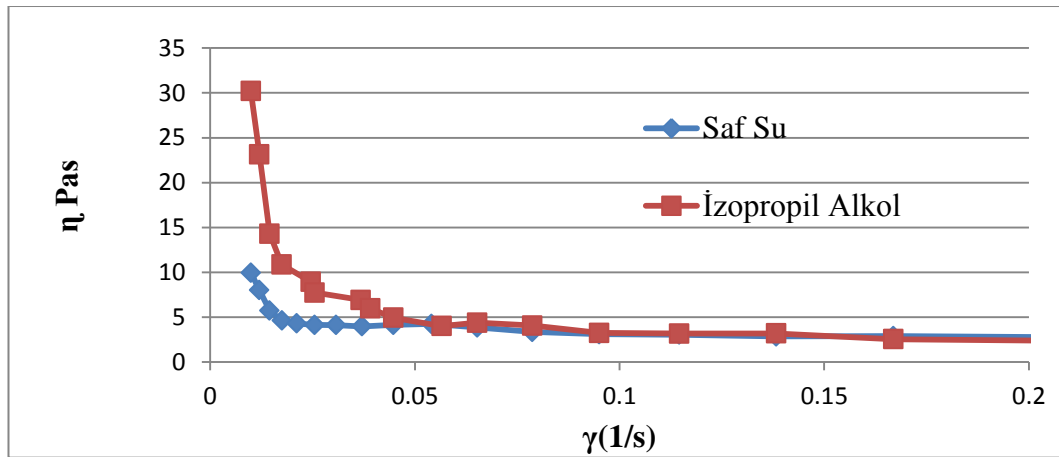
Şekil 6.38. Atritör değirmende öğütülen numunelerin D50 tane boyut değişimleri



Şekil 6.39. Atritör değirmende öğütülen numunelerin D90 tane boyut değişimleri

En düşük D90 değeri, Şekil 6.16'da yer alan ana etki grafiği incelendiğinde (3331) deney koşullarında meydana gelmektedir. Bu koşullar A53 ve A107 no'lu deneylere ait koşullar olup ölçülen tane boyut değerleri sırasıyla $D_{50}=0,24$, $D_{90}=0,999$ μm ve $D_{50}=0,269$ μm , $D_{90}=1,415$ μm 'dur.

Bilyalı değirmenin aksine ortamın su olması ile atritör değirmende daha düşük tane boyutuna sahip tozlar elde edilmektedir. Mikron altı tane boyut aralığında süspansiyonların davranışı temelde tane-tane etkileşimlerinden kaynaklanır. Bu etkileşimlerden dolayı tanelerde aglomeresyon meydana gelir ve süspansiyonun viskozitesi de artar(Stenger, 2005a-b;Knike, 2008;). Viskozitenin artması öğütme verimini etkiler. Atritör değirmenlerde basma kuvvetleri kadar kayma kuvvetlerinin etkin olması BN tanelerinin basal düzlemler arasındaki Van der Waals bağlarını kolaylıkla kopartabilecek olması ve ham BN'ün izopropil alkol içerisinde dağılma özellikleri düşünüldüğünde dağılan taneler ortamdaki viskoziteyi artıracaktır. Öğütme ortamına göre viskozitede meydana gelen değişimin belirlenmesi için tüm diğer koşullar aynı tutularak su ve izopropil alkol ortamında öğütmeler gerçekleştirilmiştir. Öğütme sonrası çamurların uygulanan gerilmeye karşı viskoziteleri ölçülmüştür (Şekil 6.40). İzopropil alkol ortamında öğütme sonrası viskozitenin daha yüksek olduğu görülmüştür.



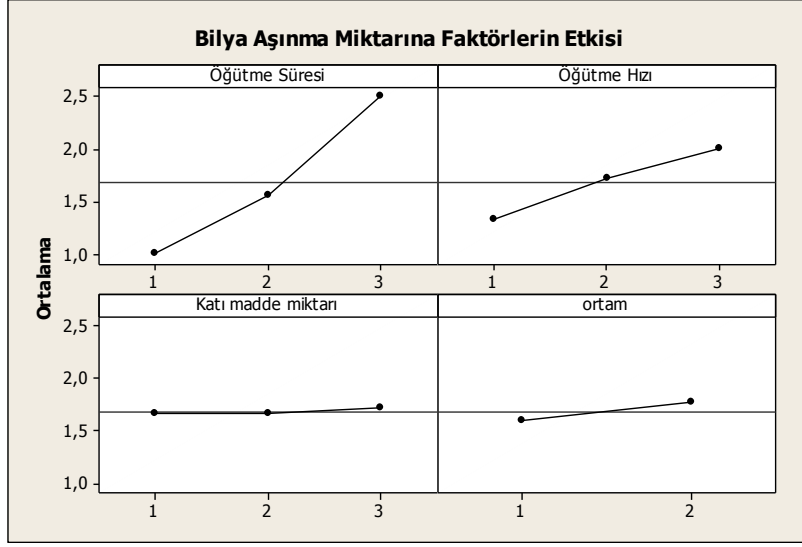
Şekil 6.40. (3321) ve (3322) koşullarında öğütme sonrası süspansiyonların viskoziteleri

Atritör değirmen öğütme sisteminde en yüksek tane boyutu (1112) koşulunda elde edildiği tespit edilmiştir. Ortamın alkol olduğu bu koşul A02 ve

A56 numaralı deneylere aittir. Bu numunelerin ortalama tane boyutları sırasıyla, $D_{50}=0,739\mu\text{m}$, $D_{90}=4,435\mu\text{m}$ ve $D_{50}=0,819\mu\text{m}$, $D_{90}= 4,649\mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

Atritör değirmenlerde kullanılan bilya boyutu elde edilecek ürünün tane boyutunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bilya boyutunun tane boyutuna etkisi üzerine yapılan çalışmaların büyük bir bölümünde küçük boyuta sahip bilyaların tercih edilmesi ile ürünün tane boyutunun küçüldüğü belirtilmektedir. Bu durum besleme tane boyutu ile orantılı olarak belli bilya boyutuna kadar devam etmekte, daha ince bilya kullanılması sonucunda ise çarpışma anında açığa çıkan enerjinin azalması nedeni ile bilyaların iri taneleri parçalaması güçleşecektir. Bir çok araştırmacıya göre optimum “bilya/toz oranı” 5-20 aralığında olduğu belirtilmektedir (Mankosa, 1986; Zheng, 1996; Dikmen, 2004). Bu çalışmada, faktörler ve seviyeleri belirlenirken yapılan deneysel çalışmalarda bilya/toz oranı 10:1 olarak belirlenmiştir. Daha az olduğunda etkin bir öğütmenin olmadığı, daha fazla olduğunda ise değirmen içi aşınmanın fazla olduğu tespit edilmiştir.

En uygun bilya toz oranı olarak belirlenen 10:1 koşulunda değirmen içerisinde bilyalardan kaynaklanan kirliliğin meydana geldiği tespit edilmiştir. Öğütme sonrasında elde edilen süspansiyonların renk farkı grilik derecesine göre görsel olarak sınıflandırılmıştır. Buna göre Açık Gri, 1; Orta Gri, 2 ve Koyu Gri , 3 olarak kodlanmıştır. Minitab 15.0 programı kullanılarak bağımsız değişkenlerin bilya aşınmasına olan ana etkileri belirlenmiştir. Şekil 6.41’de faktörlerin bilya aşınmasına olan etkisi grafiksel olarak verilmiştir. Kirlilik, öğütme süresi ve öğütme hızının artmasıyla belirgin bir artış göstermektedir. Öğütücü ortamın alkol olduğu durumlarda (yüksek seviye) ise değirmen içi aşınmanın sulu ortama (düşük seviye) göre biraz daha fazla olduğu ancak katı madde miktarının kirliliğe karşı bu seviyelerde belirgin bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.



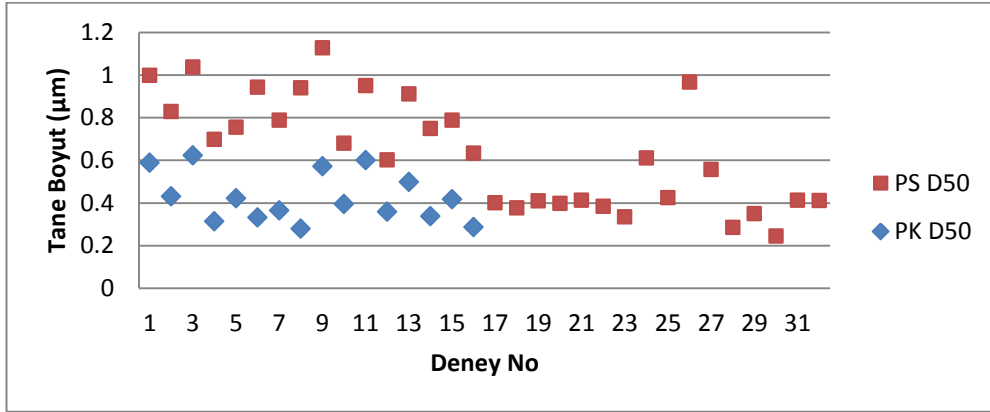
Şekil 6.41. Öğütme sırasında bilya aşınma miktarına etki eden faktörler

Doğrudan tanelerin kimyasal metotla nano boyutta üretilmesinin yanısıra atritör değirmenler kullanılarak yaş öğütme ile tanelerin nano boyuta indirilmesi nano tozların üretimde kullanılan yöntemlerden biridir. Dezavantajı, değirmen ve öğütücü elemanların çok yüksek enerjilere gereksinimi ve bunun da ürünün kirlenmesine neden olmasıdır (Breitung-Faes, 2008). Kimyasal metoda göre en önemli avantajı ise sürecin büyütülebilirlik kapasitesinin sınırsız oluşudur (Mende, 2005). Bu çalışmada atritör değirmenlerin kullanılması değirmen aşınması ve kirlilik açısından olumsuzluk olarak görülse de uygulanan kayma kuvvetlerinin plakaların kırılmadan birbirinden ayrılarak yüksek aspekt oranında plakaların elde edilebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle karşılaşılan kirlilik problemi liç işlemi ile giderilebileceği için gözardı edilmiştir.

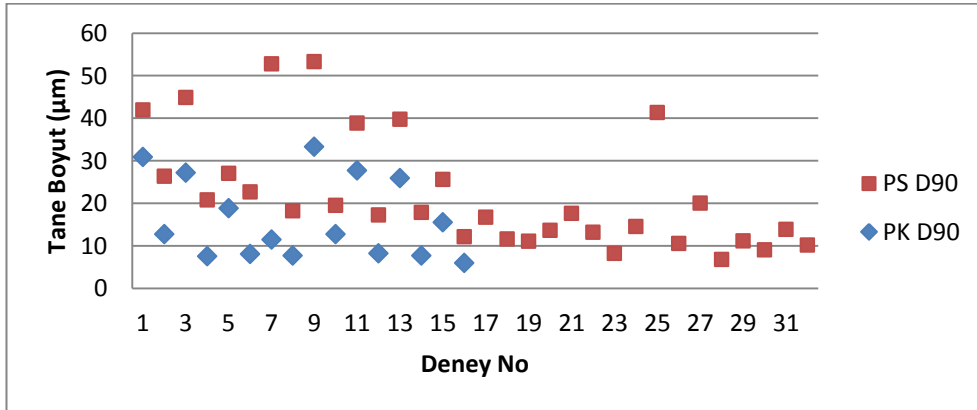
6.6.3. Planetary değirmende öğütülen numunelerin tane boyut analiz sonuçları

Planetary değirmende kuru ve yaş öğütme denemeleri numune kodları ve deney koşulları Çizelge 6.12 ve 6.14'de tane boyut analiz sonuçları Şekil 6.25 ve Şekil 6.30'da verilmiştir. Kuru öğütme sisteminde öğütme süresi (x1), öğütme hızı ve bilya toz oranı (x3) etkin faktörler olarak bulunmuştur. En düşük tane boyutu (222) öğütme koşullarının uygulandığı PK16 kodlu numune ile elde

edilmiştir (D50=0,289 μ m ve D90=5,952 μ m). Yaş öğütme sisteminde, z_1 (öğütme süresi), z_2 (öğütme hızı), z_3 (katı madde miktarı) ve z_4 (bilya toz oranı) faktörlerinin seçilen seviyelerde tane boyutuna etki ettiği tespit edilmiştir. En düşük tane boyutu (2121) koşuluna ait PS11 (D50=0,107 ve D90 =0,27) ve PS27 (D50=0,106 ve D90 =0,267) kodlu numelerde elde edilmiştir. Kuru ve yaş öğütme sistemleri birlikte incelendiğinde kuru öğütme yapılarak daha düşük tane boyutuna sahip tozların elde edileceği tespit edilmiştir (Şekil 6.42 ve Şekil 6.43).



Şekil 6.42. Planatery değirmende öğütülen numunelerin D50 tane boyut değişimleri

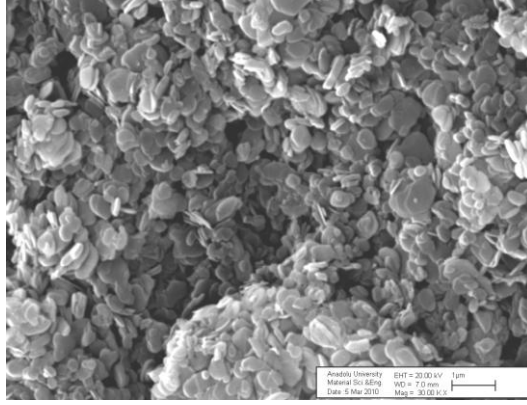


Şekil 6.43. Planatery değirmende öğütülen numunelerin D90 tane boyut değişimleri

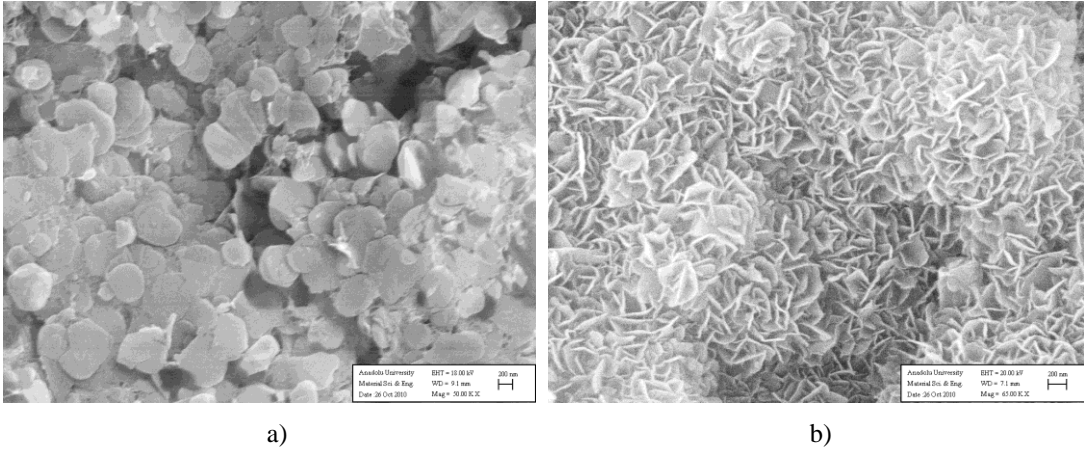
6.7. hBN'in Karakterizasyonu

Kısmi kristalleşmiş tBN yapının tamamen kristalizasyonunun gerçekleştirilmesi için kekler aynı koşullar altında ısıtılma tabii tutulmuştur. Numunelerin karakterizasyonu için ısıtılma gören kekler halkalı değirmende 30 sn süre ile öğütülmüştür. Halkalı değirmende yapılan bu öğütme işleminin ısıtılma sonrası hBN plakalarında bırakabileceği etkinin araştırılması için rasgele seçilen bir numunenin SEM'de karakterizasyonu yapılmıştır.

Numune olarak planatery değirmen su sisteminde P16 kodlu numune ve numunenin ikinci tekrarı olan P32 kodlu numune kullanılmıştır. Şekil 6.44'de öğütülmüş P16 numunesine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 6.45'de ise P32 numunesine ait ısıtılma sonrası katının kırılarak yüzeyden (a) ve kesitten (b) alınan SEM görüntüleri yer almaktadır. Liç işleminin susuzlaştırma işleminin vakum ile yapılması plakaların üst üste yığılmasına neden olmaktadır. Yüksek aspekt oranının istendiği plakaların eldesi için ısıtılma öncesinde plakaların düzgün bir şekilde üst üste dizilmesi tercih edilebilir. Ortamda yeteri kadar sıvı faz mevcut ise temas bölgelerinde yağlayıcı gibi görev yaparak tanelerin birbirlerine yaklaşmalarını sağlayacaktır ve tane büyümesine neden olacaktır. Diğer taraftan P32 numunesi incelendiğinde bazı plakaların kırık olduğu görülmektedir. Plakaların kırık oluşu başlangıçta yapılan öğütme işleminin nihai ürüne olan etkisini açıkça gözler önüne sermektedir. Bu göstermektedir ki ham bor nitrür öğütme koşulları nihai ürünü etkilediği gibi plakalardaki kırık yüzeylerin oluşumunda kekin halkalı değirmende öğütülmesinin etkisi yoktur.



Şekil 6.44. P16 numunesine ait SEM görüntüsü



a)

b)

Şekil 6.45. P32 numunesine ait SEM görüntüsü a) kek yüzeyi, b)kek kesiti

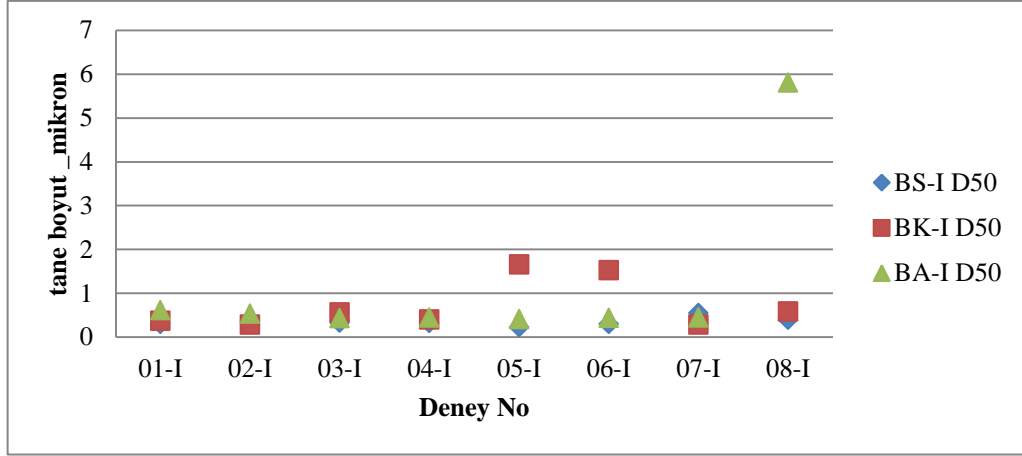
6.7.1. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin karakterizasyonu

Numuneler ısıtıl işlem gördükten sonra başlangıç öğütme koşullarının nihai ürüne etkisinin belirlenmesi için karakterize edilmiştir. hBN tozlarının tane boyut ölçümleri Çizelge 6.16’da yer almaktadır. Isıl işlem gören numuneler öğütme ortamına göre B(ortam)(deney no)-I olarak kodlanmıştır. Tüm numunelere aynı ısıtıl işlem koşulları uygulanmıştır. Öğütme ortamına göre tane boyutlar incelendiğinde ısıtıl işlemin doğası gereği tBN numunelerindeki değişimin hBN numunelerinde de aynı olması beklenmiş ancak tane boyutlarındaki değişim belirli bir düzen içerisinde olmamıştır. D50 değerlerinde ortama göre belirgin bir

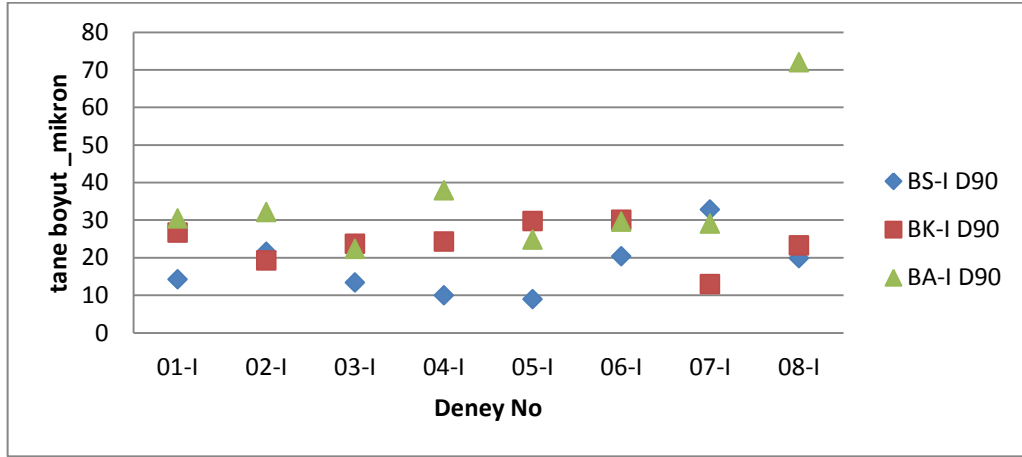
farklılık gözlenmezken (Şekil 6.46), D90 değerlerinin farklılık gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 6.47).

Çizelge 6.16. Bilyalı değirmende öğütülmüş numunelerin kodları, seviyeleri, ısıtma işlemi sonrası ölçülen tane boyutu, yüzey alanı, yoğunlukları ve kristalit boyutları.

Deney No	Kodlanmış Seviyeler			hBN						
	x1	x2	x3	D50(μm)	D90(μm)	SSA(m^2/g)	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$L_c(\text{nm})$	$L_a(\text{nm})$	La/Lc
BK01-I	1	1	1	0.369	26.708	12.189	1.993	68.822	70.757	1.028
BK02-I	1	1	2	0.286	19.244	14.667	1.921	56.948	72.223	1.268
BK03-I	1	2	1	0.564	23.726	10.131	2.108	71.125	77.965	1.096
BK04-I	1	2	2	0.399	24.33	11.911	1.960	60.439	70.356	1.164
BK05-I	2	1	1	1.657	29.769	10.226	1.969	69.255	93.548	1.351
BK06-I	2	1	2	1.526	30.063	10.344	1.953	63.402	79.457	1.253
BK07-I	2	2	1	0.282	12.932	14.939	1.940	50.187	69.663	1.388
BK08-I	2	2	2	0.58	23.257	11.132	1.974	57.097	79.126	1.386
	y1	y2	y3							
BS01-I	1	1	1	0.296	14.223	14.157	1.971	67.115	84.647	1.261
BS02-I	1	1	2	0.379	21.592	12.569	1.964	65.482	93.013	1.420
BS03-I	1	2	1	0.324	13.381	13.596	1.953	66.200	93.911	1.419
BS04-I	1	2	2	0.32	9.973	11.366	2.346	67.466	92.749	1.375
BS05-I	2	1	1	0.223	8.99	17.611	1.914	94.022	93.350	0.993
BS06-I	2	1	2	0.297	20.387	14.170	1.951	59.220	76.159	1.286
BS07-I	2	2	1	0.547	32.787	10.928	1.887	73.581	89.448	1.216
BS08-I	2	2	2	0.391	19.835	11.588	2.031	67.661	70.314	1.039
	z1	z2	z3							
BA01-I	1	1	1	0.615	30.395	10.580	1.865	49.492	67.968	1.373
BA02-I	1	1	2	0.529	32.091	10.857	1.905	53.108	66.627	1.255
BA03-I	1	2	1	0.428	22.341	11.318	1.985	48.181	55.637	1.155
BA04-I	1	2	2	0.447	37.961	10.346	2.132	65.961	68.711	1.042
BA05-I	2	1	1	0.41	24.791	10.840	2.121	70.097	71.591	1.021
BA06-I	2	1	2	0.433	29.571	10.778	2.085	70.682	80.440	1.138
BA07-I	2	2	1	0.445	29.044	10.978	2.009	70.123	80.095	1.142
BA08-I	2	2	2	5.806	72.003	8.610	1.853	49.291	64.525	1.309



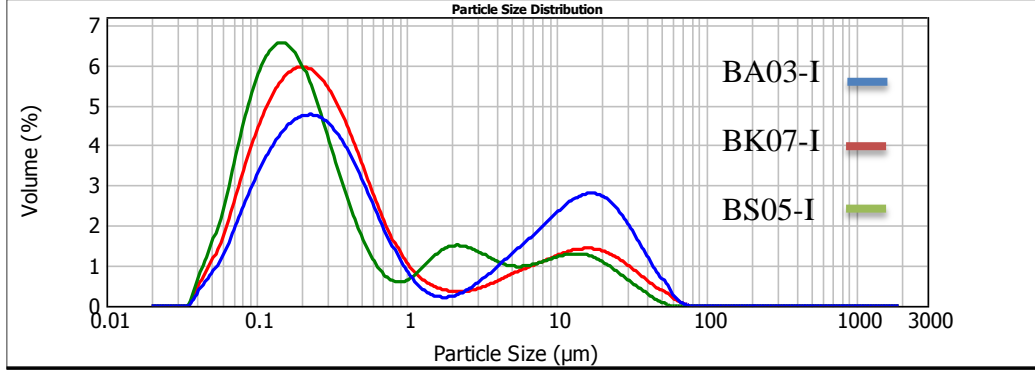
Şekil 6.46. Başlangıç öğütme koşulları farklı olan hBN numunelerinin D50 değerlerindeki değişim



Şekil 6.47. Başlangıç öğütme koşulları farklı olan hBN numunelerinin D90 değerlerindeki değişim

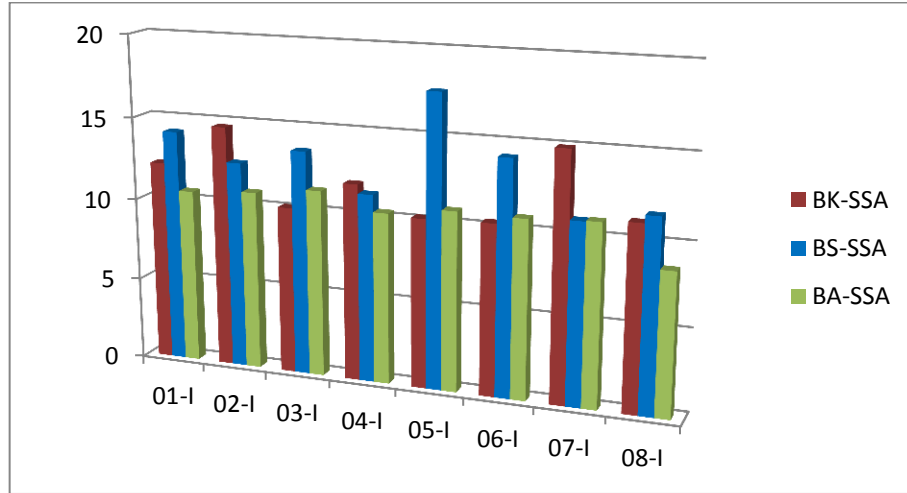
Şekil 6.48’de bazı numunelere ait tane boyut dağılımları verilmiştir. hBN herhangi bir ilave olmaksızın sıvıların içerisinde dağıtılması güçtür. Bu nedenle ölçülen değerler plaka boyutlarını ifade etmemektedir. Üretilen tozlar aglomere haldedir. Kuru öğütme sisteminde en düşük tane boyut ($D_{50}=0,282\mu\text{m}$; $D_{90}=12,932\mu\text{m}$) ve en yüksek spesifik yüzey alanı ($14,94\text{m}^2/\text{g}$), (221) koşulu ile öğütülen BK07 numunesinde elde edilmiştir. Ortamın su olduğu koşulda, en düşük tane boyut ($D_{50}=0,223\mu\text{m}$; $D_{90}=8,99\mu\text{m}$) ve en yüksek spesifik yüzey alanı ($17,611\text{m}^2/\text{g}$) BS05 kodlu öğütme işlemine ait (211) deney koşulunda elde edilmiştir. Öğütme ortamının alkol olduğu denemelerde ise en düşük tane boyutu ($D_{50}=0,428\mu\text{m}$; $D_{90}=22,341\mu\text{m}$) ve en yüksek spesifik yüzey alanı değeri

(11,318m²/g), BA03 kodlu numuneye ait (121) deney koşulunda elde edilmektedir.



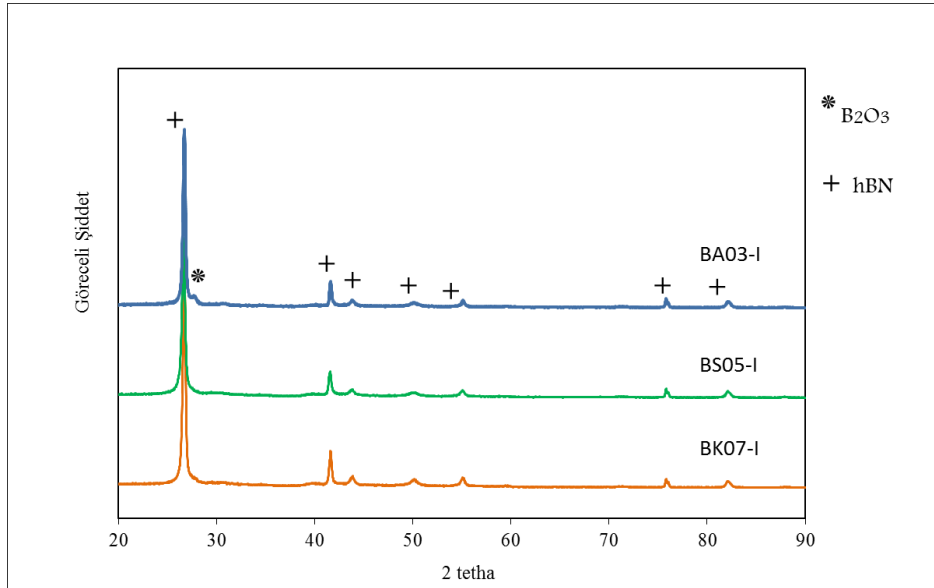
Şekil 6.48. Bilyalı değirmen bazı numunelere ait tane boyut dağılım grafikleri

Çizelge 6.17’de bilyalı değirmende farklı ortamlarda öğütülüp ısıtılma işlemi gören hBN yapısındaki numunelerine ait ölçülen yüzey alanları yer almaktadır. Yüzey alanlarındaki farklılık öğütme koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterirken öğütme ortamına belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir (Şekil 6.49). Numunelerin yüzey alanları 8- 14 m²/g arasında değişkenlik göstermektedir.



Şekil 6.49. Bilyalı değirmen öğütme sonrası hBN numunelerine ait spesifik yüzey alanı ölçüm sonuçları

Bazı numunelere ait x ışınları paterni Şekil 6.50’de yer almaktadır. Difraksiyon paternindeki keskin pikler, latis parametreleri $a=2,57\text{\AA}$, $c=6,70\text{\AA}$ olan hBN’ün karakteristik pikleridir (JCPDS No:034-0421). Öğütmeden kaynaklanabilecek herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiştir. Bazı numunelerde bor oksit (B_2O_3) piklerine rastlanmıştır(JCPDS No: 041-0624). hBN tozunun aglomerasyonun dağıtılması sırasında oksitleyici elemanlar, kırılan yeni yüzeylerle reaksiyona girerek B_2O_3 ’ü oluştururlar. Tozun kullanıldığı yere göre B_2O_3 tercih edilebileceği gibi, yıkama teknikleri ile uzaklaştırılabilmektedir. Yıkama işlemi, BN’ün aksine bor oksidin sıvı içerisinde çözünebilmesi temeline dayanır. Kozmetik uygulamalarda B_2O_3 içeriği tozun hidroskopik doğasını artırmakta böylece cildin neminin korunmasına yardımcı olmaktadır (Clere,2005). Bunun yanı sıra, endüstriyel ölçekte bor nitrür parçaların üretiminde, bor nitrür tozunda bulunan reaksiyona girmemiş veya dışarıdan ilave edilen B_2O_3 ile hazırlanan tozlar kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınçta sinterleme işlemi yapılmaktadır (Hunold,1987;Hagio1989; Hagio,1994). Bu çalışmada kullanılan üretim yöntemi ile elde edilen hBN’de bulunabilecek tek safsızlık bor oksit olup, çeşitli yıkama işlemleri ile uzaklaştırılabilmektedir.

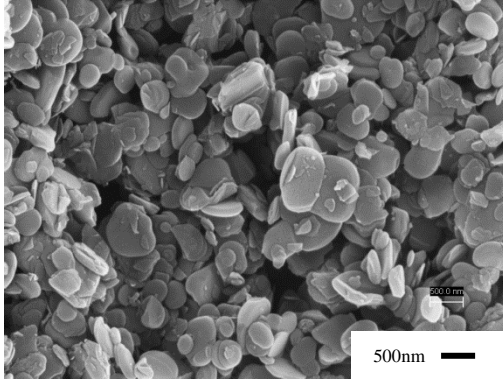


Şekil 6.50. BK07-I, BS05-I ve BA03-I numunelerine ait x ışınları paterni

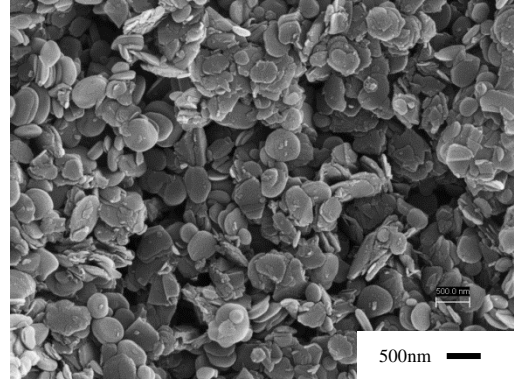
Çizelge 6.16'da hBN numunelerinin kristalit boyutları Lc (c yönündeki paketlenme) ve La (a yönündeki paketlenme) yer almaktadır. Koshida ve ark.'nın (1989) çalışmasında bor nitrürün kristal yapısını Lc ve La ile tanımlamıştır. Lc yönündeki pik şiddetinin yüksek olması nedeniyle bu yöndeki kristal boyutlar daha hassas bir şekilde ölçülmektedir. Çalışmada, Lc değeri 40nm'den büyük olduğunda yapının tamamen üç boyutlu düzenli dizilimde olduğu belirtilmektedir. Bilyalı değirmende öğütülen numunelerin tamamı düzenli dizilime sahip üç boyutlu yapıdadır. Elde edilen kristalit boyutlarındaki farklılıklar numunelerin aynı ısıtma işlem koşullarında kristalleştikleri göz önüne alındığında başlangıç öğütme koşullarının kristal boyuta olan etkisini göstermektedir. La/Lc oranı 0,993 ile 1,420 aralığında değişkenlik göstermektedir. BK07-I, BS05-I ve BA03-I numunelerinin hekzagonizasyon katsayısı (4.12) denklemi ile hesaplanmış ve sırasıyla 6,125, 5,57, 5,66 olarak bulunmuştur.

Bilyalı değirmen tüm öğütme sistemine ait SEM görüntüleri Şekil 6.51, 6.52 ve 6.53'de yer almaktadır. Tüm numunelerde plaka boyutları 0.1 µm ile 1 µm arasında değişkenlik göstermektedir. hBN plaka şekillerinin ise öğütme ortamına göre değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Ortamın su olduğu koşullarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen BN plakalarının morfolojik olarak düzgün, kırılmamış oldukları tespit edilmiştir. Buna karşın ortamın alkol olduğu deneylerde elde edilen plakalarda düzgün yüzeyler olduğu kadar bazal düzlemde kırılmış plakaların varlığı tespit edilmiştir. Isıtma işlem koşulları aynı olan numunelerdeki bu farklılık kendi içlerinde değişken faktörlerin plaka morfolojisine olan etkisini gösterirken öğütme ortamının da morfolojiye olan etkisini gözler önüne sermektedir.

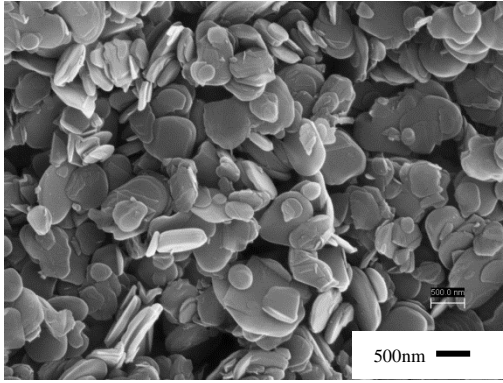
Bu çalışmada, ham BN'ün öğütülmüş olması, mükemmel kristalin yapının elde edilmeden önce tane boyutunun küçültülmesine neden olmaktadır. Öğütme ile birlikte serbestleşen BN taneleri verilen enerjiye bağlı olarak kırılarak tane boyutu küçülmektedir. Kırılmanın hangi düzlemde meydana geldiği, ısıtma işlem sonrasında oluşan plakaların şekilleri ile açıklanabilir. Numunelerin tBN yapıda ölçülen tane boyut analiz sonuçlarına göre en düşük tane boyutu ortamın alkol olduğu sistemde elde edilmiştir (Şekil 6.37).



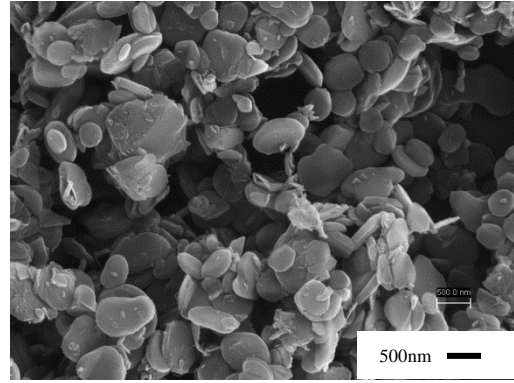
BK01-I



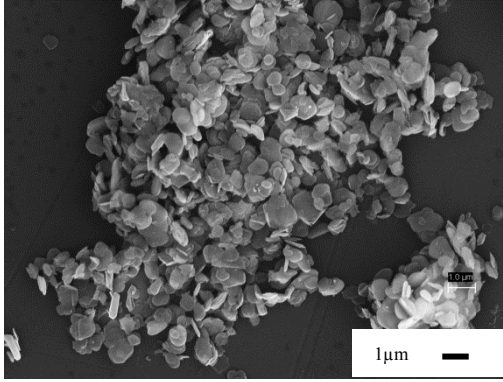
BK02-I



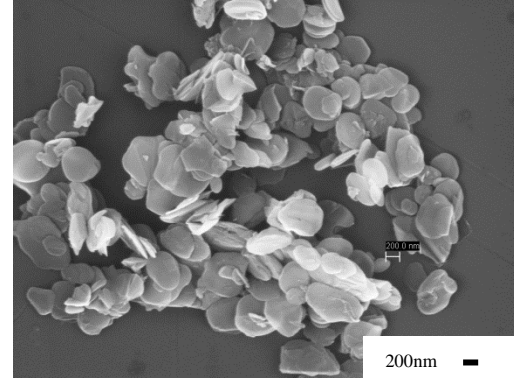
BK03-I



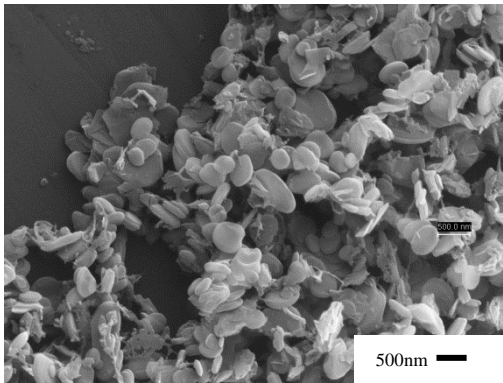
BK04-I



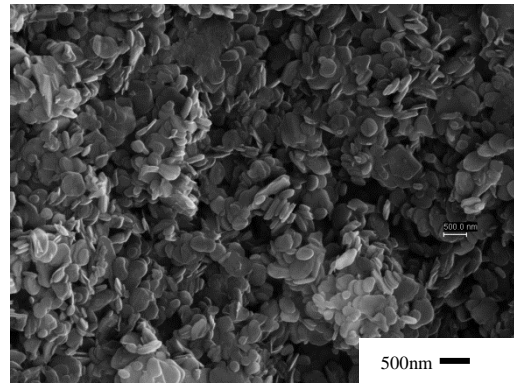
BK05-I



BK06-I

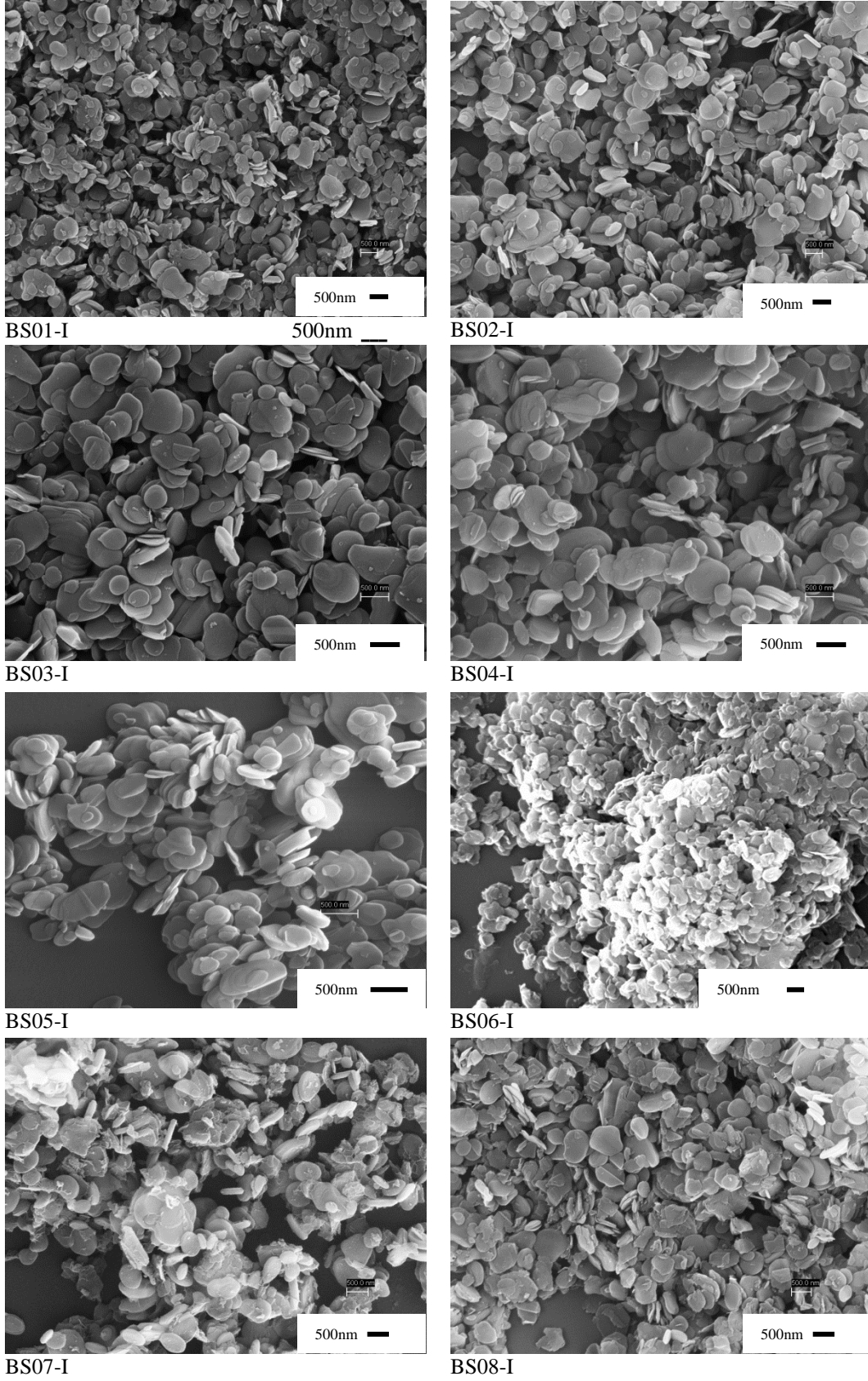


BK07-I

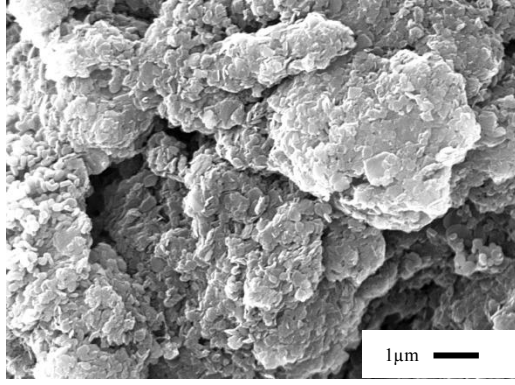


BK08-I

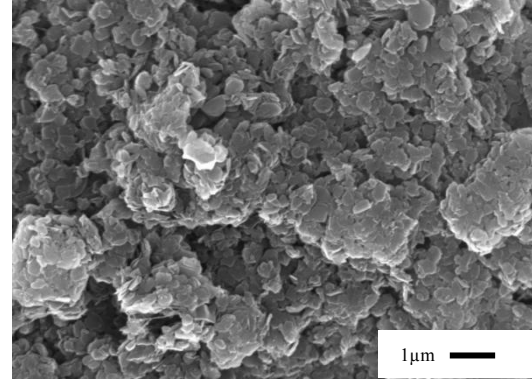
Şekil 6.51. Bilyalı değirmen kuru öğütme sistemi hBN numunelerine ait SEM görüntüleri



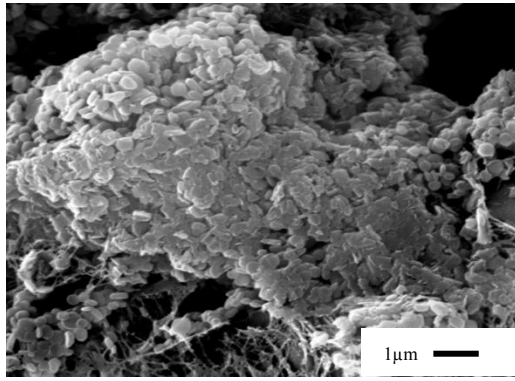
Şekil 6.52. Bilyalı değirmen öğütme ortamının su olduğu öğütme sistemi hBN numunelerine ait SEM görüntüleri



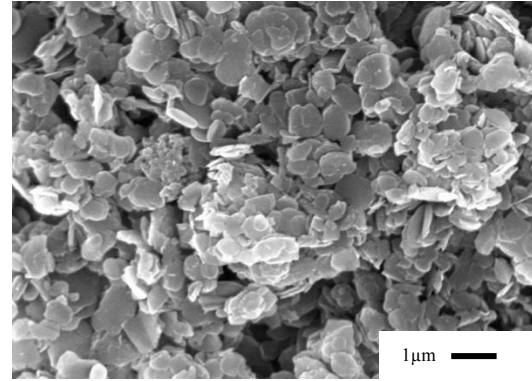
BA01-I



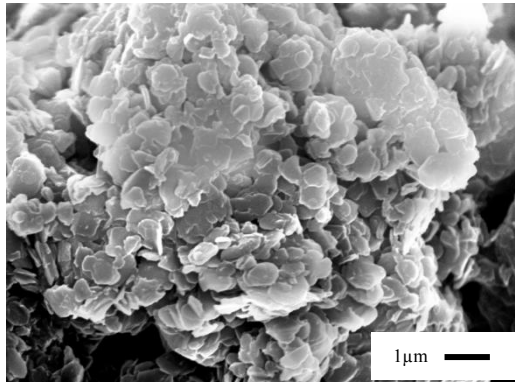
BA02-I



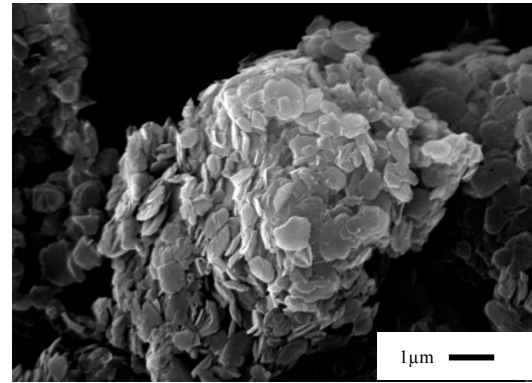
BA03-I



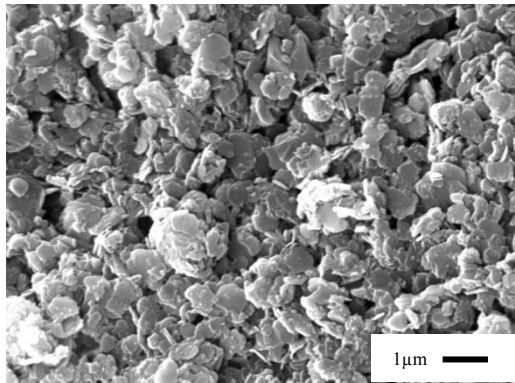
BA04-I



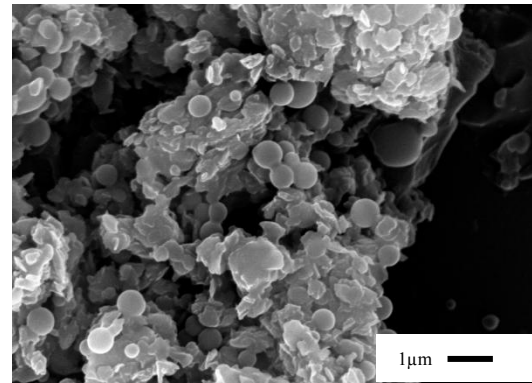
BA05-I



BA06-I



BA07-I



BA08-I

Şekil 6.53. Bilyalı değirmen öğütme ortamının alkol olduğu öğütme sistemi hBN numunelerine ait SEM görüntüleri

SEM görüntüleri incelendiğinde, alkol sisteminde oluşan plakaların kırık kenar ve köşelere sahip olması bazal düzlemde kırılmanın varlığının bir işaretidir. Alkol ortamında yapılan öğütmede etkin faktörlerin öğütme hızı ve süresi olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.18). Aynı etki ortamın su olduğu koşullarda da görülmektedir (Şekil 6.13). Katı madde miktarları ortamın yoğunluk farkından dolayı farklı seviyelerde tutulmuş ancak öğütme hızı ve öğütme süresi her iki ortam için aynı seviyelerde seçilmiştir. Aynı öğütme süresi ve hızının uygulandığı yaş öğütme sisteminde nihai üründeki morfolojik değişimlerin nedeni ortamın farklılığı ile açıklanabilir. Ham bor nitrür alkol içerisinde daha iyi dağıldığı, ham BN'ün bu ortam içerisindeki yüzey yüklerinin belirlenmesi ile tespit edilmiştir (Şekil 6.4).

Yapılan deneysel çalışmalar, yaş öğütmede çamur reolojisinin önemli olduğunu ve tane boyutunun küçülmesi ile çamur reolojisinin etkisinin daha da belirgin hale geldiğini göstermiştir (Bernhardt, 1999; Sommer, 2006; He, 2004; Steger, 2005; Stenger 2003). Bilyalı değirmenlerde boyut küçültme işlemi temelde bilyaların değirmen içindeki hareketlerine, partiküllerin iki bilya arasında kalması ve değirmen yatağındaki bilyaların arasında partiküllerin ovalanması ile açıklanmaktadır. Öğütme mekanizması, yüksek hızlarda partikül ve öğütücü elemanın karıştırılmasıyla meydana gelen kayma, basma gerilmelerine bağlıdır. Karışımın etkin hareketi ise haznedeki boşlukla ilişkilidir. Bu nedenle yaş öğütmede çamurun akma kabiliyeti ya da çamur reolojisi oldukça önemli hale gelmektedir. Bu çalışmada ham BN'ün izopropil alkol içerisinde iyi dağılım sergilemesi öğütme işleminin daha etkin olmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda da başlangıç tane boyutunun düşürülmesi bazal düzlemde kırılmanın meydana gelmesi ile mümkün olmaktadır.

hBN tabakalı yapısında tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağlarının varlığı ve bazal düzlemlerde kuvvetli kovalent bağlarla bağlı olması nedeni ile bazal düzlemde kırılmaların meydana gelmesi tabakaların birbirinden ayrılmasından daha zordur (Du, 1996). hBN'in tabakalarının ayrılmasının incelendiği çalışmalarda, tabakaların birbirinden ayrılması esnasında BN yüzeylerinin ortamdaki su ya da oksijene maruz kalmasıyla birlikte bor oksit oluşumuna neden olduğu belirtilmektedir. Öğütme işlemi esnasında ortamda

bulunan bor oksit partikülün delaminasyonuna karşı etki yaparak partikülü kırmaya yöneltildiğine inanılmaktadır (Clere, 2005). tBN yapıda da durum bu anlamda farklı değildir çünkü yapıda yalnızca oryantasyon farkı vardır. Yapısında belirli oranda çözünmeyen bor oksit içermektedir. Öğütme ile birlikte bor oksit serbestleşecektir. Yaş öğütme sisteminde sıvı ortam ne olursa olsun plakaların birbirinden ayrılması kuru öğütmeye göre daha kolay olacaktır. Yapıdaki bor oksidin öğütme ile serbestleşmesi sonucunda sıvı ortam içerisinde belirli oranda çözünecek ve liç işlemine girmeden uzaklaşacaktır. Böylece plakaların birbirinden ayrılmasına engel olmadığı gibi bazal düzlemde kırılma da olmayacaktır. Buradaki çözünme mekanizması bor oksidin suda ve izopropil alkol içerisindeki çözünürlüğüne bağlıdır. Bor oksit su içerisinde 22g/L oranında çözünebilirken izopropil alkol içerisinde ise çözünürlüğü sınırlıdır. Çözünürlük farkı ise plakaların hangi düzlemde kırılacağını belirleyecektir. Ortamın su olduğu koşulda düşük bor oksit miktarı kırılmanın BN plakalarını bazal düzlemde değil de plakalar arasında olmasını mümkün kılacaktır. İzopropil alkol ortamında ise mevcut bor oksidin bazal düzlemde plakaları kırmasına neden olacağı gibi yeni bor oksit yüzeylerinin oluşmasına da neden olacaktır. Öğütme işlemi sırasında bor oksit miktarında artış olması daha fazla kırık plakaya neden olacaktır. SEM görüntüleri incelendiğinde ortamın su olduğu koşullarda düzgün kırılmamış plakalar elde edilirken izopropil alkol sisteminde neredeyse hiç düzgün hBN plakalarına rastlanmaması bu teoriyi desteklemektedir.

Teoriye göre kuru öğütme sisteminde ise ham BN yapısındaki mevcut bor oksit, plakaların ayrılmasının yanısıra bazal düzlemde de kırılmaları beraberinde geritecektir. Aynı şekilde SEM görüntülerinde tespit edilen az sayı da da olsa kırık plakaların varlığı bu teoriyi destekler niteliktedir. Bununla beraber öğütme seviyeleri farklı olduğu için kuru öğütme ile yaş öğütme arasında plakaları şekilsel ve boyutsal olarak karşılaştırmak mümkün değildir.

tBN yapısında tabakaların bazal düzlemde kırılmaları yerine birbirinden ayrılması kristalizasyon esnasında daha düzgün plakaların oluşmasına yardımcı olmaktadır. Tüm sistemler incelendiğinde en düzgün plakaların ortamın su olduğu koşullarda elde edildiği tespit edilmiştir. hBN plakalarında uygulama yerine göre farklı tane boyut, aspekt oranı ve saflık istenmektedir. Isıl iletimin istendiği

polimer kompozit üretim uygulamalarda (Kemaloğlu, 2009) ve yüksek yapışma kabiliyeti ve nem tutma özelliği istenilen kozmetik uygulamalarda (Clere, 2005), yüksek aspekt oranı ve yüzeyde fonksiyonel grupların (bor oksit) varlığı tercih edilirken yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan krozelerde paketleme yoğunluğu yüksek, düşük aspekt oranına sahip hBN tercih edilmektedir. BN'ün bilyalı değirmende öğütülmesi sonucunda elde edilen farklı morfolojilerdeki plakaların farklı uygulama alanları mümkün olacaktır.

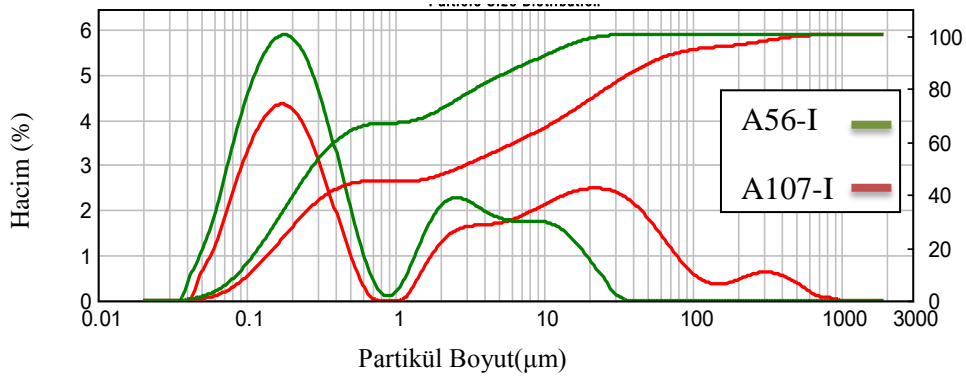
6.7.2. Atritör değirmende öğütülen numunelerin karakterizasyonu

hBN üretim sürecinde atritör değirmenlerin kullanılmasının, elde edilen nihai ürüne olan etkisinin anlaşılabilmesi için numunelerin tane boyut ölçümleri, minerolojik analizleri, yüzey alanları ve mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Böylece başlangıç öğütme koşullarının değişmesi ile birlikte nihai üründe meydana gelen yapısal ve morfolojik değişimler belirlenmiştir. Bazı numunelerin ısıtılma işlem öncesi ve sonrası ölçülen tane boyutları ve yüzey alanları Çizelge 6.17'de verilmiştir.

Ham BN'ün atritör değirmende öğütülmesi ile öğütme işlemindeki etkin faktörler belirlenmiş ve öğütme işlemi sonrasında en düşük tane boyutuna sahip tozun eldesinin ortamının su olduğu (3331) koşulunda (A107-I) ve en yüksek tane boyutunun eldesinin ise ortamın alkol olduğu (1112) koşulunda (A56-I) mümkün olduğu tespit edilmiştir. Bu numunelerin ısıtılma işlem sonrasında ölçülen tane boyut dağılım eğrileri Şekil 6.54'de yer almaktadır. Tane boyut dağılım analizine göre tozlar aglomere haldedir. Numuneler içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip tozun A56-I numunesine ait olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 6.17. Atritör değirmende öğütülen numunelerin ısıt işlem sonrası tane boyut analizi

Deney No	Kodlanmış Seviyeler	tBN		Hbn			
	($x_1x_2x_3x_4$)	D50 (μm)	D90 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	SSA (m^2/g)	BET (m^2/g)
A55-I	(1111)	0,750	3,466	3,039	57,088	8,78	
A57-I	(1121)	0,750	3,487	0,326	15,281	13,0	22,62
A59-I	(1131)	0,725	3,456	0,508	23,756	10,6	
A61-I	(1211)	0,755	3,516	0,588	87,506	10,4	
A63-I	(1221)	0,740	3,392	3,51	49,339	8,88	
A65-I	(1231)	0,722	3,274	0,330	22,061	12,9	
A67-I	(1311)	0,720	3,447	0,482	43,658	11,2	
A71-I	(1331)	0,708	3,070	0,328	36,622	12,9	
A107-I	(3331)	0,269	1,415	0,271	54,980	9,46	35,5
A12-I	(1232)	0,677	3,423	0,298	12,166	13,8	
A14-I	(1312)	0,800	4,096	0,283	12,393	14,2	
A36-I	(2332)	0,635	2,663	0,425	38,099	11,0	18,0
A44-I	(3212)	0,772	3,504	0,420	22,709	11,7	
A46-I	(3222)	0,725	3,153	0,467	35,808	11,3	
A48-I	(3232)	0,798	2,965	0,391	17,901	12,1	
A52-I	(3322)	0,891	3,421	0,264	10,505	14,9	
A56-I	(1112)	0,819	4,649	0,281	8,341	14,2	

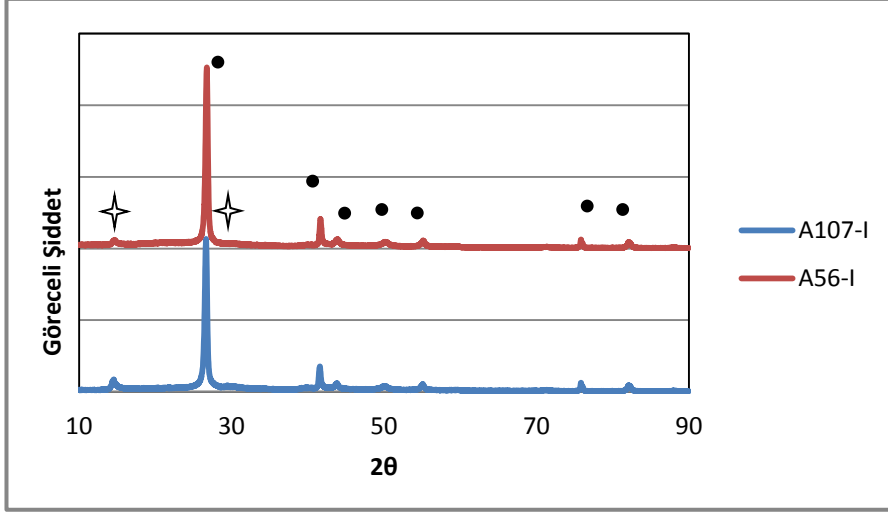


Şekil 6.54. Atritör değirmende öğütülen bazı numunelere ait tane boyut dağılım eğrileri

Farklı koşullarda öğütülen ham BN, içerisinde bulunan safsızlıkların giderilmesi için liç işlemine tabi tutulmaktadır. Liç işlemi, tozun çözücü sıvı içerisinde dağıtılmasını gerektirir. Çözünme işleminin tamamlanması sonucunda çözünmeyen kısım (tBN) filtre edilir. Filtrasyon işlemi, öğütme ile

serbestleştirilen yapının tekrar biraraya getirilmesine neden olur. Isıl işlem esnasında ise su molekülleri ile biraraya getirilen tBN yapının partikülleri arasında ısının etkisi sonucu oluşan çekimle birbirine bağlanma meydana gelir. Bu bağlanma kısmi kristallenmiş yapının düzenli hale geçmesine yardımcı olduğu gibi tanelerin yeniden dağıtılmasının gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Tane boyut analizlerinde gözlenen bu aglomerasyon ısıl işlem sonrası gerçekleştirilen öğütme işlemi ile ilişkilidir. Isıl işlem sonrasında oluşan bu aglomerasyon nihai ürünün öğütme koşullarının iyileştirilmesi ile ortadan kalkmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmaya sayfa 143’de “Öğütme süresine bağlı olarak hBN’ün Bilyalı değirmende dağıtılmasının incelenmesi” başlığı altında yer verilmiştir. Bu çalışmada nihai ürünün karakterizasyonunun yapılabilmesi için numuneler halkalı değirmende standart süre ile öğütülerek dağıtılmıştır. Nihai ürünün öğütülmesinin hBN plakalarının morfolojisine olan etkisinin incelendiği çalışma sayfa 101’de yer almaktadır. Halkalı değirmende yapılan son öğütme işlemi aglomeraları kırmaya yöneliktir ve partiküllerin şekli ile doğrudan bir ilişkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir.

A107-I ve A56-I numunelerine ait faz analizi Şekil 6.55’de verilmiştir. Pikler hBN (JCPDS No: 034-421) ve B_2O_3 ’ün (JCPDS No: 041-0624) karakteristik pikleridir. Temelde bor nitrür tozunun XRD paterninde (002), (100), (101), (102), (004), (103), (104), (110), (112) ve (006) olmak üzere 10 kristal düzleme ait pikler mevcuttur. Numunelerde çok küçük olan (103) piki dışında BN’e ait bütün pikler bulunmakta olup, (100) ve (101) pikleri tamamen birbirinden ayrılmış durumdadır. Bu durum numunelerin tamamen kristalleştiğinin de bir göstergesidir (Shi, 2008).



Şekil 6.55. A107-I ve A56-I numunelerine ait x ışınları difraktogramları (★, B₂O₃; ●, BN)

Numunelerin kristalit boyutları ve La/Lc değerleri Çizelge 6.18’de verilmiştir. Numunelerin Lc değerleri 40nm’den büyük olduğundan yapının tamamen üç boyutlu düzenli dizilimde olduğu söylenebilir(Koshida, 1989). Elde edilen kristalit boyutlarındaki farklılıklar numunelerin aynı ısıl işlem koşullarında kristalleştikleri göz önüne alındığında başlangıç öğütme koşullarının kristal boyuta olan etkisini göstermektedir. La/Lc oranı 0,561 nm ile 2,098nm aralığında değişkenlik göstermektedir. A107-I ve A56-I numunelerinin hekzagonizasyon katsayısı (4.12) denklemi ile hesaplanmış ve sırasıyla 4,8 ve 5,8 olarak bulunmuştur.

Atritör değirmende öğütme ortamı olarak suyun kullanıldığı bazı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 6.56’de yer almaktadır. Atritör değirmenlerde, değirmenin neresinde ve hangi şekilde tanelerin kırılma işlemine maruz kaldığı açık değildir. Ancak atritör değirmenlerde tane boyutunun küçültülmesinde birim zamanda meydana gelen çarpışma sayısı ve bu çarpışma ile oluşan enerji rol oynamaktadır. SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen tozun öğütme parametrelerine bağlı olarak kırık yüzeylere sahip olduğu tespit edilmiştir. Kırık plakalar atritör değirmende bazal düzlemde meydana gelen kırılmaların bir kanıtıdır. Tane boyutu 100 nm ile 1 mikron arasında değişkenlik göstermektedir. Numune kalınlıkları en fazla 50 nm olarak ölçülmüştür. İkincil elektron

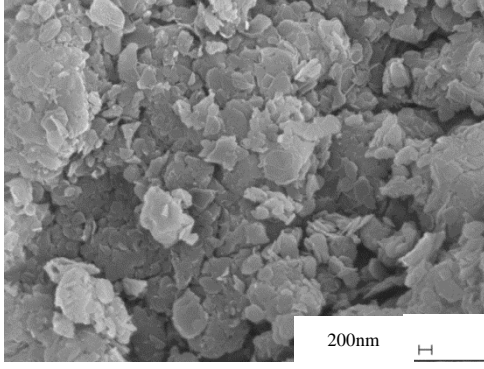
görüntülerinde şeffaf plakaların varlığı ise kalınlığın 10nm'den daha az olduğu anlamına gelmektedir(Anonim, 2012).

Çizelge 6.18. Atritör değirmende öğütülmüş hBN numunelerine ait kristalit boyut ve L_a/L_c oranları

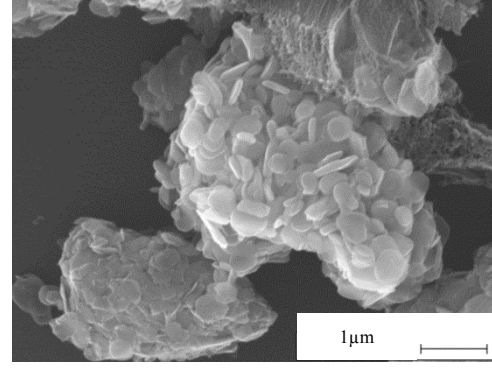
Deney No	Deney Kodu	$L_c(nm)$	$L_a(nm)$	L_a/L_c	Deney No	Deney Kodu	$L_c(nm)$	$L_a(nm)$	L_a/L_c
A55-I	1111	41.135	33.174	0.806	A02	1112	84.699	130.762	1.544
A57-I	1121	81.664	68.445	0.838	A04	1122	77.317	91.009	1.177
A59-I	1131	61.664	94.341	1.530	A06	1132	60.494	103.863	1.717
A61-I	1211	71.881	78.929	1.098	A08	1212	58.967	59.85	1.014
A63-I	1221	78.412	110.545	1.409	A10	1222	68.643	75.634	1.102
A65-I	1231	85.613	76.703	0.896	A12	1232	74.488	70.211	0.943
A67-I	1311	122.982	68.975	0.561	A14	1312	63.931	82.539	1.291
A69-I	1321	103.168	68.560	0.665	A16	1322	81.648	76.702	0.939
A71-I	1331	89.705	74.902	0.835	A18	1332	65.133	73.084	1.122
A73-I	2111	78.8039	125.042	1.586	A20	2112	69.501	72.718	1.046
A75-I	2121	62.668	78.714	1.256	A22	2122	97.040	91.361	0.941
A77-I	2131	60.334	66.600	1.104	A24	2132	99.089	95.269	0.961
A79-I	2211	61.021	85.124	1.394	A26	2212	94.582	91.633	0.969
A81-I	2221	49.638	98.314	1.980	A28	2222	99.458	77.441	0.779
A83-I	2231	61.017	87.712	1.437	A30	2232	74.672	82.631	1.107
A85-I	2311	62.306	125.88	2.020	A32	2312	45.668	66.355	1.453
A87-I	2321	53.605	100.021	1.866	A34	2322	76.583	101.602	1.327
A89-I	2331	53.241	77.019	1.447	A36	2332	55.488	82.525	1.487
A91-I	3111	62.056	75.114	1.210	A38	3112	78.109	94.080	1.204
A93-I	3121	59.614	78.150	1.311	A40	3122	124.328	75.821	0.610
A95-I	3131	42.190	98.733	2.340	A42	3132	68.580	88.857	1.296
A97-I	3211	61.507	77.768	1.264	A44	3212	83.803	87.086	1.039
A99-I	3221	52.713	116.909	2.218	A46	3222	68.016	80.016	1.176
A101-I	3231	50.977	75.598	1.483	A48	3232	109.654	84.707	0.772
A103-I	3311	62.445	131.013	2.098	A50	3312	55.516	77.336	1.393
A105-I	3321	67.004	74.706	1.115	A52	3322	70.531	76.917	1.091
A107-I	3331	58.963	60.225	1.021	A54	3332	65.015	68.797	1.058

Atritör değirmenlerde, verimli bir öğütme için çarpma ve kayma kuvvetlerinin her ikisinin de bir arada bulunması söz konusudur. Çarpma etkisi bilyaların düzensiz hareketi ile sağlanırken kayma hareketi bilyaların farklı yönlerdeki düzenli dönme hareketi ile elde edilmektedir (Schilling, 2000). Bazal

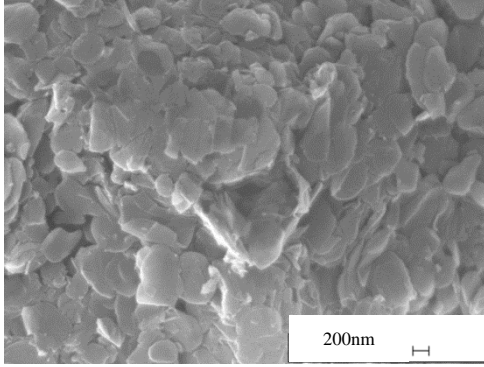
düzlemde kuvvetli kovalent bağların kırılması atritör değirmendeki çarpma etkisi ile mümkün olmaktadır. Kayma etkisi ise BN plakaları arasındaki zayıf Van der Waals bağlarının kolayca kopmasına neden olmaktadır. Öğütme süresi ve öğütücü ortamın BN'ün öğütülmesinde etkin faktörler olduğu yapılan deneysel çalışma ile tespit edilmiştir. Öğütme süresinin artması ile değirmen içerisinde çarpışma sayısı artmaktadır. Buna bağlı olarak tane boyutunun küçülmesi SEM görüntülerinde de tespit edilmiştir. Öğütücü ortamın su veya alkol olarak seçilmesi ile tane boyutta önemli farklılıklar olduğu Şekil 6.38 ve Şekil 6.39'da verilmiştir. SEM görüntüleri de bu verileri doğrular niteliktedir(Şekil 6.56 ve Şekil 6.57). Öğütücü ortamın alkol olarak seçilmesi ile düzgün kırılmamış plakaların üretiminin mümkün olduğu tespit edilmiştir.



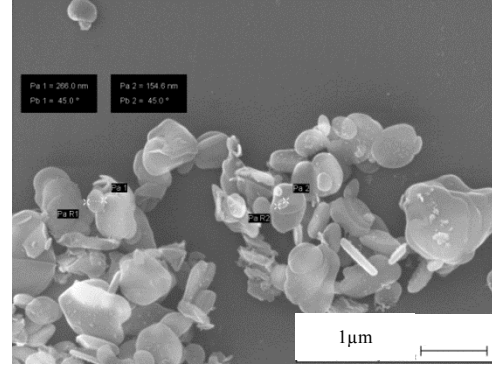
A57-I



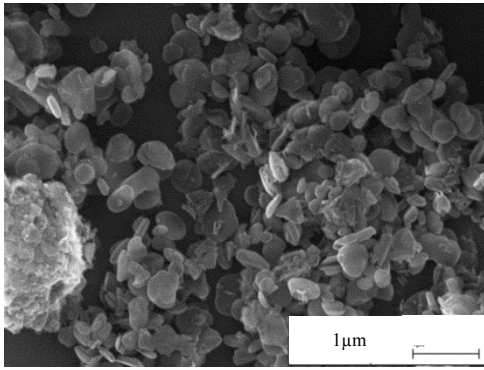
A59-I



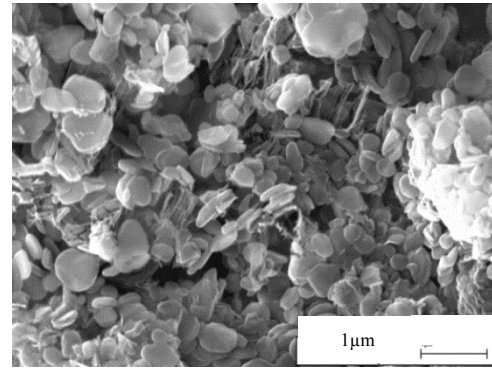
A61-I



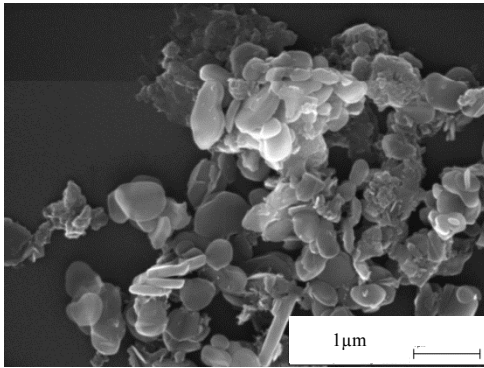
A91-I



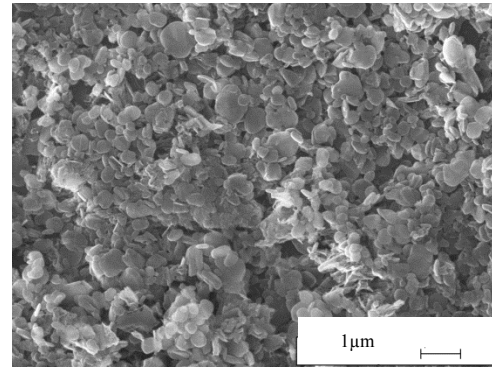
A97-I



A99-I

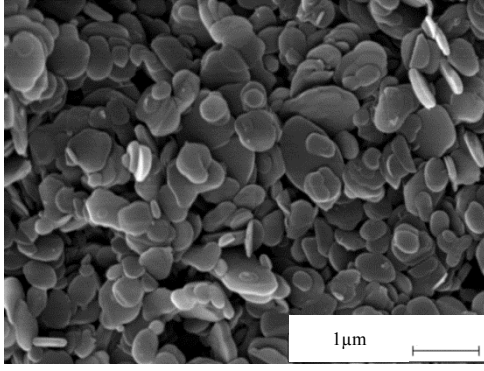


A105-I

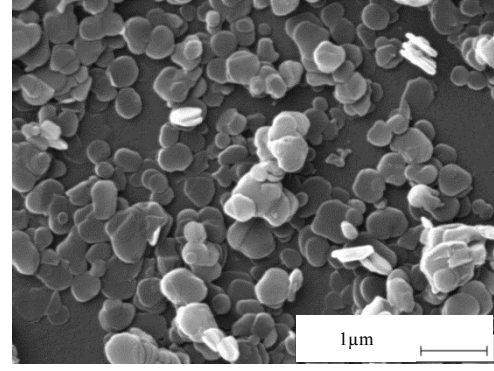


A101-I

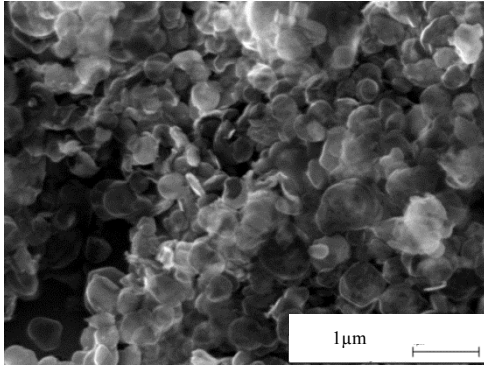
Şekil 6.56. Atritör değirmende su ortamında öğütülen bazı numunelerin SEM görüntüleri



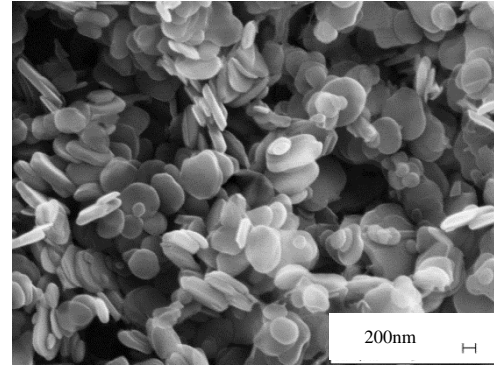
A10-I



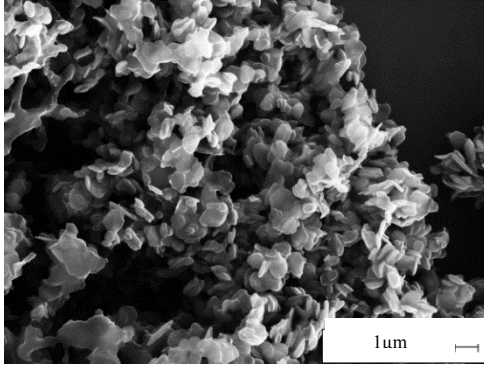
A12-I



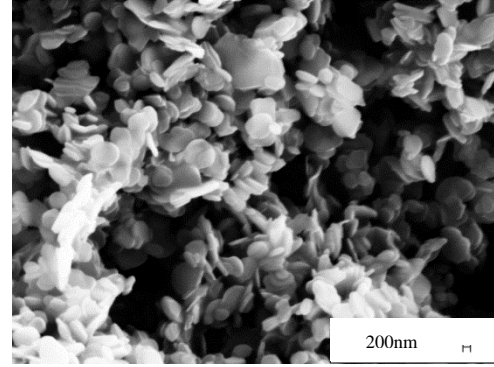
A14-I



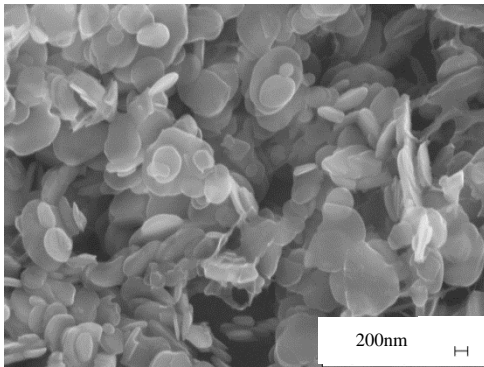
A36-I



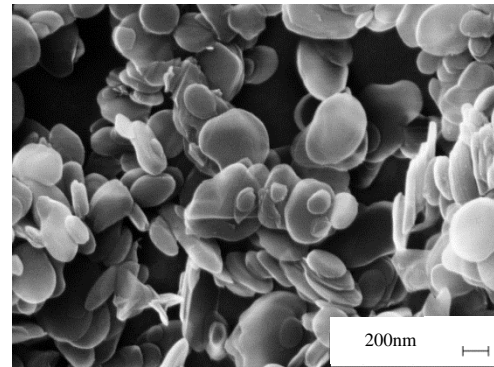
A46-I



A44-I



A48-I

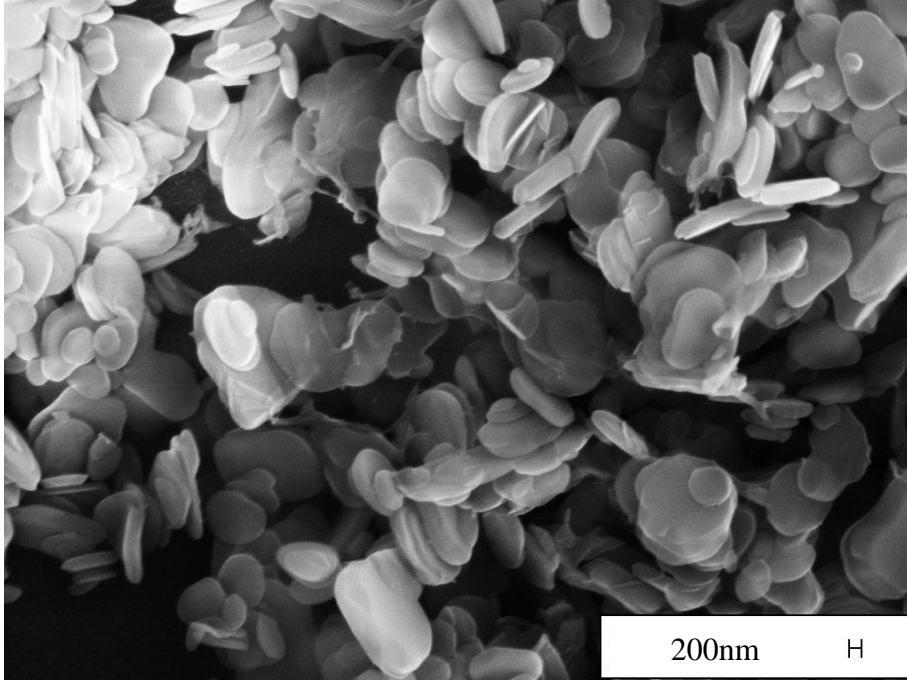


A52-I

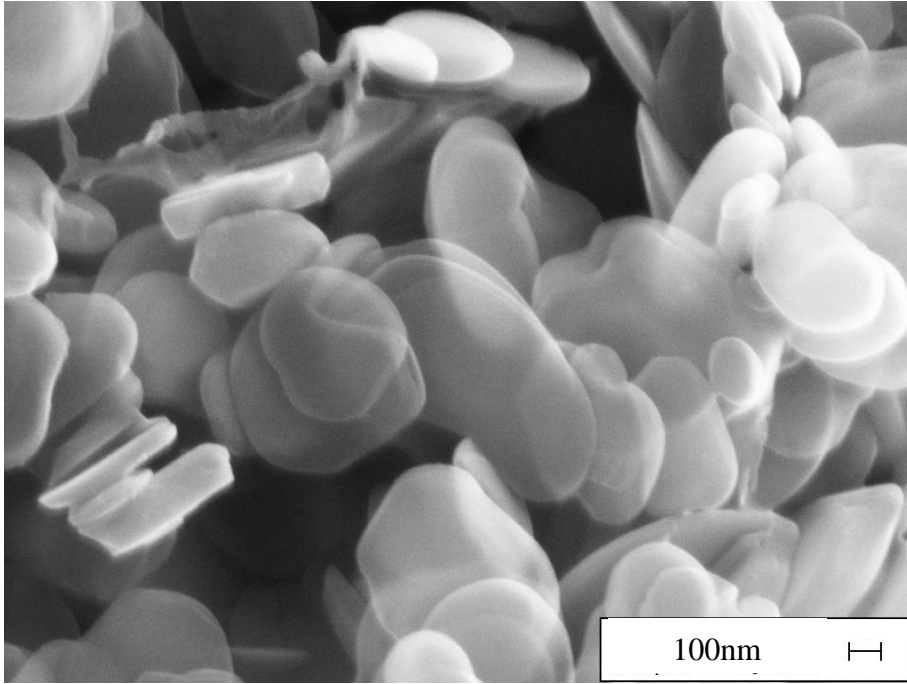
Şekil 6.56. Atritör değirmende alkol ortamında öğütülen bazı numunelerin SEM görüntüleri

Atritör değirmenlerin, BN'ün diğer değirmenlerden (bilyalı ve planatery değirmenler) farklı olarak plakalarının birbirinden daha fazla ayrılmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bunun kanıtı olarak SEM görüntülerinde plakaların şeffaf olarak gözlenmesidir. A 36-I (2332) ve A48-I (3232) numunelerine ait çok sayıda şeffaf plakaların varlığı tespit edilmiştir (Şekil 6.58 ve Şekil 6.59). Düşük kV değerlerinde alınan ikincil elektron görüntüleri bu plakaların kalınlıklarının 10nm'den küçük olduğunun göstegesidir. A36-I ve A48-I numunelerin c yönündeki kristalit boyutlarının sırasıyla 55,488 nm, 109,654 nm ve a yönündeki kristalit boyutlarının sırasıyla 82,525 nm ve 84,707 nm olarak tespit edilmiştir. La/Lc oranı ise sırasıyla 1,487 ve 0,772nm'dir. Bu numunelere ait kristalizasyon katsayısı ise 7,53 ve 5,69 olarak hesaplanmıştır. SEM görüntülerinden hesaplanan yaklaşık aspekt oranları sırasıyla 10,2 ve 6,87 olarak bulunmuştur.

Atritör değirmelerde verilen enerjinin büyük bir kısmının kayma kuvvetlerine harcanması, darbe etkisinin en az seviyede tutulması sağlanırsa elde edilen hBN plakalarının yüksek aspekt oranına sahip olması beklenebilir. Öğütme parametrelerinin doğru seçimi ile kayma kuvvetlerinin etkisi maksimum darbe kuvvetlerinin etkisi minimum düzeyde tutulabilir. Deneysel çalışmalarda öğütme süresinin, hızının ve katı madde miktarının yüksek seviyelerinde ve ortamın alkol olduğu koşulda değirmen içerisinde kayma kuvvetlerinin etkin olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 6.60). Isıl işlem ile düzenli hale gelmek isteyen BN plakaları bazal düzlemde büyüme eğilimi göstermiş ve yüksek aspekt oranına (AR= sahip tozun eldesi mümkün olduğu tespit edilmiştir.

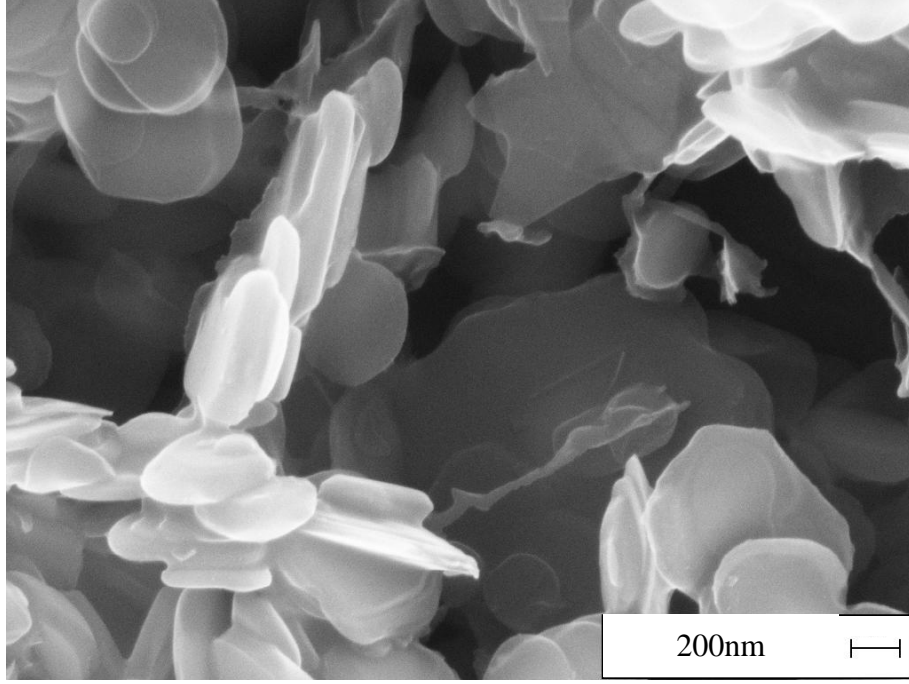


a)

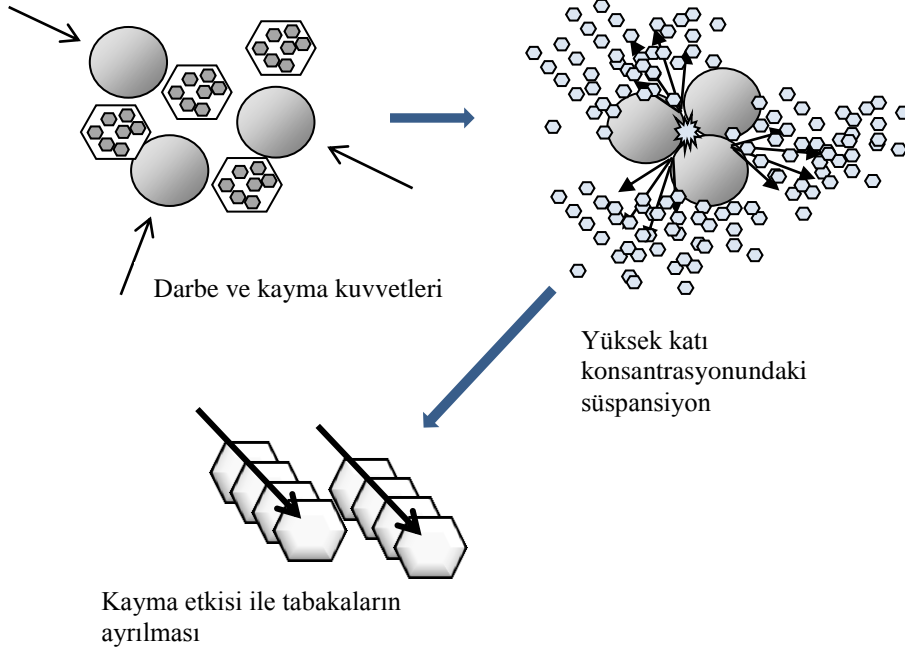


b)

Şekil 6.58. A36-I numunesine ait ikincil elektron SEM görüntüleri



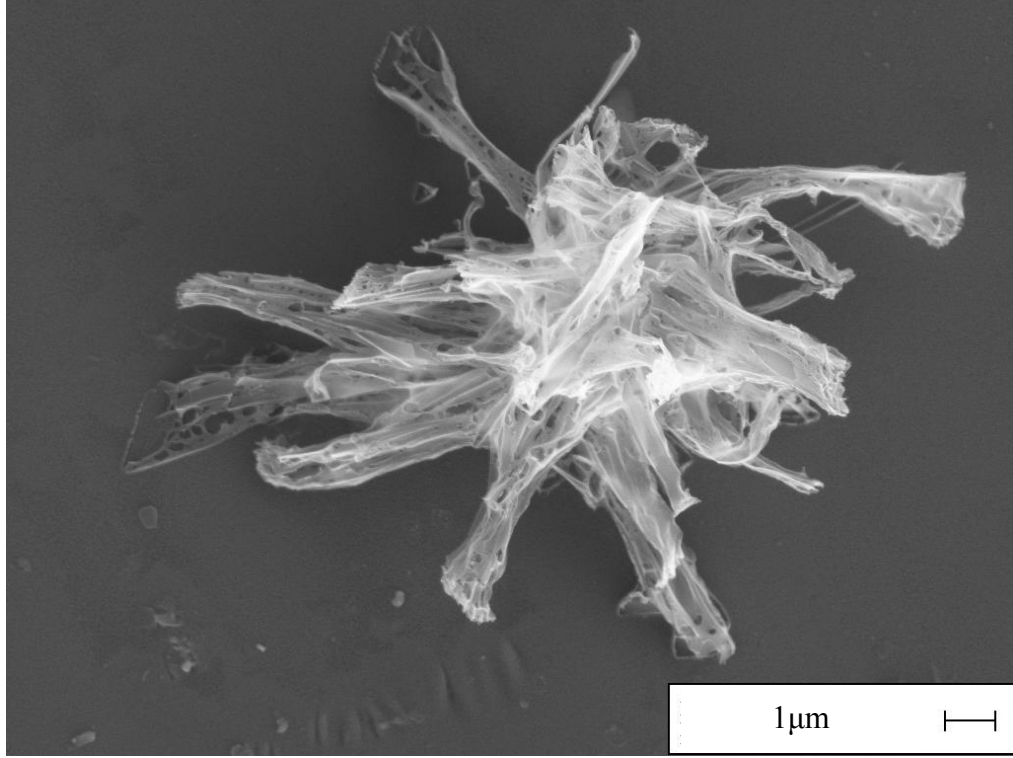
Şekil 6.59. A48-I numunesine ait ikincil elektron görüntüsü



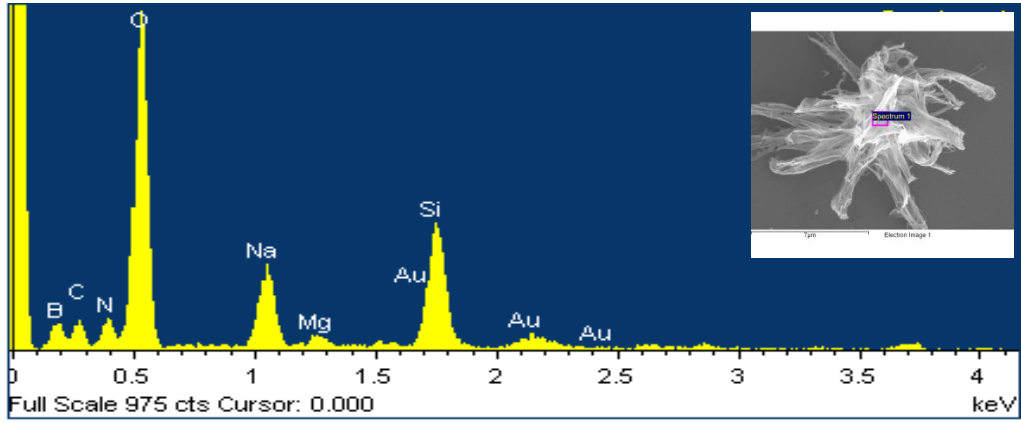
Şekil 6.60. Yüksek katı konsantrasyonuna sahip ortamda öğütme kuvvetlerinin etkisi

Öğütücü ortamın alkol olduğu A52-I (3322) numunesinde bor nitrür nano tabakaların (BNNSs) ve bor nitrür nanotüplerin(BNNTs) varlığı tespit edilmiştir. Knike (2008), grafit partiküllerinin atritör değirmen kullanarak su ortamında 10nm'den küçük kalınlıklara sahip grafen tabakalarına ayrılabilceğini çalışmasında göstermiştir. Bu çalışmada da kayma kuvvetlerinin etkisi ile BN tabakalarının birbirlerinden ayrılması meydana gelmiş ve elde edilen BNNS lerin düşük voltajda elde edilen ikincil elektron görüntülerine bakılarak kalınlıklarının 10nm'den küçük olduğu tespit edilmiştir. Yapılan EDX analizi sonucunda da yapıda B, N ve O elementlerinin varlığı tespit edilmiştir(Şekil 6.61). Diğer elementlerin varlığı kaplamadan ve altlık malzemenin lam oluşundan kaynaklanmaktadır.

BNNT oluşumlar ise BN tabakaları ve BNNS ler arasında yer aldığı tespit edilmiştir. Farklı büyütme oranlarında çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 6.62'de verilmiştir. Düşük büyütme oranlarında plakalar arasında BNNTlerin varlığı tespit edilmişken, büyütmenin artırılmasıyla nanotüp şekli belirgin hale gelmektedir. Bu numuneye ait Lc ve La değerleri 70,532nm ve 76,917nm olarak bulunmuştur. Hekzagonizasyon katsayısı ise 7,26 olarak hesaplanmıştır. Aynı numunenin ısı işlem öncesi SEM görüntüsü incelendiğinde ise oluşumların öğütme işlemi ile meydana geldiği dair bir kanıt rastlanmamıştır. Oluşumların ısı işlemin etkisi ile geliştiği anlaşılmaktadır (Şekil 6.63).

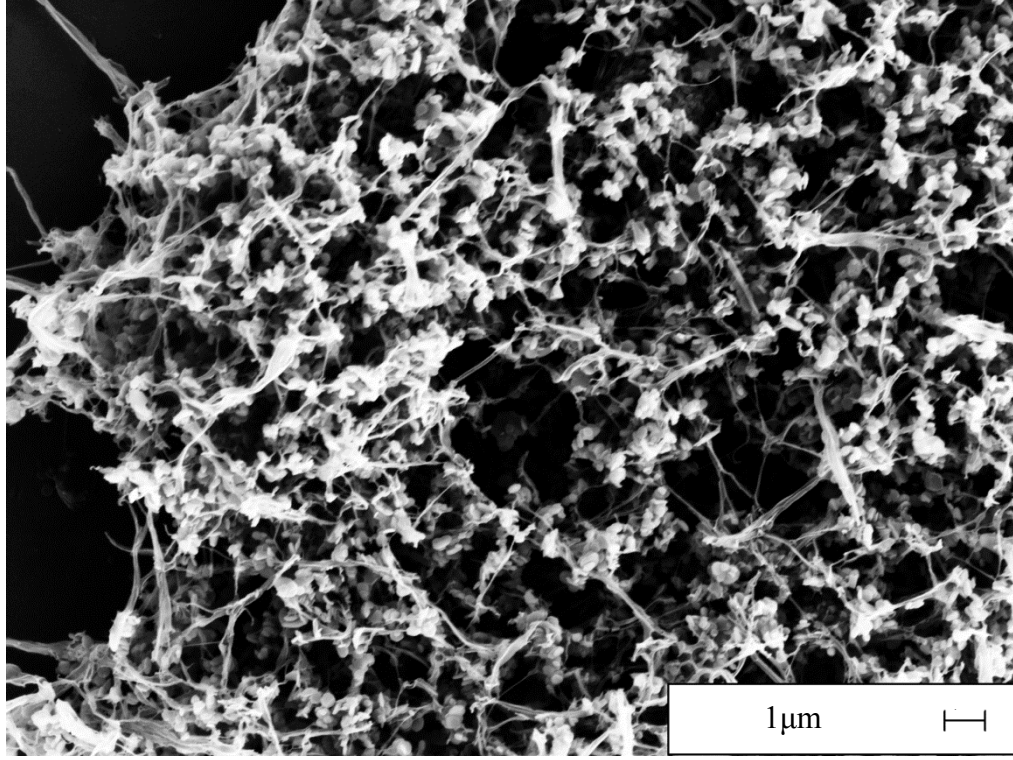


a)

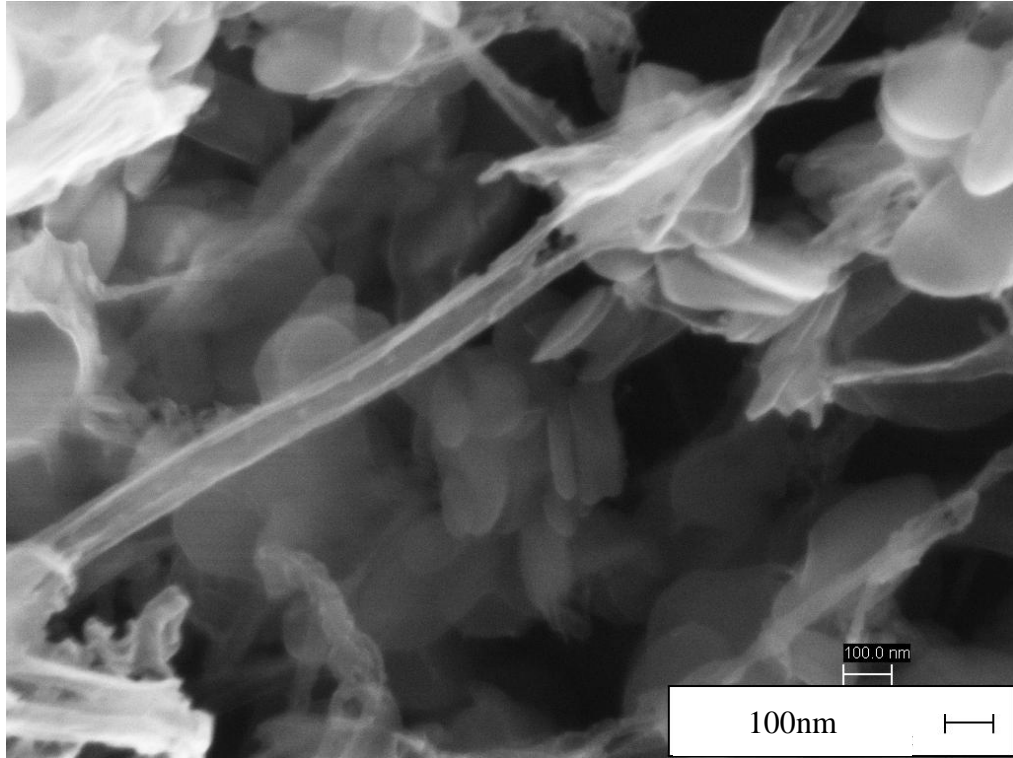


b)

Şekil 6.61. a) A52-I numunesine ait ikincil elektron görüntüsü b) A52 numunesi EDX analizi

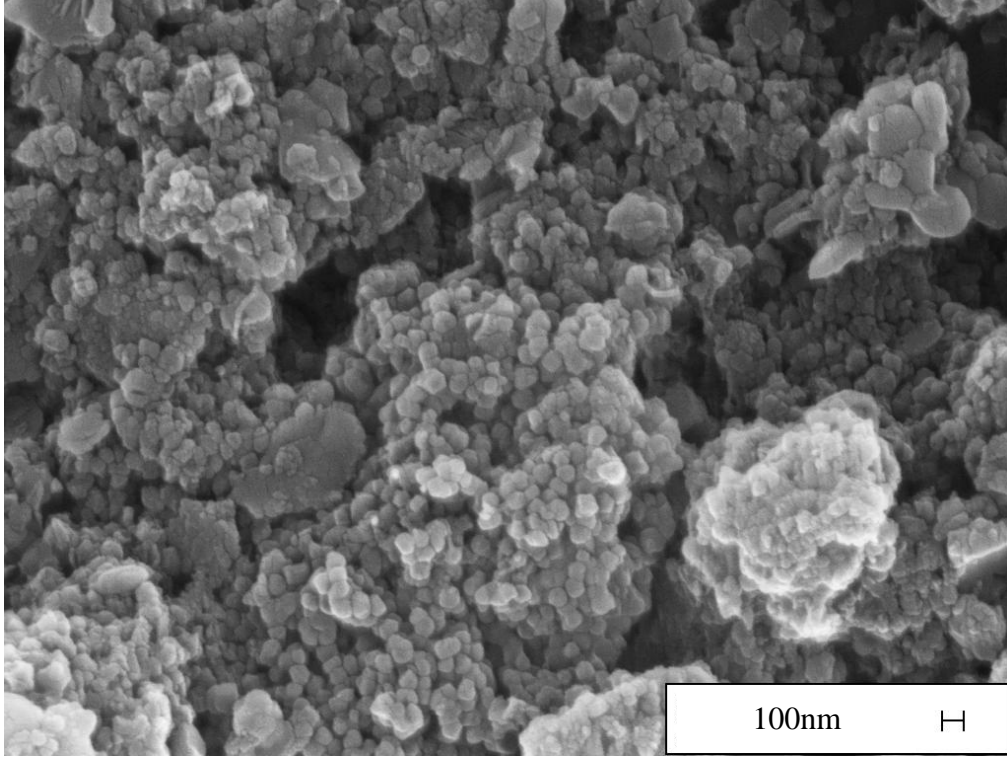


a)



b)

Şekil 6.62. A52-I numunesine ait SEM görüntüsü a) BNNT ler, 15000x b) BNNT 180000x



Şekil 6.63. tBN yapıdaki A52 numunesine ait SEM görüntüsü

BNNT'lerin sentezlenmesinde, CNTlerde de kullanılan ark-boşalma, lazer heating/ablation, kimyasal buhar biriktirme (CDV) gibi yöntemler kullanıldığı gibi bilyalı öğütme-ısıtma işlem metodları da kullanılmaktadır (Yu, 2005). Bilyalı öğütme-ısıtma işlem olarak adlandırılan yöntem iki aşamadan oluşmaktadır. Mekanik öğütmeyi takiben tavlama işlemi uygulanır. Birinci adımda oda sıcaklığında elemental boronun mekanokimyasal yolla nitridasyonu meydana gelir ve oluşan nanotüpler ısıtma işlemi sırasında büyürler. CVD yada arc-boşalma yöntemlerine göre yüksek miktarlarda üretimin yapılabilmesi yöntemin en önemli avantajıdır (Chen, 2006). Bu yöntem birçok araştırma grubu tarafından başarıyla uygulanmış bir yöntemdir (Chen, 2003). Tang, B ve Ga_2O_3 ün 6 saat bilyalı değirmende öğütülmesi ve ardından amonyak gazıyla $1550^{\circ}C$ 'nin üzerinde ısıtma işlemi ile BNNT'ler ve horn yapıları elde etmişlerdir. Bae ve ark. (2003) çalışmalarında bilyalı değirmende öğütülmüş B ve hBN karışımını amonyak atmosferinde $1000-1200^{\circ}C$ 'de Fe iyonları ile kaplanmış alümina altlık üzerinde katalitik reaksiyonu

ile BNNT üretimi yapmışlardır. Aynı yöntemi kullanarak farklı yapıların üretimi için de BNNT sentezlenmesi mümkün olmaktadır(Yu, 2005).

Chen ve arkadaşlarının (1999-a) yaptığı çalışmada diğer üretim yöntemlerinden farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda BN üretimi gerçekleştirilmiştir. %99,8 saflıkta B tozu ve reaktant gaz olarak NH₃ gazı, başlangıç malzemesi olarak kullanılmış, oda sıcaklığında gerçekleştirilen bilyalı öğütme işlemini takiben N₂ ve Ar gaz atmosferinde 1000°C'den büyük sıcaklıklarda ısıtılma tabii tutulmuştur. Yapılan analizler sonunda BN nanotüplerin sayısı ve boyutunun öğütme zamanına ve ısıtılma koşullarına bağlı olduğu görülmüştür. Uzun öğütme süresi sistem içerisindeki NH₃ basıncının artmasına ve öğütülmüş numune içerisinde yüksek N içeriğine neden olmakta ve ısıtılma sonunda daha fazla BN nanotüp oluşmaktadır.

Bilyalı öğütme, kısmi nitridasyon reaksiyonlarına ($B + NH_3 \rightarrow BN_{(disordered)} + H_2(gas)$) ve nano boyutta B partiküllerine neden olur. Sonradan uygulanan ısıtılma işlemi çapları 20 ile 100 nm arasında değişen BN nanotüplerin oluşumuna muhtemelen şu iki reaksiyonla olur: Artık kalan B partiküllerinin nitridasyonu ($B + N_2 \rightarrow hBN (toz + filament)$) ve düzensiz yapıdaki BN fazının yeniden kristallenmesi ($BN_{(disordered)} \rightarrow hBN_{(filaments)}$)(Chen 1999-b).

Nanotüplerin boyutları ısıtılma işlemi ve sürenin değiştirilmesi ile kontrol edilmektedir. Fitz Gerald ve ark. (2003), WC hazne içerisinde amonyak atmosferinde 168 saatlik öğütme sonrası 1200°C'de farklı sürelerde ısıtılma uygulanması ile 2 ya da 3 duvarlı nanotüp elde edilmesinin mümkün olduğunu belirtmişlerdir. 1000°C'de 6 saat ısıtılma maruz kalan numuneler 25-50nm arasında çapa sahipken, 1300°C'de 6 saat ısıtılma gören numuneler 50-150nm aralığında çapa sahip oldukları belirlenmiştir(Chen, 1999-a). Bilyalı öğütme ve sonrasında uygulanan ısıtılma işlemi geniş çap aralığında BNNTlerin üretimi mümkün olmaktadır. Buna ek olarak, farklı nanotubular yapılar (silindirik ve bambu tipi) bir arada bulunabilmektedir(Yu, 2005). Isıtılma/büyüme koşulları değiştirilerek ve farklı katalizörler kullanılarak çapları 20 nm den küçük eşsiz silindirik yapılar ya da kalın çok duvarlı ve çapları 20 nm den büyük bambu yapıda BNNTler üretilmektedir.

Singhal (2008), çalışmasında diğer çalışmalardan farklı olarak öğütme işlemini atmosferik koşullarda yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde yapmıştır. Öğütme esnasında verilen yüksek enerji partikülde deformasyona neden olur ve yüksek yoğunluklu dislokasyonlar ve diğer yapısal hatalara sahip yeni yüzeyler yaratır. Bu tip yüksek hata yoğunlukları da difüzyon sürecini hızlandırır. Nano kristalin BN yapı öğütme sonrasında, ısıtma işlemi ile nanotüplerin oluşumu için çekirdek halini almaktadır. Isıtma işlemi hangi atmosferde yapılırsa yapılsın BN nanotüplerin oluşumu katı hal çekirdeklenmesi ve ısıtma işlemi tarafından aktive edilen büyüme mekanizması ile gerçekleşmektedir.

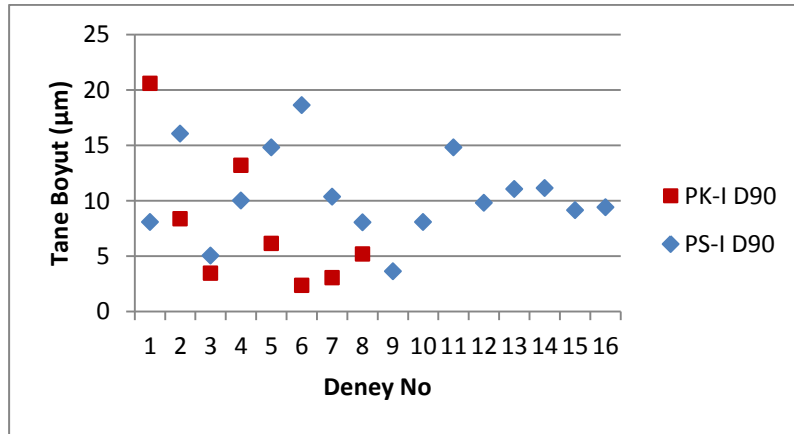
BNNT üretiminde yapılan tüm çalışmalar benzer çalışma prensibine sahip planetary tip, yüksek enerjili ya da titreşimli bilyalı değirmenlerle sınırlıdır. Bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak attritor değirmeni ile nanometre boyutlarında hBN plakalarının elde edilebildiği gibi bor nitrür nano tabakaların (BNNSs) üretilmediği ve bunların yanı sıra BNNT elde edilebileceği tespit edilmiştir.

6.7.3. Planetary değirmende öğütülen numunelerin karakterizasyonu

Isıtma işlemi sonrası numunelerin başlangıç öğütme koşullarının nihai ürüne olan etkisinin incelenmesi için karakterize edilmiştir. Numunelerin tane boyutu analiz sonuçları, yüzey alanları ve kristalit boyutları Çizelge 6.19'da yer almaktadır. Isıtma işlemi gören numunelerin öğütme ortamına göre P(ortam)(deney no)-I olarak kodlanmıştır. Numunelerin ısıtma işlemleri aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Öğütme ortamına göre tane boyuttaki değişim Şekil 6.64'de verilmiştir. Buna göre ortamın tane boyutu önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Çizelge 6.19. Planetary değirmende öğütülmüş numunelerin kodları, seviyeleri, ısıl işlem sonrası ölçülen tane boyutu, yüzey alanı ve kristalit boyutları

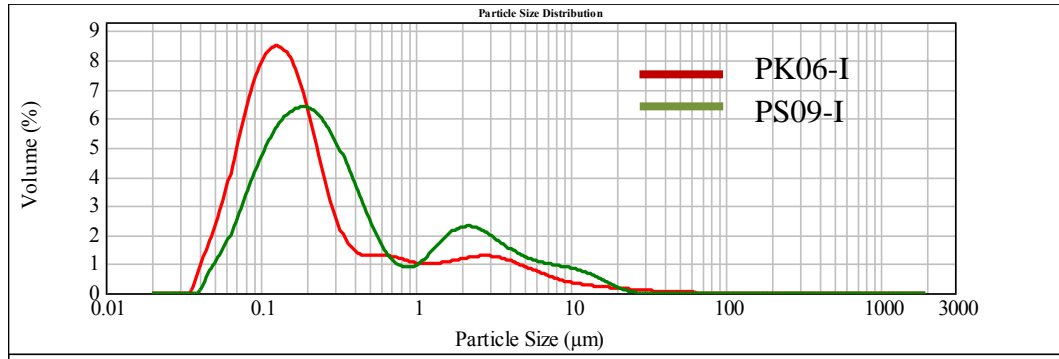
Deney No	Kodlanmış Seviyeler				hBN					
	x ₁	x ₂	x ₃	-	D50(μm)	D90(μm)	SSA(m ² /g)	L _c (nm)	L _a (nm)	La/Lc
PK01-I	1	1	1	-	0.303	20.593	13.7	68.767	100.423	1.460
PK02-I	1	1	2	-	0.311	8.373	13.5	68.498	117.327	1.713
PK03-I	1	2	1	-	0.192	3.47	18.8	75.458	98.108	1.300
PK04-I	1	2	2	-	0.297	13.178	13.9	64.090	92.400	1.442
PK05-I	2	1	1	-	0.304	6.147	12.1	76.091	103.778	1.364
PK06-I	2	1	2	-	0.159	2.361	21.5	45.832	107.431	2.344
PK07-I	2	2	1	-	0.15	3.066	22.1	54.254	100.221	1.847
PK08-I	2	2	2	-	0.3	5.1898	13.6	35.613	87.171	2.448
	z ₁	z ₂	z ₃	z ₄						
PS01-I	1	1	1	1	0.291	8.084	14.2	56.202	174.007	3.096
PS02-I	1	1	1	2	0.356	16.051	12.4	80.730	128.151	1.587
PS03-I	1	1	2	1	0.295	5.047	14	64.618	105.199	1.628
PS04-I	1	1	2	2	0.289	10.005	14.1	57.663	110.594	1.918
PS05-I	1	2	1	1	0.264	14.82	8.12	61.342	110.213	1.797
PS06-I	1	2	1	2	0.321	18.612	6.15	60.619	122.809	2.026
PS07-I	1	2	2	1	0.333	10.348	12.7	66.701	110.305	1.654
PS08-I	1	2	2	2	0.278	8.054	15.9	57.287	80.051	1.397
PS09-I	2	1	1	1	0.264	3.62	14.5	101.167	159.391	1.576
PS10-I	2	1	1	2	0.313	8.076	12.5	76.214	130.543	1.713
PS11-I	2	1	2	1	0.33	14.82	7.59	59.126	97.829	1.655
PS12-I	2	1	2	2	0.334	9.822	11.9	66.477	158.780	2.388
PS13-I	2	2	1	1	0.296	11.044	11.8	69.964	171.498	2.451
PS14-I	2	2	1	2	0.54	11.15	11.6	64.949	92.750	1.428
PS15-I	2	2	2	1	0.306	9.134	11.7	69.825	190.705	2.731
PS16-I	2	2	2	2	0.295	9.419	12.8	62.978	132.576	2.105



Şekil 6.64. Başlangıç öğütme koşulları farklı olan hBN numunelerinin D90 değerlerindeki değişim

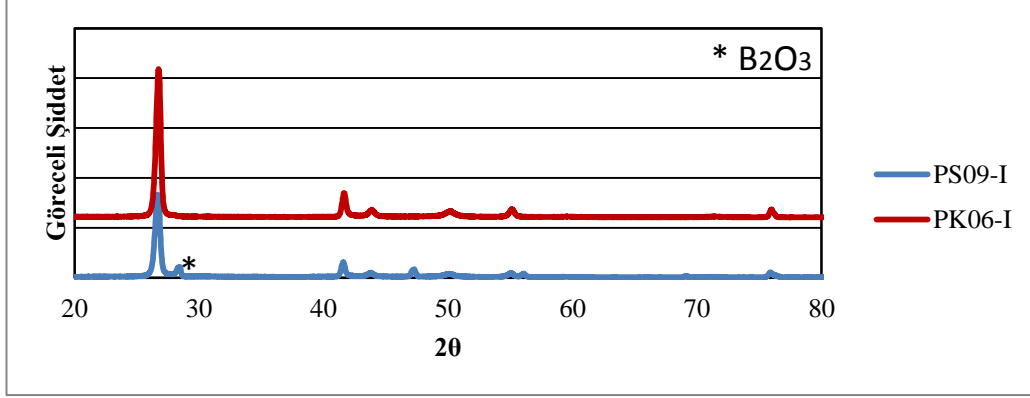
Kuru öğütme sisteminde en düşük tane boyut $D_{50}=0,159\mu\text{m}$, $D_{90}=2,361\mu\text{m}$ ve spesifik yüzey alanı $21,5\text{m}^2/\text{g}$ olan, (212) koşulu ile öğütülen PK06-I numunesinde elde edilmiştir. Ortamın su olduğu koşulda, en düşük tane boyut $D_{50}=0,264\mu\text{m}$, $D_{90}=3,62\mu\text{m}$ ve spesifik yüzey alanı $14,5\text{m}^2/\text{g}$ olan (2111) deney koşulunda öğütülen PS09-I numunesinde elde edilmiştir.

PK06-I ve PS09-I numunelerine ait tane boyut dağılımları Şekil 6.65’de verilmiştir. Üretilen tozlar aglomere haldedir. Tane boyut ölçümlerinde herhangi bir dağıtıcı ilevesi yapılmadığından ölçülen değerler plaka boyutlarını ifade etmemektedir. Numunelerin yüzey alanları Denklem 5.1’e göre hesaplanmış ve $6,15$ ile $22,1 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.64. Planetary değirmen bazı numunelere ait tane boyut dağılım grafikleri

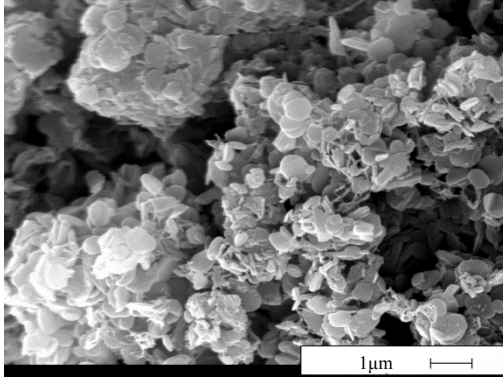
Şekil 6.66’da PK06-I ve PS09-I numunelere ait x ışınları paterni yer almaktadır. Difraksiyon paternindeki keskin pikler hBN’ün karakteristik pikleridir (JCPDS No:034-0421). Öğütmeden kaynaklanabilecek herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiştir. PK06-I numunesinde hBN pikine ek olarak bor oksit (B_2O_3) piklerine rastlanmıştır (JCPDS No: 041-0624). Bor oksit çeşitli yıkama işlemleri ile uzaklaştırılabilmektedir.



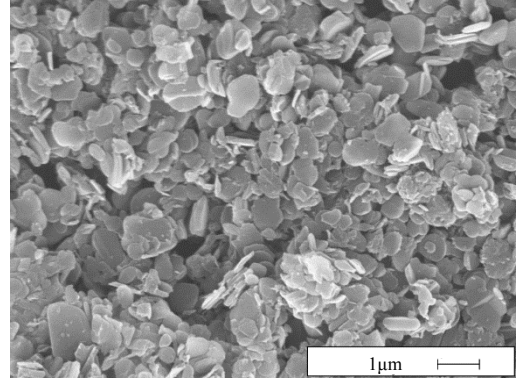
Şekil 6.66. PK06-I, PS09-I numunelerine ait x ışınları paterni

hBN numunelerinin kristalit boyutları incelendiğinde numunelerin tamamı düzenli dizilime sahip üç boyutlu yapıdadır. Numunelerin kristalit boyutlarındaki farklılıklar, aynı ısıl işlem koşullarında kristalleştikleri göz önüne alındığında başlangıç öğütme koşullarının kristal boyuta olan etkisini göstermektedir. La/Lc oranı 1,3 ile 3,096 aralığında değişkenlik göstermektedir.

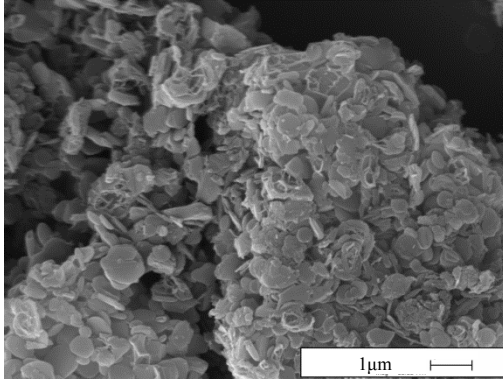
Planetary değirmende kuru ve yaş öğütme ile üretilmiş hBN numunelerine ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 6.66-7 ve Şekil 6.68’de verilmiştir. Tüm numuneler boyutları 50nm ile 1µm arasında değişen plakalardan oluşmaktadır. Ham BN’ün kuru öğütülmesi ile elde edilen hBN tozları plaka boyutları itibarı ile küçük olmalarına karşın hemen hemen tüm plakaların kırık olduğu tespit edilmiştir. Kırık plakaların varlığı, planetary değirmende kuru öğütme ile öğütme işleminin bazal düzlemlerde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Buna karşın yaş öğütme sisteminde elde edilen hBN tozu düzgün kırılmamış plakalardan oluşmaktadır. Aynı ısıl işlem koşullarının uygulandığı numunelerin mikro yapılarındaki bu farklılık hBN üretiminde plakaların şekline değirmen ortamının etkisini göstermektedir. Ortamda bulunan su, hBN plakaların birbirinden daha kolay ayrılmasına neden olmaktadır.



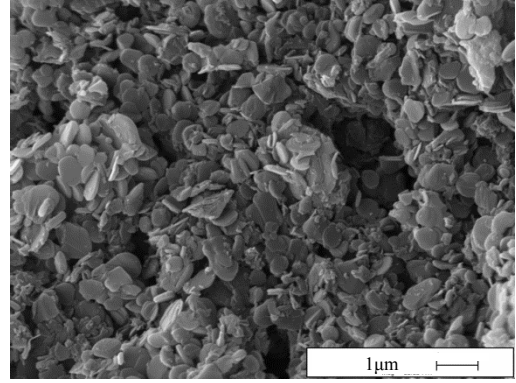
PK01-I



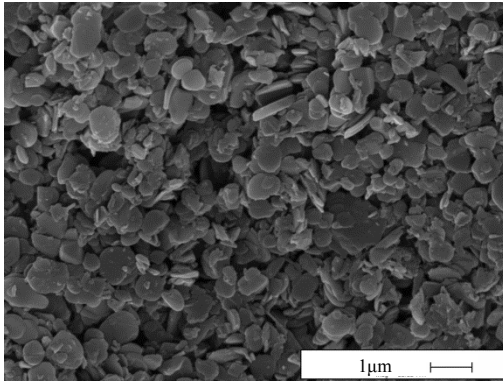
PK02-I



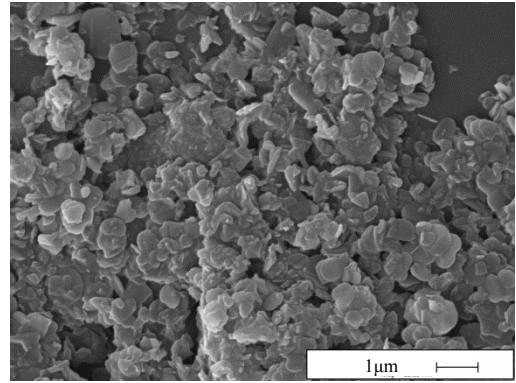
PK03-I



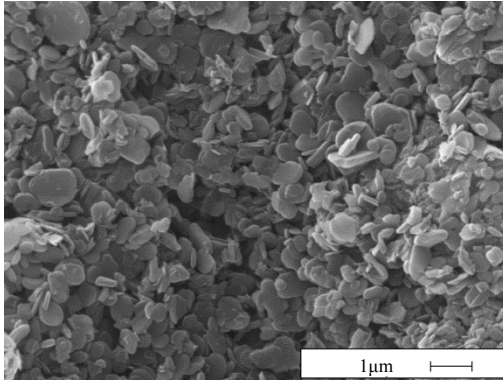
PK04-I



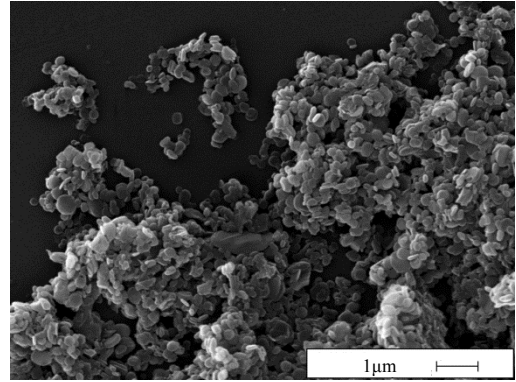
PK05-I



PK06-I

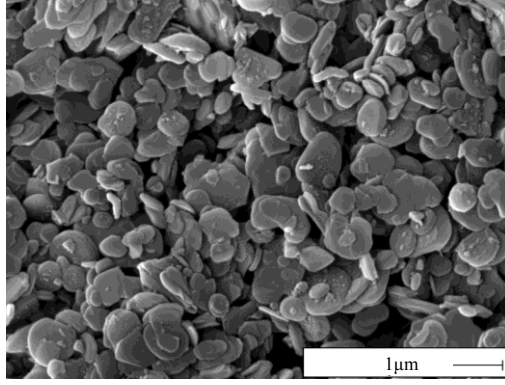


PK07-I

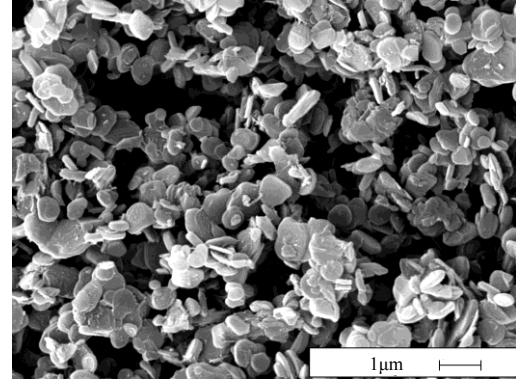


PK08-I

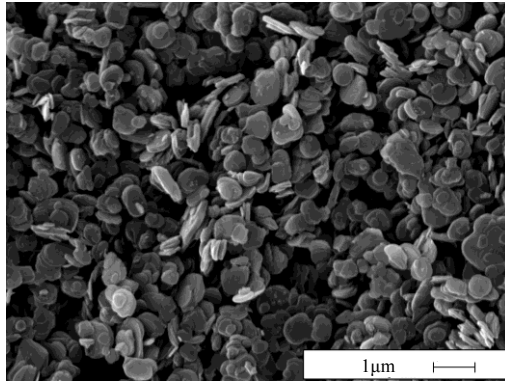
Şekil 6.67. Planetary Değirmende kuru öğütme uygulanan numunelerin ısıtılma sonrası SEM görüntüleri



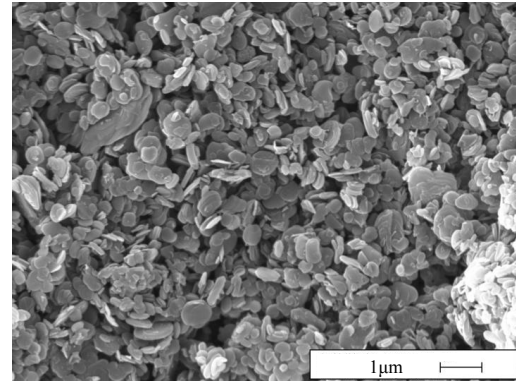
PS01-I



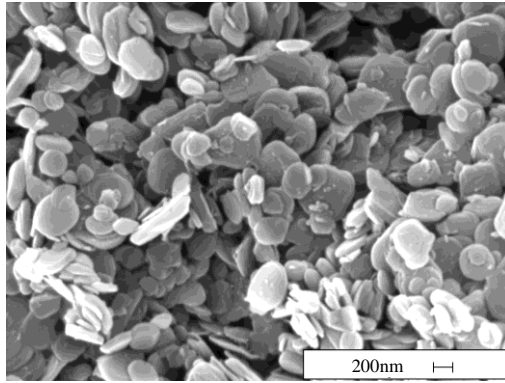
PS02-I



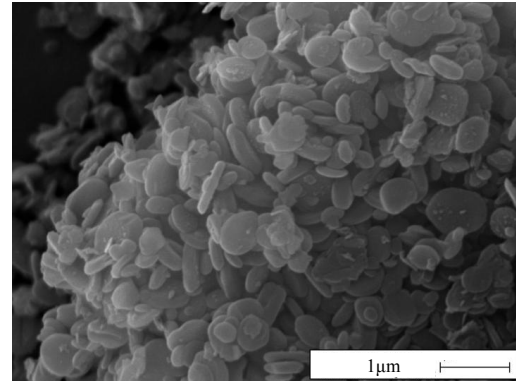
PS03-I



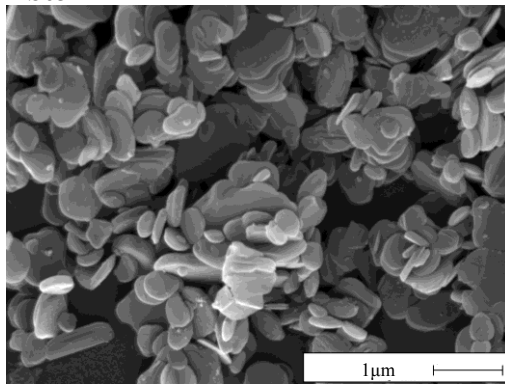
PS04-I



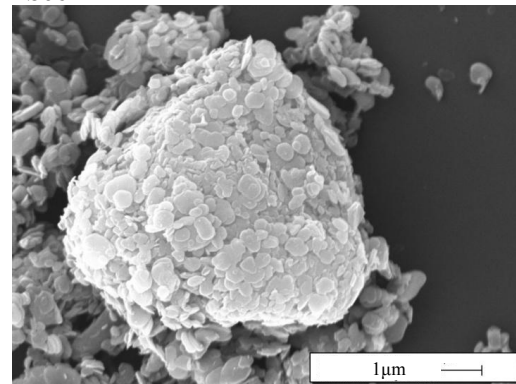
PS05-I



PS06

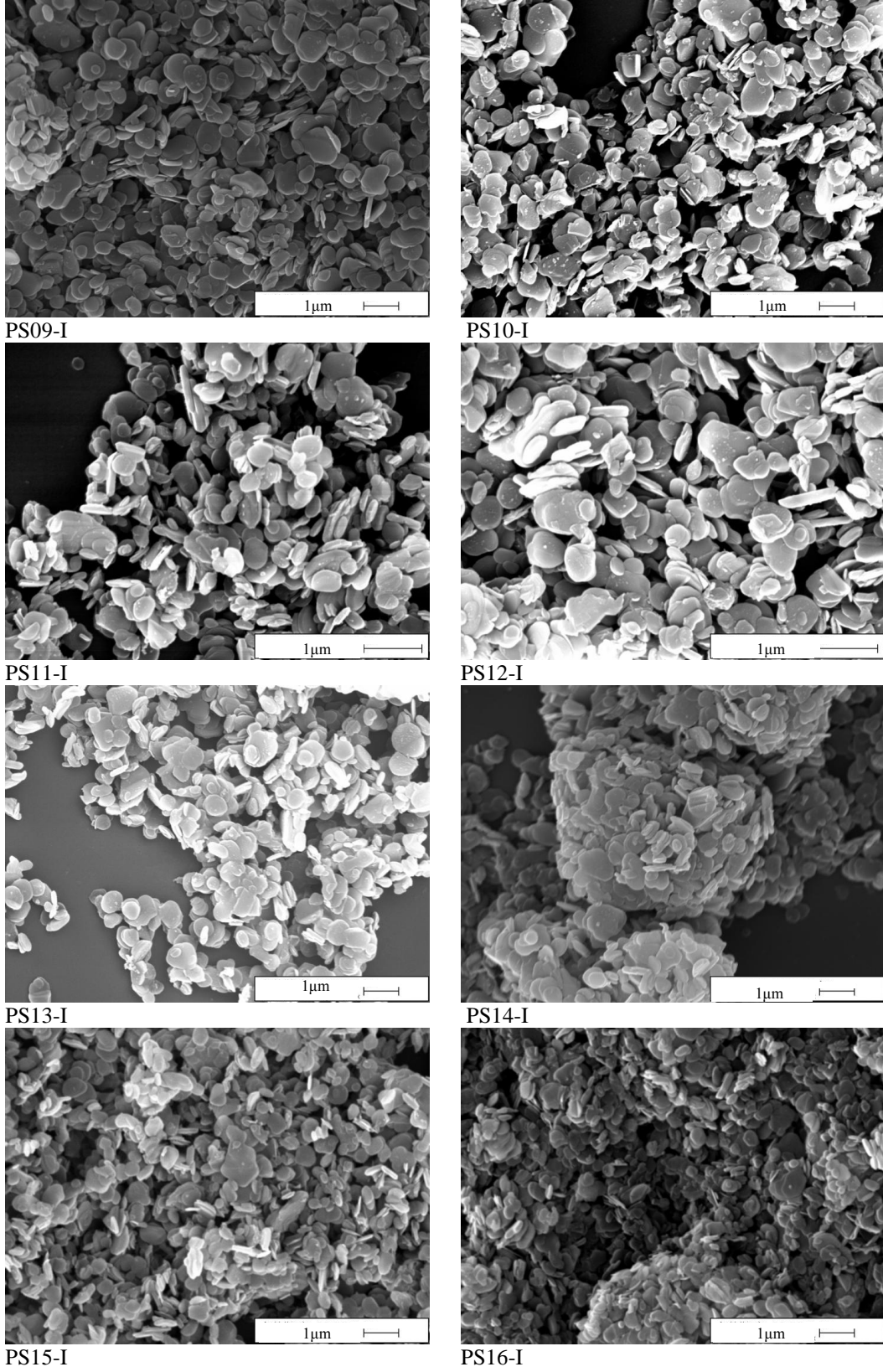


PS07



PS08

Şekil 6.68. Planetary değirmen su ortamında öğütülen numunelerin SEM analizi(PS01-I -PS08-I)



Şekil 6.68. (Devam) Planetary değirmen su ortamında öğütülen numunelerin SEM analizi (PS09-I -PS016-I)

6.8. Planetary Değirmende Ham BN'ün Öğütme Süresine Bağlı Olarak Tane Boyutundaki Değişimin İncelenmesi

Yapılan deneysel çalışmalar sonunda planetary değirmende kuru öğütme sisteminde en düşük tane boyutuna bilya toz oranının yüksek seviyesinde elde edildiği ve en fazla etkiyi bu faktörün yaptığı belirlenmiştir. Öğütme süresi ise ikinci etkin faktör olarak bulunmuş ve kuru öğütme sisteminde bilya toz oranı ve öğütme hızı yüksek seviyede sabit tutularak farklı öğütme sürelerinde tane boyutta meydana gelen değişimler yapılan deneysel çalışma ile incelenmiştir.

Başlangıç tane boyutu ($D_{50}= 687,99$ ve $D_{90}= 1398,07 \mu\text{m}$) olan ham BN tozu kullanılmıştır. Ham BN, planetary değirmende toplam bilya ağırlığı ve toz miktarı sabit tutularak, sabit dönme hızında, 2, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20 dakika süre ile kuru olarak öğütülmüştür. Yapılan deneyler PO-(Deney No) olarak kodlanmıştır. Değirmende öğütme sırasında sıcaklık artışı meydana geldiğinden her 2 dakikalık öğütme süresi sonrasında 2 dakika öğütme işlemine ara verilmiştir. Böylece değirmen içi sıcaklığın çok yükselmemesi sağlanmıştır. Her öğütme sonrasında tozların sıcaklıkları ölçülmüştür (Çizelge 6.20).

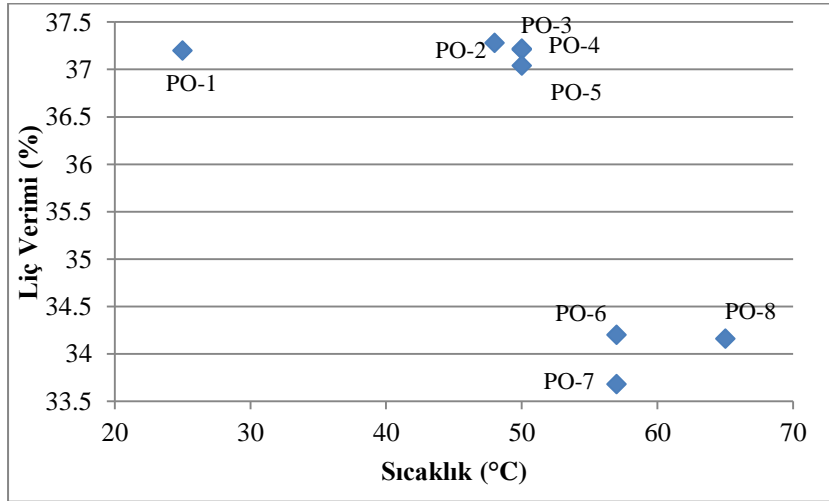
Çizelge 6.20. Planetary değirmen kuru öğütme sırasında öğütme süresine bağlı olarak oluşan sıcaklık değişimi

Deney No	Öğütme Süresi (sn)	Değirmen sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
PO-1	120	25
PO-2	360	48
PO-3	480	50
PO-4	600	50
PO-5	720	50
PO-6	840	57
PO-7	960	57
PO-8	1200	65

Numuneler içerisinde yalnızca PO-8 numunesinde değirmen boşaltılırken keskin amonyak kokusu algılanmıştır. Keskin kokunun algılanması yapıda (4.10)

reaksiyonuna bağı olarak bozunmanın olabileceğini düşündürmektedir. BN verilen enerjiye bağı olarak yapısındaki su buharı ile reaksiyona girerek bor okside ve amonyağa dönüşmektedir (Streletskii, 2009).

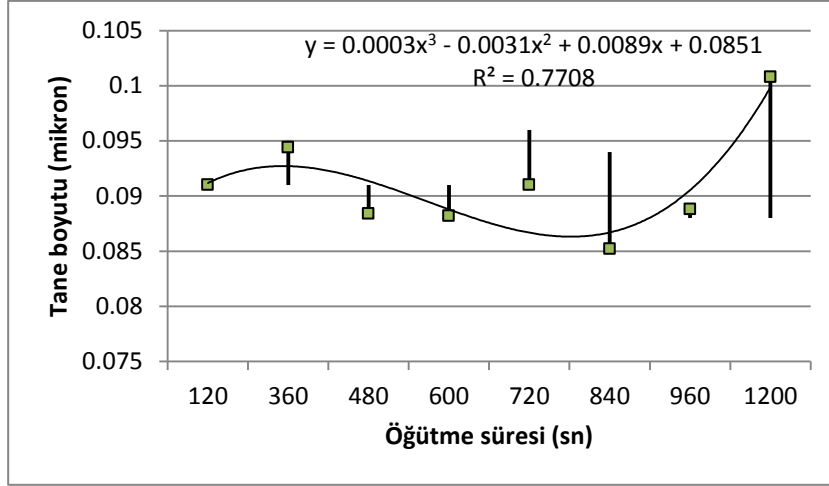
Bor oksit suda belirli oranda çözünmektedir. Reaksiyonun gerçekleştiği ise yapılan liç işlemini sonrasında elde edilen verimin azalması ile açıklanabilir. Öğütme işlemi sonrasında her bir numuneden 25 gr alınarak standart HCl çözeltisinde, sabit karıştırma hızında, 30 dakika süre ile karıştırılmış ve katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kâğıdı üzerinde kurutulan tBN tozunun başlangıç tozuna oranı alınarak liç verimi hesaplanmıştır. Öğütme işlemi sırasında meydana gelen sıcaklık değişimine bağı olarak saflaştırma işlemi sonrası numunelerin verimleri Şekil 6.69'da karşılaştırılmıştır. Grafiğe göre değirmen içerisindeki sıcaklığın 55°C'yi aşması ile birlikte verimde bir azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Değirmen içerisindeki sıcaklıktaki artış toplam bor oksit konsantrasyonuna etki etmektedir. Üretim veriminin düşürülmemesi ve düşük konsantrasyonlarda bor oksit içeriğine sahip BN üretiminde sıcaklık 50°C'nin altında tutulmalıdır.



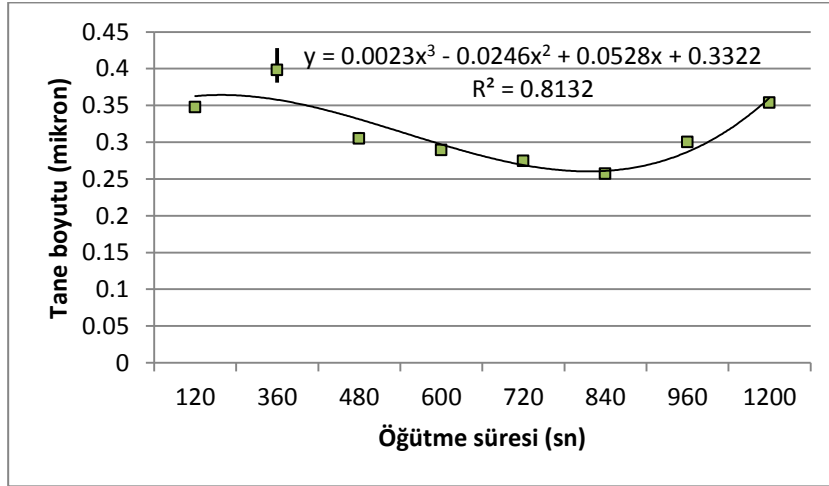
Şekil 6.69. Öğütme esnasında meydana gelen sıcaklık değişiminin verime olan etkisi.

Öğütme süresinin numunelerin D10, D50 ve D90 değerlerine olan etkisi Şekil 6.70'de verilmiştir. Öğütme süresinin artması ile tane boyutu azalırken 840 sn sonra verilen enerjinin fazlasının tanelerin biraraya gelmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Tane boyutta meydana gelen bu değişim numunelerin (002)

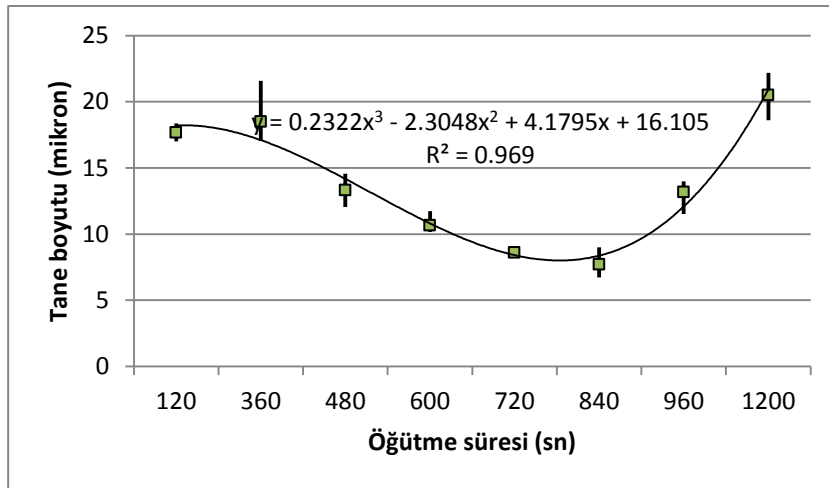
yönündeki L_c değerlerinde meydana gelen azalma ile açıklanabilir(Şekil 6.71). Öğütme süresinin artmasıyla birlikte özellikle 600 sn sonrasında azalan bir eğilim görülmektedir. Bu durum öğütme süresine bağlı olarak plaka boyutunda azalmanın devam ettiğini göstermektedir. Nanoboyutta malzemeler yüzey enerjilerinin düşürmek için topaklaşma eğilimindedir. 9nm'nin altında kristalit boyuta sahip tBN tozları verilen enerji ile birlikte topaklanma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Öğütme süresine bağlı olarak tBN yapıdaki (Şekil 6.72) hekzagonizasyon katsayısı (4.12)'ye göre hesaplanmış ve önemli bir değişimin olmadığı bulunmuştur.



a)

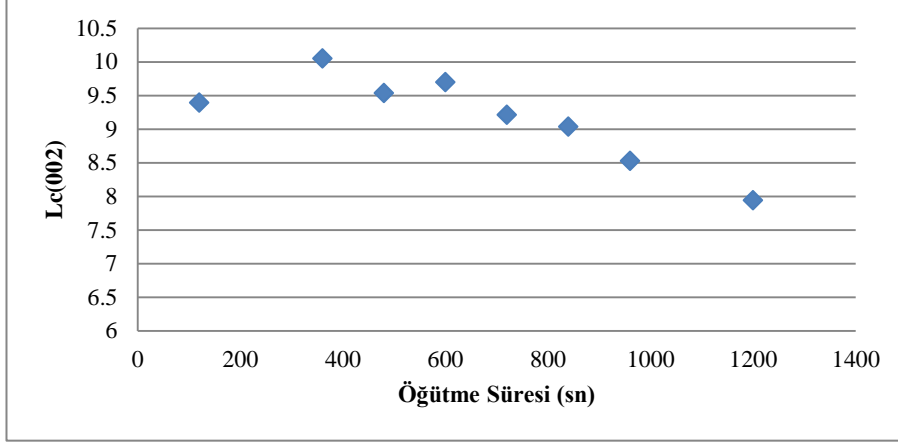


b)

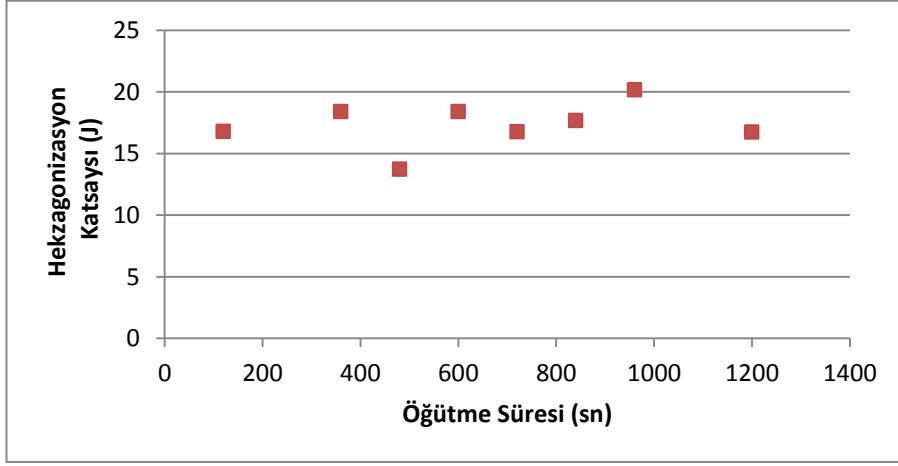


c)

Şekil 6.70. Planatery değirmen kuru öğütme koşullarında öğütme süresinin tane boyut değişimine olan etkisi a) D10, b) D50, c) D90

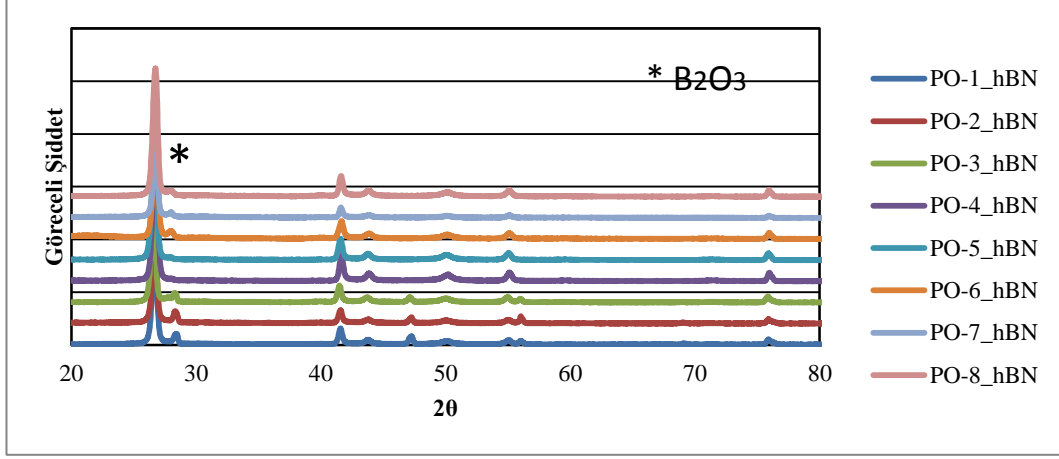


Şekil 6.71. Planatery değirmne kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak tBN yapıda Lc 'deki değişim

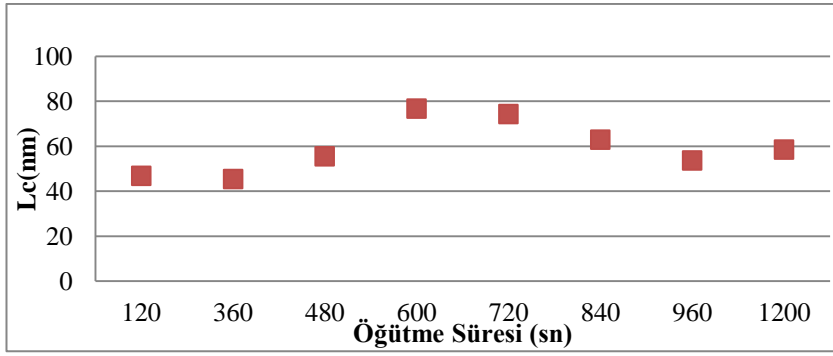


Şekil 6.72. Planatery değirmen kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak tBN yapısında kristalinitedeki değişim

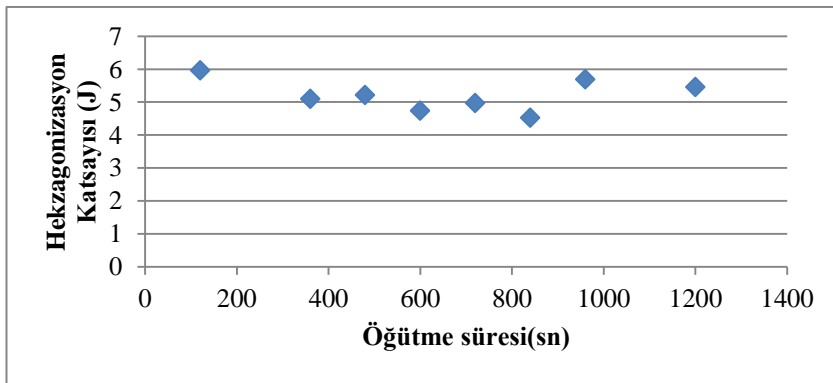
Numunelerin ısıtılma işlem sonrasında çekilen x ışınları difraktogramı Şekil 6.73'de yer almaktadır. Tüm numuneler hBN'in karakteristik piklerine sahip olup bazı numunelerde bor oksite rastlanmıştır. Öğütme süresine bağlı olarak numunelerin kristal boyutları MAUD programı kullanılarak ve hekzagonizasyon katsayısı (4.12)'ye göre hesaplanmış ve önemli bir değişimin olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 6.74 ve Şekil 6.75). Şekil 6.76'da numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir.



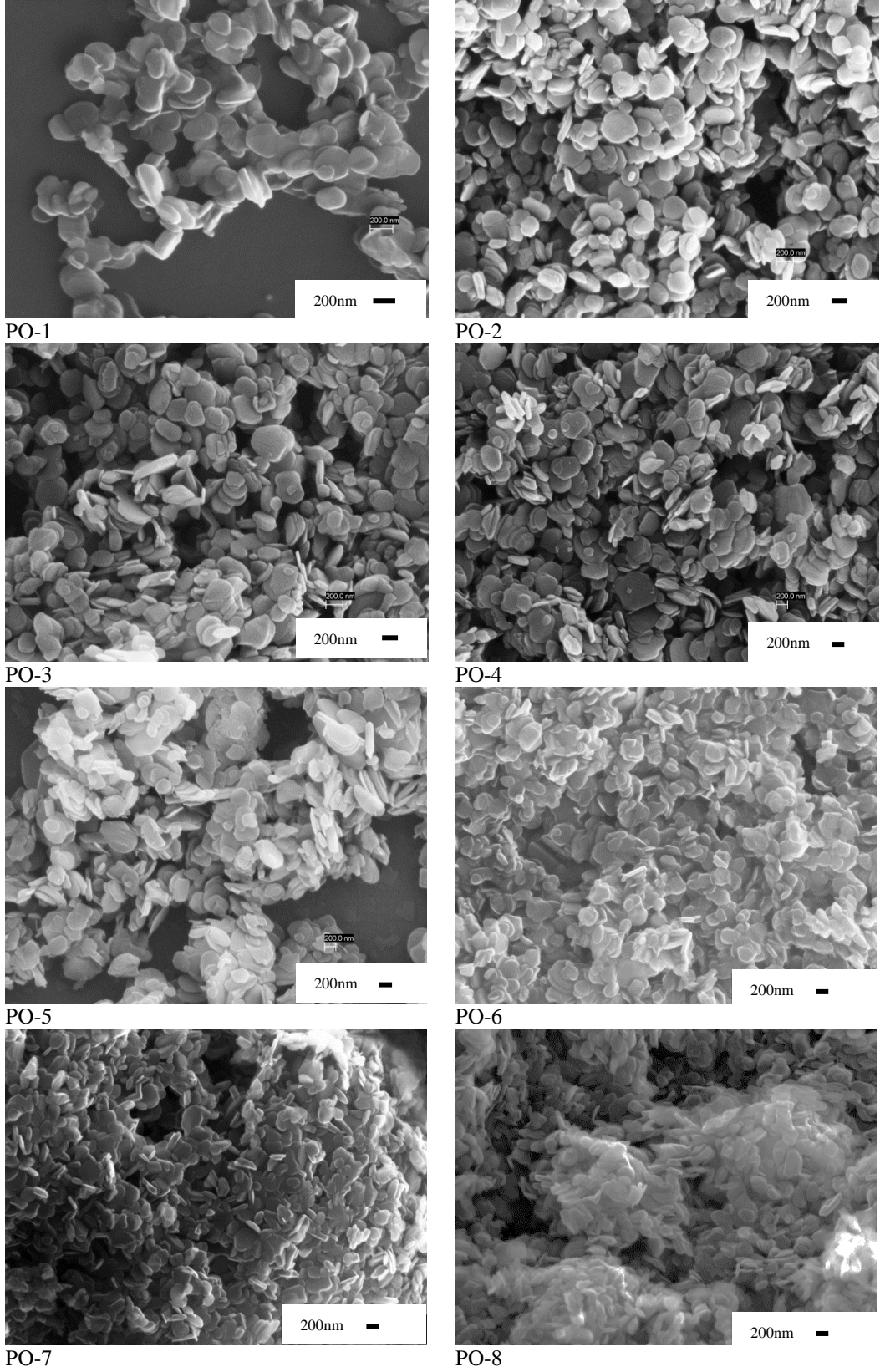
Şekil 6.73. Planetary değirmende kuru öğütme sisteminde farklı öğütme sürelerinde öğütülmüş numunelere ait x ışınları paterni



Şekil 6. 74. Planetary değirmne kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak hBN numunelerinin Lc değerlerindeki değişim



Şekil 6. 75. Planetary değirmne kuru öğütme sisteminde öğütme süresine bağlı olarak hBN yapısında kristalinitedeki değişim



Şekil 6.76. Planetary değirmen kuru öğütme ortamında farklı sürelerde öğütülmüş numuneleri SEM görüntüleri

6.9. Öğütme Süresine Bağlı Olarak hBN'in Bilyalı Değirmende Dağıtılmasının İncelenmesi

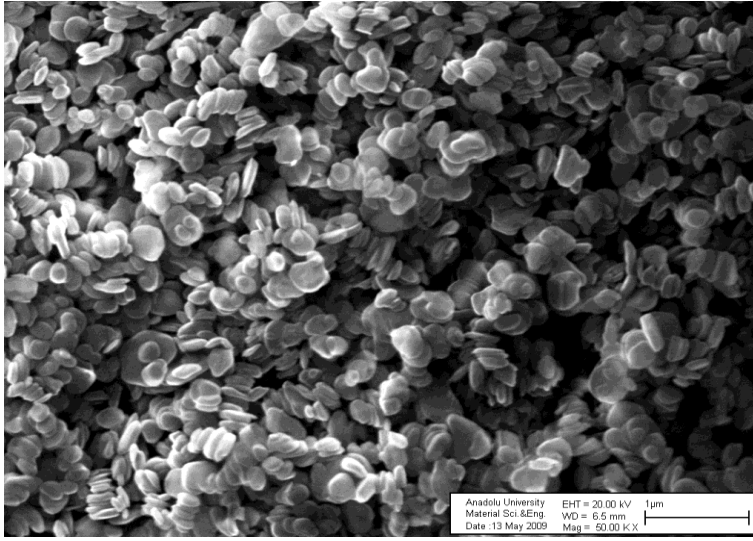
hBN üretim sürecinde nihai üründe ortaya çıkan tek safsızlık bor oksitdir. Bor oksit suda %2,2 oranında çözünmektedir. Bor oksidin bu özelliğinden yararlanılarak ürünün %98 ve daha yukarı saflıkta üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Isıl işlem sonrasında plakaların biraraya gelmesi nihai üründe yeniden aglomeraların dağıtılmasını gerektirmektedir. Bu aşamada asıl hedef tane boyutunun küçültülmesinden ziyade plakaların birbirinden ayrılmasının sağlanmasıdır. Bu çalışma ile nihai üründe ısıl işlem sonrasında meydana gelen aglomerasyonun ve aynı zamanda hBN'de bulunan bor oksit safsızlığının ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

Deneyler bilyalı değirmende su ortamında, değirmen doluluk oranı, öğütme hızı (rpm) ve katı madde miktarı (% ağırlık) sabit tutularak artan öğütme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin kodları ve tane boyut analiz sonuçları Çizelge 6.21'de yer almaktadır. D10, D50, D90 değerleri incelendiğinde 0,5 saatlik ve 48 saatlik öğütme işlemleri arasında tane boyutunda belirgin bir değişim tespit edilememiştir. Bilyalı değirmende 30 dakika içerisinde hBN plakalarının dağıtılması mümkün olmaktadır. Numunelere ait SEM görüntülerinde herhangi kırık bir yüzeye rastlanmamış olması plakaların bazal düzlemde kırılmadan su içerisine dağıtıldığının bir göstergesidir (Şekil 6.77).

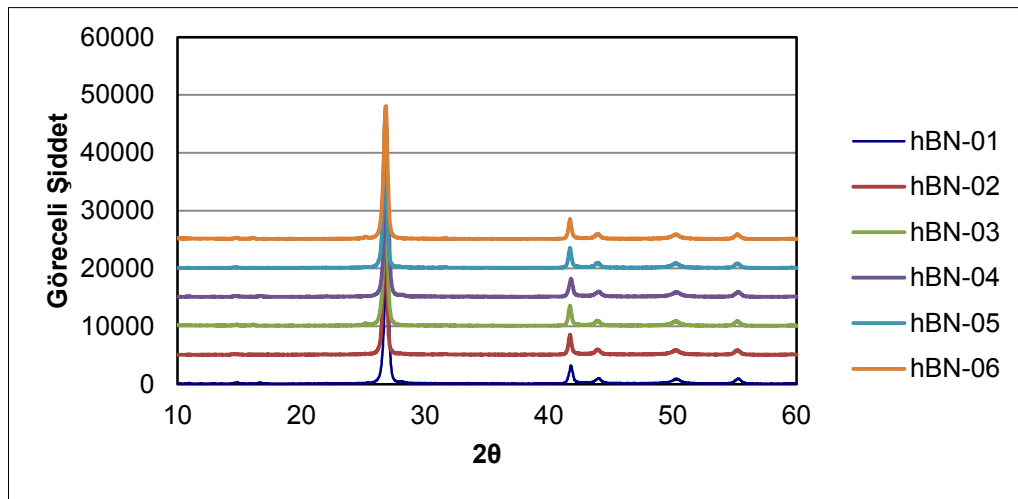
Isıl işlem sırasında oluşan bor oksit içeriğini dağıtma işlemi sırasında çözünerek suya geçtiği ve filtrasyon ile sistemden uzaklaştırıldığı yapılan minerolojik analiz sonrasında tespit edilmiştir (Şekil 6.78). X ışınları difraktogramları incelendiğinde herhangi bir faz değişimi gözlemlenmediği gibi, bilyalı değirmenden kaynaklanabilecek herhangi bir kirliliğe de rastlanmamıştır.

Çizelge 6.21. Zamanla ortalama tane boyutunda meydana gelen değişim

Deney No	Öğütme Süresi (sa)	D10	D50	D90
hBN-01	0.5	0,051	0,099	0,195
hBN-02	4	0,051	0,1	0,201
hBN-03	8	0,052	0,101	0,206
hBN-04	16	0,052	0,101	0,206
hBN-05	36	0,051	0,098	0,196
hBN-06	48	0,054	0,108	0,239



Şekil 6.77. hBN'ün SEM görüntüleri

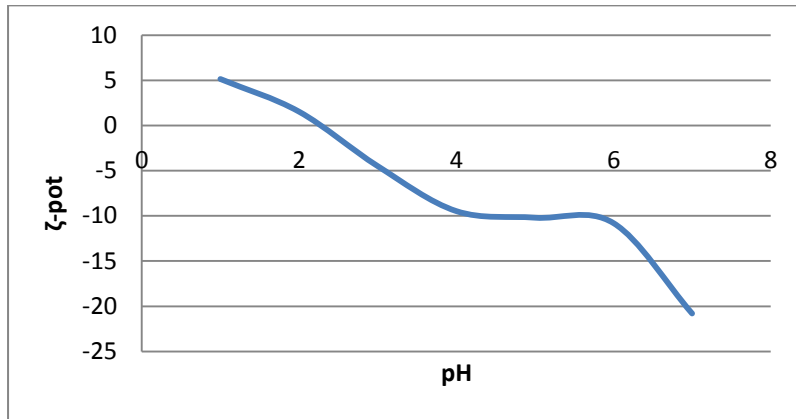


Şekil 6.78. hBN tozlarının minerolojik analizi

6.10. hBN'in yüzey yüklerinin belirlenmesi

Bu çalışmada ortalama tane boyutu 0,432 μm olan hBN tozu kullanılmıştır. Dağıtıcı olarak saf su, ultra saf su, etanol ve izopropil alkol kullanılmıştır. hBN tozları dağıtıcı kimyasal ilavesi olmaksızın sıvılar içerisinde karıştırılmış ve farklı pH'larda zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Süspansiyonların pH ayarlamaları için nitrik asit(HNO_3) kullanılmıştır. Bu denemelerin amacı hBN tozunun doğal yüzey yüklerinin belirlenmesidir. İkinci aşamada saf su içerisine dağıtıcılar ilave edilerek sedimentasyon testi yapılmıştır. 3 farklı kimyasal dağıtıcı olarak kullanılmıştır ve D#(no) şeklinde kodlanmıştır. Sedimentasyon testi hBN tozunun dağıldığı dağıtıcı oranını belirlemek amacı ile yapılmıştır. Dağıtıcı ilave edilmiş süspansiyonların zeta potansiyelleri ölçülmüş ve bu dağıtıcıların hBN tozlarının yüzey yüklerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

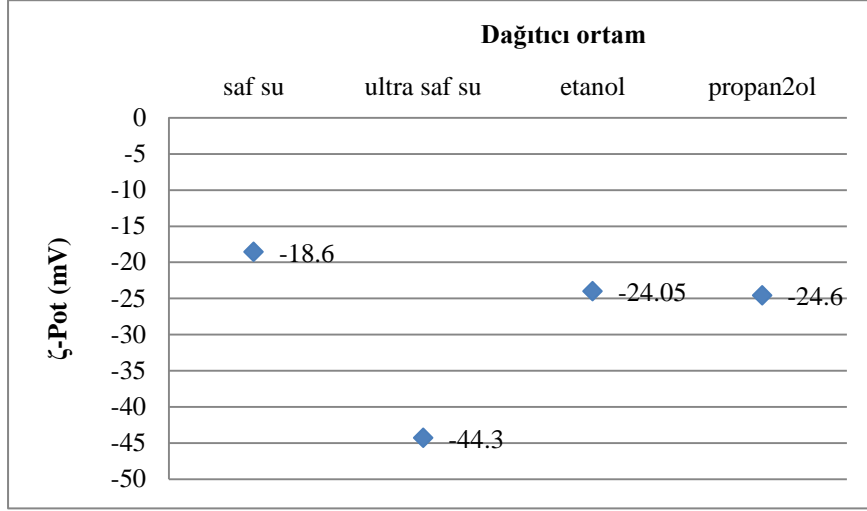
Bilyalı değirmende hazırlanan saf su-hBN süspansiyonunun farklı pH'lardaki zeta potansiyeli Şekil 6.79'da verilmiştir. hBN'in saf su içerisindeki iep noktası pH 2-3 aralığındadır. Ölçülen mutlak maksimum ζ -potansiyeli değeri -20,8 mV'dur. Bu değer kararlı bir süspansiyon eldesi için uygun değildir. Bu sonuç hBN'in saf su içerisinde dağılmadığını göstermektedir.



Şekil 6.79. Saf su-hBN süspansiyonunun ζ -potansiyelinin pH'a göre değişimi

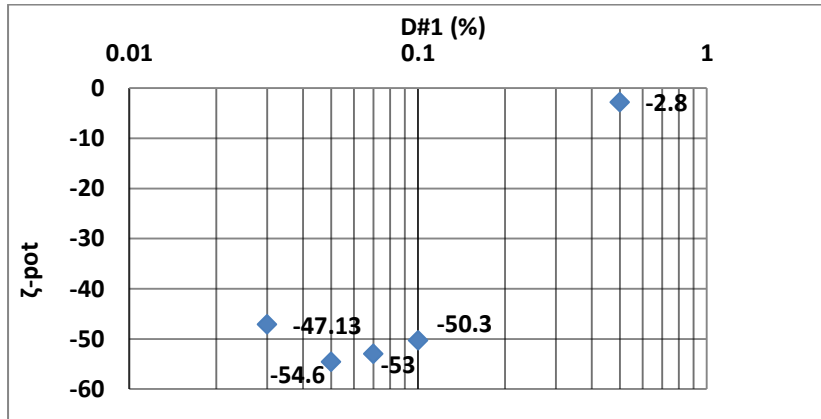
Herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan farklı çözücüler içerisinde %0,005 katı içeren hBN süspansiyonları manyetik karıştırıcı kullanılarak saf su, ultra saf

su, etanol, ve izopropil alkol ile hazırlanmıştır. Süspansiyonların zeta potansiyelleri ölçülmüştür (Şekil 6.80). Ultra saf su haricinde tüm ortamlarda kararlı bir süspansiyonun hazırlanması için dağıtıcı kullanılması gerekmektedir.



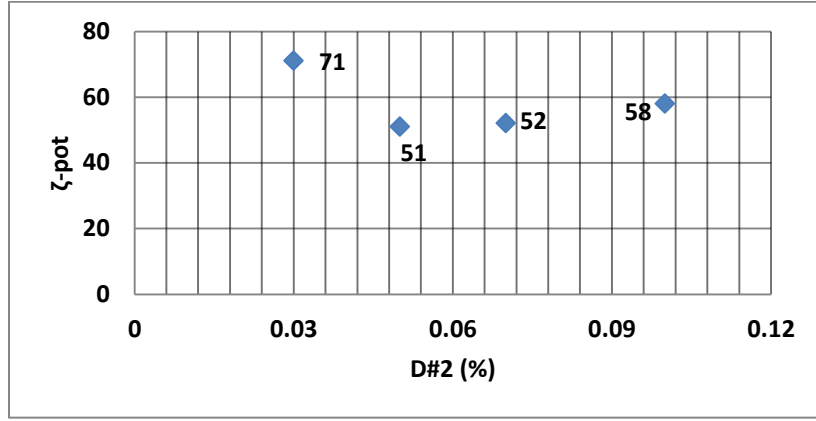
Şekil 6.80. Farklı dağıtıcı ortamlar içerisinde hBN'in zeta potansiyelindeki değişim

Ultra saf su ile hazırlanan hBN süspansiyonunun herhangi bir pH ayarlaması yapılmadan pH 6,8'de ölçülen ζ-potansiyeli -44,3mV olarak ölçülmüştür. Ultra saf su ile hazırlanan süspansiyonun, pH 10-11 aralığında, farklı miktarlardaki D#1 ilavesi sonrasında ζ-potansiyelindeki değişim Şekil 6.81'de yer almaktadır. En yüksek ζ-potansiyel değeri -54,6 mV olarak ölçülmüştür.



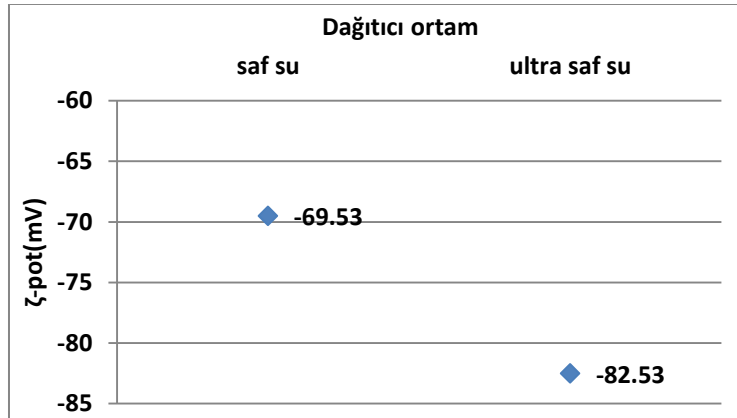
Şekil 6.81. Farklı miktarlarda D#1 ilavesiyle ζ-potansiyelindeki değişim

Ultra saf su içerisinde D#2 dağıtıcı olarak farklı oranlarda kullanılmış ve zeta potansiyelleri ölçülmüştür(Şekil 6.82). %0,03 ilave edilen dağıtıcı ile maksimum zeta potansiyeli +71mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.82. Farklı miktarlarda D#2 ilavesiyle zeta potansiyelindeki değişim

Dağıtıcı ortam olarak saf su ve ultra saf suyun kullanıldığı, dağıtıcı olarak ise %0,3 D#3'ün kullanıldığı süspansiyonun zeta potansiyel değişimi Şekil 6.83'de verilmiştir. Ultra saf su ile hazırlanan süspansiyonun zeta potansiyeli 82,5mV, saf su ile hazırlanan süspansiyonun zeta potansiyeli 69,5mV olarak ölçülmüştür. Her iki süspansiyon ile kararlı bir çamur eldesi mümkündür. Hazırlanan süspansiyonlar, çökeltme testi için mezürlerde belirli sürelerde bekletilmiştir. %0,3 D#3 içeren süspansiyonun 2 hafta boyunca kararlılığını koruduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.83. %0,3 D#3 içeren süspansiyonun farklı çözücüler içerisinde ölçülen zeta potansiyeli

7. GENEL DEĞERLENDİRME

Genel olarak seramik partiküllerin şekli kullanıldıkları yere göre önemli bir rol oynamaktadır. İstenilen partikül şekli üretim aşamasında elde edilebileceği gibi sonrasında öğütme işlemi ile de elde edilebilmektedir. Farklı öğütme sistemlerinin kendine özgü çalışma prensipleri vardır ve bunlarla farklı partikül şekillerin elde edilmesi mümkündür. Öğütme işlemi sonucunda oluşan partikül şekline öğütme sistemi kadar öğütülen malzemenin doğası da etki etmektedir.

hBN doğası gereği tabakalı yapıya sahip bir malzemedir. Tabakalar arasında zayıf Van der Waals bağlarının bulunması uygulanan kayma kuvvetlerinin etkisiyle tabakaların birbirinden kolayca ayrılmasına neden olmaktadır. Tabakaların kendi içlerinde kuvvetli kovalent bağlarla bağlı olması ise bazal düzlemde kırılmaları için yüksek enerjilere gereksinim duymasına neden olmaktadır. hBN'in öğütülmesi konusunda literatürde yapılan çalışmalarda öğütme süresinin ve hızının artması ile tane boyutun düştüğünü, sürenin artması ile yapının bozularak amorf hale geldiği belirtilmektedir. Bunun yanısıra öğütücü elemanların seçiminden kaynaklanan kirlilikler de bu çalışmalarda rapor edilmektedir. Bu nedenle istenilen boyut ve şekilde hBN plakalarının üretim esnasında elde edilmesi yapının bozulmaması ve safsızlık barındırmaması açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada laboratuvar tipi bilyalı, atritör ve planatery değirmenler kullanılarak ham BN'ün öğütülmesi ile farklı öğütme sistemlerinin hBN tozunun üretimine olan etkisi belirlenmiştir. Tam faktörlü deney tasarım yöntemi kullanılarak her bir değirmen için ham BN'ün süreç parametreleri belirlenerek istenen optimum tane boyutunda üretimin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Ham BN'ün öğütülmesinin nihai ürünün tane boyutuna, kristalinitesine, plaka boyutuna ve şekline olan etkisi araştırılmıştır. Böylece uygulamalarda istenilen farklı morfolojilerde ve büyüklüklerdeki tozun eldesinin mümkün olup olmayacağı sorusuna yanıt aranmıştır.

Boyut küçültme işleminde her bir değirmen için çok sayıda süreç değişkeni bulunmaktadır. Tasarım değişkenleri, yaş öğütme için çamur reolojisi,

değirmenin uyguladığı güç gibi kullanılan öğütücü elemanların tipi, boyutu ve miktarında aglomerelerin dağıtılmasında önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada öğütme işleminde öğütme süresi, hızı, bilya toz oranı ve yaş öğütme sisteminde katı madde miktarı gibi önemli parametrelerin optimizasyonuna odaklanılmıştır. Her bir değirmen için farklı deneysel tasarımları uygulanarak BN'ün öğütme parametreleri ve bunlar arasındaki etkileşimler belirlenmiştir. Her bir ortam için % 95 güven aralığında matematiksel ifadeler geliştirilmiştir.

Ham BN'ün bilyalı değirmende tüm ortamlarda öğütülmesi sonucunda istatistiksel olarak D90 verilerinin incelenmesi ile tane boyutuna en fazla etkiyi öğütme süresinin yaptığı bulunmuştur. BN öğütme işleminin başlarında hızla tane boyutu düşürdüğü ancak sonrasında tozların topaklaşma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Öğütme ortamının alkol olduğu denemelerde en düşük tane boyutu elde edilirken en yüksek tane boyutuna sahip tozlar ortamın su olduğu koşulda elde edilmiştir.

Ham BN'ün atritör değirmende öğütülmesi sonrasında veriler istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve en fazla etkiyi öğütme süresinin ve öğütme ortamının yaptığı tespit edilmiştir. Öğütme süresi ve ortam arasında bir etkileşimin olduğu belirlenmiştir. Atritör değirmende öğütme süresinin artmasıyla beklenildiği gibi tane boyutunda azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bilyalı değirmenin aksine ortamın su olması ile atritör değirmende daha düşük tane boyutuna sahip tozlar elde edilmektedir.

Ham BN'ün planatery değirmenlerde kuru öğütülmesi sonrasında yapılan istatistiksel analiz ile tane boyutundaki değişime en fazla etkiyi bilya toz oranının ve öğütme süresinin yaptığı tespit edilmiştir. Bu iki değişken faktör arasında etkileşim olduğu belirlenmiştir. Yaş öğütme sisteminde ise tüm faktörlerin etkin olduğu ve faktörler arası etkileşimin fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Tüm değirmenler arasında en düşük tane boyutuna sahip BN tozlarının eldesinin planatery değirmende ortamın su olduğu koşulda gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Bu çalışmada tüm numunelerin kristalizasyonları aynı ısı işlem koşullarında gerçekleştirilmiştir. XRD analizinde öğütmeden kaynaklanabilecek

herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiştir ve safsızlık olarak sadece bor oksite rastlanmıştır. İstenirse bor oksit uzaklaştırılabilmektedir. Böylece hBN üretim sürecinde yüksek kristaliniteye sahip ürünlerin üretiminde, bilyalı, atritör ve planetary tip değirmenlerin kullanılmasının mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Değirmenlerin çalışma prensiplerinin farklı oluşu ve malzemeye uyguladıkları kuvvetler nedeni ile nihai üründe morfolojik açıdan farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Şekilsel farklılıkların incelenen süreç parametreleri kadar öğütme ortamına da bağlı olduğu yapılan deneysel çalışmalarla belirlenmiştir. Değirmen tipine ve süreç parametrelerine bağlı olarak kalınlıklara 10-70 nm ve boyutları 50nm ile 1 mikron arasında değişebilen plakalardan oluşan hBN tozlar elde edilmiştir. Bilyalı değirmende kuru öğütme ve ortamın su olduğu koşullarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen BN plakalarının morfolojik olarak düzgün, kırılmamış oldukları, ortamın alkol olduğu deneylerde elde edilen plakalarda düzgün yüzeyler olduğu kadar bazal düzlemde kırılmış plakaların varlığı tespit edilmiştir. Atritör değirmende ise ortamın alkol olarak seçilmesi ile düzgün kırılmamış plakaların üretiminin mümkün olduğu bulunmuştur. Planetary değirmende kuru öğütme sisteminde, hBN plakaları boyutları itibarı ile küçük olmalarına karşın hemen hemen tüm plakaların kırık olduğu, yaş öğütme sisteminde ise düzgün kırılmamış hBN plakalarının elde edilebileceği belirlenmiştir. Isıl işlem koşulları aynı olsa bile öğütme ortamının da morfolojiye olan etkisinin varlığı açıktır.

Bilyalı ve atritör değirmenler kapasiteleri nedeni ile hBN üretiminde kullanılması planetary değirmenlere göre daha avantajlıdır. Farklı uygulama alanlarında kullanılacak hBN tozların eldesi her üç değirmenle mümkündür.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde,

- Aglomere halde üretilen ham BN'ün saflaştırma kademesinde reaktif yüzey alanının etkin ve verimli bir şekilde artırılması her üç değirmenle de sağlanmıştır.
- Değirmenlerin farklı çalışma prensipleri ve malzemeye uyguladıkları kuvvetlerin değişken olması nedeni ile başlangıçta yapılan öğütme

işleminin nihai ürünün morfolojisini etkilediği tespit edilmiştir.

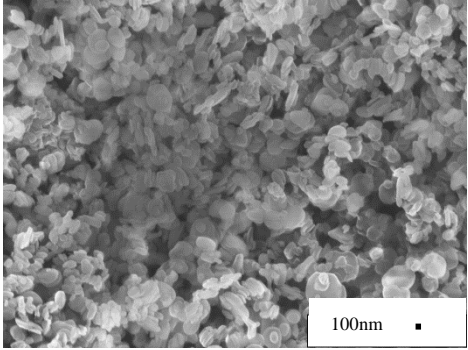
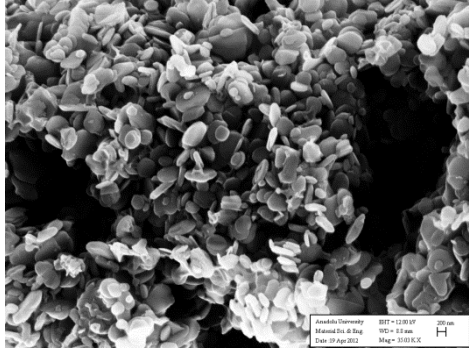
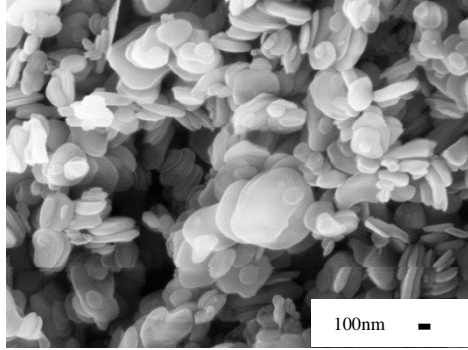
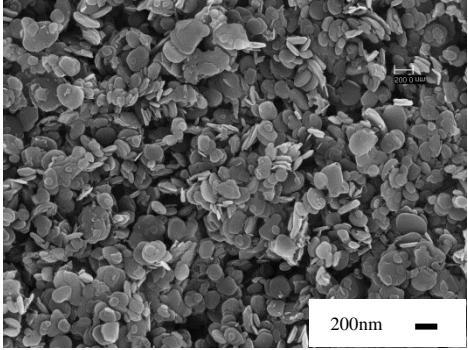
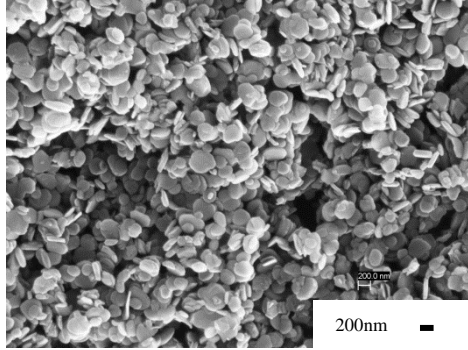
- Öğütme işlemlerinde değirmenin içerisindeki sıcaklıktaki artış, toplam bor oksit konsantrasyonu artmaktadır. Değirmen içindeki sıcaklığın 50°C'nin altında tutulması önemlidir.
- Bilyalı ve planatery değirmenlerde öğütme süresinin optimum süreleri aşması durumunda BN tozları aglomere olmaktadır.
- Aritör değirmenler kullanılarak yaş öğütme ile nanometre boyutlarında hBN plakalarının elde edilebildiği gibi nanosheet ve nanotüp yapılarında üretiminin mümkün olduğu bulunmuştur.
- Bilyalı değirmen öğütme ortamının su olduğu ve Planatery değirmen planatery değirmen kuru öğütme koşullarında, plakaların bazal düzlemde kırılma olmaksızın yüksek aspekt oranına sahip, sürtünmeyi azaltan yağlayıcılık özelliği yüksek hBN tozlarının eldesi mümkün olmuştur.

8. ÖNERİLER ve GELECEK ÇALIŞMALAR

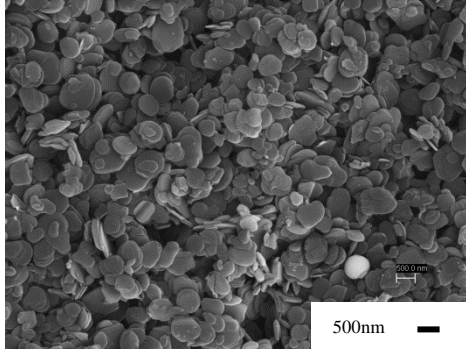
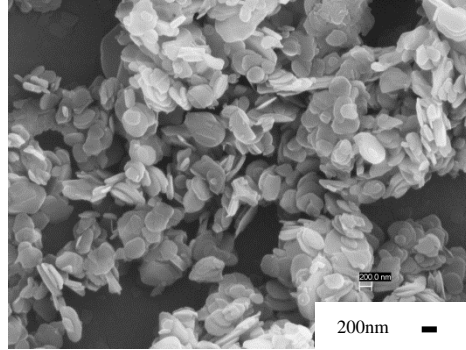
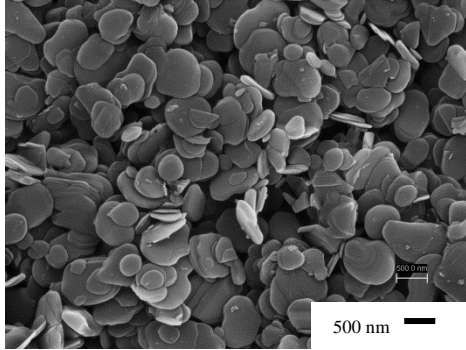
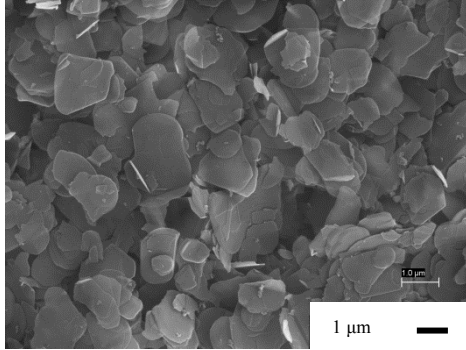
Bu çalışma ile hBN tozlarının başlangıç öğütme koşullarının değiştirilerek farklı morfolojilere sahip hBN plakalarının üretilebileceği gösterilmiştir. Çizelge 8.1'de Bazı uygulama alanlarında kullanılacak olan öğütme sistemleri yer almaktadır. Bilyalı ve Atritör değirmenler kapasitelerinin artırılabilmesi nedeni ile üretimde kullanılacağı gibi planatery değirmenler de küçük çaplı araştırmalarda kullanılabilirler. Bilyalı değirmenlerde düzgün kırılmamış plakaların istendiği uygulamalara özel hBN üretimi endüstriyel ölçekte yapılabilir. Atritör değirmenler istenilen tane boyutuna hızlı bir şekilde inebilmeleri, kapasitesinin büyük oluşu ve/veya sürekli atritör sistemlerinin kullanılmasıyla yüksek miktarda üretim için tercih edilebilir. Planatery değirmenlerde kısa süre içerisinde istenilen tane boyutunda toz eldesi mümkün olmaktadır. Kapasitesinin artırılamıyor olması iş gücü maliyetlerini artıracak ve verilen enerjinin büyük bir kısmının ısıya dönüşüyor olması büyük ölçekli hBN üretiminde kullanımını sınırlandırmaktadır. Değirmen seçimi, bu değirmenlerdeki süreç parametrelerinin nihai ürünün morfolojisine olan etkisi göz önüne alınarak, kullanıldıkları yere göre performansları gelecekte yapılacak farklı çalışmalara konu olabilir.

Bu çalışmada üretilen hBN tozları herhangi bir yıkama işlemine tabi tutulmadan %28 B₂O₃ içeriğine sahipken, yıkama işlemlerinden sonra %0,78 B₂O₃'e düşürülebilmektedir. Başlangıç öğütme sisteminde suyun kullanılması nihai ürünün B₂O₃ içeriğinde %1 ile 3 aralığında değişime sebep olduğu görülmüştür. tBN yapıdaki B₂O₃ miktarının kristal büyümeye olan etkisi düşünülerek bu konuda hBN'in büyüme kinetiğine B₂O₃'ün etkisinin araştırılacağı bir çalışma yapılabilir.

Çizelge 8.1. Farklı uygulama alanları için kullanılabilirler değirmenler

Uygulama Alanları	Değirmen tipi		
	Bilyalı	Atritör	Planatery
Sürtünme azaltıcı etkinin beklendiği uygulamalarda, Aspekt Oranı; 3,4-5,5			
Sinterlenmiş katı parçaların üretiminde Aspekt Oranı; 3,4-5,5			

Çizelge 8.1.(Devam) Farklı uygulama alanları için kullanılabilir değirmenler

Uygulama Alanları	Değirmen tipi		
	Bilyalı	Atritör	Planatery
<p>Kalıp ayırıcı spray ve pasta uygulamalarında</p> <p>Aspekt Oranı; 3,4-8,5</p>			
<p>Isıl iletimin istendiği uygulamalarda;</p> <p>Polimerlerde katkı malzemesi olarak,</p> <p>Termal macun uygulamalarında,</p> <p>Aspekt oranı; 20,5-43,8</p>			

KAYNAKLAR

- Akçiçek, N. (2007), *Bilyalı değirmende bazı öğütme parametrelerinin modellenmesi ve optimizasyonu*, Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Maden Müh. Anabilim Dalı, Sivas.
- Alam H., Sen, S. (2009) *Method of Producing nanoparticles and Stirred Media Mill Thereof*, A.B.D., Patent No: 2009/0084874 A1.
- Alamprese, C., Datei, L., Semeraro, Q. (2007), "Optimization of processing parameters of a ball mill refiner for chocolate", *Journal of Food Engineering*, 83, 629–636.
- Albayrak, A.S. (2008), *Uygulamalı Çok Değişkenli İstatistik Teknikleri*, 1.baskı Asil Yayınevi, Ankara.
- Alem, N., Erni, R., Kisielowski, C., Rossell, M.D, Gannett, W.,ve Zettl, A. (2009), "Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy", *Physical Review B*, 80,155425.
- Al-Jawhari, H.A., Baeraky, T.A., Afandi, Y.H. (2011), "The Influence of Microwave Frequencies at High Temperatures on Structural Properties of hBN", *International Journal of Engineering & Technology*, 11, 01.
- Alkoy, S. (1994), *Turbostratik Bor Nitrürün Kristalizasyon Davranışı ve Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Alkoy, S., Toy, Ç. (1997), Gönül, T., Tekin A., "Crystallization Behaviour and Characterization of Turbostratic. Boron Nitride" *J. of European Ceramic Society*, 17, 1415-1422.
- Angın, M.H., (2003), *Bor Nitrür Ön Fizibilite Raporu*, ETİ Holding A.Ş., Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Raporu, Mayıs, Ankara.
- Anonim (2012), SEM Notes#1, Center for Advanced Ultrastructural Research, The University of Georgia,

- Austin, L.G., Klimpel, R.R., Luckie, P.T. (1984), “*Process Engineering of Size Reduction/Ball Milling*” AIME Yayınları, NewYork.
- Aydoğdu, A. (1993), *Production of boron nitride*, Doktora Tezi, ODTÜ, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bae S.Y., Seo, H.W., Park, J., Choi Y.S., Park J.C., Lee, S.Y (2003), “Boron Nitride Nanotubes Synthesized in the Temperature Range 1000–1200 °C”, *Chemical Physics Letters* 374 534–541.
- Baraton, M.I., Merle, T., Quintard, P., ve Lorenzelli, V. (1993), "Surface Activity of Boron Nitride Powder: A Vibratory Study", *Langmuir*, 9, 1486-1491.
- Başkan Ö. (2006), *Granit Seramik Üretim Prosesinde Öğütme öncesi boyut küçüktmenin Enerji Tasarrufuna Katkısının Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bernhardt, C., Reinsch, E., Husemann, K. (1999), "The Influence of Suspension Properties, on Ultra-Fine Grinding in Stirred Ball Mills", *Powder Technology*, 105, 357-361.
- Bond, F. C. (1961), *Crushing and Grinding Calculations Part 1*, British Chemical Engineering, 6, 6, 378-385.
- Borovinskaya, I.P., Ignateva, T.I., Khurtina, G.G., Sachkova, N.V.(2003), "Preparation of Ultrafine Boron Nitride Powders by Self-propagating High – Temperature Synthesis", *Inorganic Materials*, 39, 6, 588-593.
- Breitung-Faes, S., Kwade, A. (2008), “Nano Particle Production in High-Power-Density Mills”, *Chemical Engineering Research and Design*, 86, 390-394.
- Brotherson, R.J., Steinberg, H. (1970), *Progres in Boron Chemistry*, Vol.2, Pergamon Press, NewYork.
- Brozek, V., Dufek, V., Harok, V., Rohan, P.(2003), “Improvement in Boron Nitride Ceramics Prepared by Electroconsolidation”, *Ceramics-Silikaty*, 47, 135-140.

- Celep, O., Aslan, N., Alp, İ., Taşdemir, G.(2011) , “Optimization of some parameters of stirred mill for ultra-fine grinding of refractory Au/Ag ores”, *Powder Technology*, 208 121–127
- Charkhi, A., Kazemian, H., Kazemeini, M. (2010), “Optimized Experimental Design for Natural Clinoptilolite Zeolite Ball Milling to Produce Nano Powders”, *Powder Technology*, 203,389-396.
- Chawla, N., Tur Y.K., Holmes, J.W., Barber J.R., Szeweda, A.(1998), "The High Frequency Fatigue Behaviour of Woven Fiber Fabric Reinforced Polymer Derived Ceranic Matrix Composite", *J. Amer. Ceram. Soc.* , 81, 1221.
- Chen, Y. Fitz Gerald J. (2000), “Nanotube Growth During Annealing of Mechanically Milled Boron”, *Appl. Phys. A* 76, 107-110.
- Chen, Y. Fitz Gerald J., Williams, J.S (1999-a) “Synthesis of Boron Nitride Nanotubes at Low Temperatures Using Reactive Ball Milling”, *Chemical Physics Letters*, 299, 260-264.
- Chen, Y., Fitz Gerald, J., Williams, J.S., Willis, P. (1999-b) “Mechanochemical Synthesis of Boron Nitride Nanotubes”, *Materials Science Forum*, 312-314, 173-178.
- Chen, Y., Li, P.C., Chen, H., Chen, Y.(2006), “One-Dimensional Nanomaterials Synthesized Using High energy, Ball Milling, and Annealing Process”, *Science and Technology, of Advanced Materials*, 7, 839-846.
- Choi, H., Lee, W., Lee, J, Chung, H., Choi, W.S. (2007), “Ultra-fine Grinding of Inorganic Powders by Stirred Ball Mill: Effect of Process Parameters on the Particle Size Distribution of Ground Products and Grinding Energy Efficiency”, *Metals and Materials International*, Vol. 13, No. 4 pp. 353~358.
- Chopra, N.G., Luyken, R.J. Cherrey, K., Crespi, V.H., Cohen, M.L., Louie S.G. and Zettl A. (1995), "Boron-Nitride Nanotubes", *Science*, 269, p. 966.
- Cleary, P.W.(2001),“Charge behaviour and power consumption in ball mills: sensitivity to mill operating conditions, liner geometry and charge composition”, *Int. J. Miner. Process*, 63, 79–114.

- Clere, T. (2001), *Agglomerated hexagonal boron nitride powders Methods Making Thereof*, A.B.D. Patent No: 6794435 B2.
- Clere, T.M., Laboure, M. S. (2003), *Higly Delaminated Hegzagonal Boron Nitride Powders, Process for Making, and Uses Thereof*, A.B.D. Patent No: 6660241 B2.
- Clere, T.M., Laboure, M. S. (2005), *Higly Delaminated Hegzagonal Boron Nitride Powders, Process for Making, and Uses Thereof*, A.B.D. Patent No: 6951583 B2.
- Condon, J.B., Holcombe C.E., Johnson D.H. ve Steckel. L.M.(1976), "The Kinetics of the Boron plus Nitrogen Reaction", *Inorg. Chem.* 15, 9, 2173-2179.
- Çamurlu, E.H. (2009), Effect of Copper and Calcium Oxide on Charbothermic Formation of Hexagonal Boron Nitride”, *IV. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 15-17/Ekim, Eskişehir, 117-121.
- Dasgupta, K, Sathiyamoorthy, D. (2003), "Disordered Carbon-Its preparation, Structure and Characterization", *Material Science and Technology*, 19, 995-1002.
- Dikmen, S., Ergün, Ş.L. (2004), “Karıştırmalı Bilyalı Değirmenler”, *Madencilik*, 43, (4), 3-5.
- Du, Y.J., Guo, F.Q., Lu, K. (1996), “Grain Size Distribution and morphologies of nanocrystalline Boron-Nitride, During Ball Milling”, *Nanostructured Materials*, Vol. 7, No.5, 579-589,
- Ergün M. (2012), “Bilimsel Araştırma Yöntemleri” *AKÜ Eğitim Fakültesi Ders Notları*, , www.egitim.aku.edu.tr/arastirmadesenleri1.ppt
- Funahashi, T., Koitabashi, T., Uchimura R., Koshida, T, Yoshida, A., Ogasawara, T. (1993), *Development and Application of High-Purity Hexagonal Boron Nitride (hBN) Powder*, Kawasaki Steel Technical Report No. 28.
- Gao, M. and Forssberg, E. (1995), “Prediction of Product Size Distribution for a Stirred Ball Mill, *Powder Technology*, 84, 101.

- Gao, M.W., Forsberg, K.S. ve Weller, R. (1996), “Power Predictions for a pilot Scale Stirred Ball Mill”, *Int., J., Mineral Processing*, 81, 44-45.
- Gasgnier, M., Szwarc, H., Ronez, A. (2000), “Low Energy Ball-Milling: Transformation of Boron Nitride Powders. Crystallographic and Chemical Characterization”, *J. Mater. Sci.*, 35, 3003-3009.
- Ghosh J., Mazumdar S., Das M., Ghatak S., Basu A. K. (2008), “Microstructural characterization of amorphous and nanocrystalline boron nitride prepared by high-energy ball milling” *Materials Research Bulletin* 43, 4, 1023-1031.
- Godec, L.Y., Martinez-Garcia, D., Mezouar, M., Syfosse, G., Itié, J:P., Besson J.M.(2000), “Thermoelastic behaviour of hexagonal graphite-like boron nitride”, *High Pressure Research*, 17, 35-46.
- Golberg, D. , Bando, Y. Eremets, M. Takemura, K., Kurashima K. and Yusa, H. (1996), “*Nanotubes in Boron Nitride Laser Heated at High Pressure*”, *Appl. Phys. Lett.*, 69, 2045.
- Göncü, Y., Altınoğlu, T., Ay, N. (2009), “Bor Nitrür Üretiminde Karıştırmalı Değirmenlerin Kullanılması”, 4. Uluslar arası Bor Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 309-314.
- Göncü, Y., Ay, N. (2011a), “Study on the Milling Parameters of Raw Boron Nitride and Their Effect on hBN Powder”, *17th Boron, Borides, and Related Materials Abstract Book*, İstanbul, 209.
- Göncü, Y., Ay, N. (2011b,) “A Different Approach to hBN Production Method and the Effect of Milling on hBN Plates”, ECERS XII, Sweden.
- Güllü, D., (2006), *Çiment Klinkerinde fazların Mikro Yapısı ve Öğütme Parametreleri Arasındaki İlişkilerin Araştırılması*, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi,
- Hacıhafızoğlu, H. (2009), “İnce ve Çok İnce Öğütme için Alternatif Değirmen Tiplerinin Tanıtılması”, *AKÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 01 17-30.
- Hagio, T. (1991), *Pressureless Sintered Body of Boron Nitride*, A.B.D. Patent No: 5063184.

- Hagio, T., Kobayashi, K., Yoshida, H. (1989), Sintering of the Mechanochemically Activated Powders of Hexagonal Boron Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 8, 1482-84.
- Hassibi, M., Rogers, K. J. ve Yang, M. (1999), “Advances in Fine Grinding & Mill System Application in the FGD Industry,” *EPRI-DOE-EPA Combined Utility Air Pollutant Control Symposium*, Atlanta, Georgia ABD, 16–20,.
- Hatzikiriakos, S.G., Rathod, N. (2003), “Boron Nitride Based Processing Aids”, *Korea-Australia Rheology Journal*, 15,4 173-178.
- Hessling, G. (2004), “Improving slip preparation efficiency”, *Ceramic Industry*,154,18-24.
- Hill, R.F., Supancic P.H. (2002), “Thermal Conductivity of Platelet-Filled Polymer Composites”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 851.
- Hirano, S., Yogo, T., Asada, S. , and Naka, S. (1989), “Synthesis of Amorphous Boron Nitride by Pressure Pyrolysis of Borazine”, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 66.
- Hoppert, H. (1996), “Do All Grinding Balls Have the Same Quality”, *Interceram*, 45, 166–173.
- Hu, JQ., Lu,Q.Y., Tang, K.B., Yu, S.H., Qian, Y.T., Zhou, G.E., Liu, X.M., Wu, J.X. (1999), “Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Boron Nitride”, *J. Solid State Chem.* 148, 325.
- Huang JY. (1999) “HRTEM and EELS studies of defects structure and amorphous-like graphite induced by ball-milling”, *Acta Mater*, 47:1801-1808.
- Huang, J.Y., Tasuda, H. ve Mori, H. (2000), “HRTEM and EELS Studies on the Amorphization of Hexagonal Boron Nitride Induced Ball Milling”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2, 403-09.
- Hubacek, M., UEKI, M., Brozek, V. (1996), “Hypotetical Model of Turbostratik Layered Boron Nitride”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 104, 8, 695-698.

- Inagaki, M., Noda, T. (1962), “Changes of the Lattice Constants and Crystallite Sizes of Various Types of Carbons with Heat Treatment”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 35, 10, 1652-1657.
- Jankovic, A. (2001), “Media Stress Intensity Analysis for verticle Stirred Mills”, *Mineral Engineering*, Vol. 14, 10, 1177-1186.
- Jimenez, J. L. S. (1981), *A Detailed Study on Stirred Ball Mill Grinding*, Ph.D.Thesis, Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering, University of Utah.
- Kano, J., Saito F., (1998), “Correlation of Powder Characteristics of Talc During Planetary Ball Milling with the Impact Energy of the Balls Simulated by the Particle Elements Method”, *Powder Technology*, 98, 166-170.
- Kapur, P.C., Healy, T.W., Scales, P.J., Boger, D.V., Wilson, D. (1996), “Role of Dispersant in kinetics and Energetics of Stirred Ball Mill Grinding”, *Int. J. Miner, Process.*, 47, 141-152.
- Kemaloğlu, Ş., Özkoç, G., Aytaç, A. (2009), “Bor Nitrur Tane Boyutu ve Yapısının SEBS/EVA Temelli Termal iletken Polimer Kompozitlerin Fiziksel Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi”, *IV. Uluslararası Bor Sempozyumu • IV International Boron Symposium, 15-17 / Ekim, Eskişehir.*
- Knike, C., Peukert, W. (2008), “Delamination of Graphite Sheets in Stirred Media Mill”, Institute of Particle Technology, University of Erlangen- Nuremberg, Germany, *Annual Meeting.*
- Koshida, T. (1987), *Hexagonal boron nitride having a reduced content of water soluble boron-containing impurities, and process for its production*, E.Patent No:028864581.
- Koshida, T., Uchimura, R., Osaeagar, T. (1991), *Water Soluble Boron Containing Impurity Reduced Hexagonally Crystalline Boron Nitride*, A.B.D. Patent No: 4997633.
- Kurdyumov, A.V., Bartnitskaya, T.S.; Lyas henco, V.I., Britun, V.F., Balan, T.R., Gromyko, A.I., Danilenco, A.I., Zelyavskii, V.B, (2005), “Structure

Formation Patterns in Carbamide Synthesis of Nanocrystalline Graphite-like Boron Nitride”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 44, 11-12.

Kwade, A. (2001), “Ultrafine Comminution of Ceramic Raw Materials,” *Ceram. Forum Int.*, 78, E 37–45.

Lecoq, O., Guigon, P., Pons, M.N. (1999), “A Grindability Test to Study the Influence of Material Processing on Impact Behavior”, *Powder Technology*,. 105,1, 21-29.

Li, Z.Q., Lu,C.J., Xia,Z.P., Zhou, Y. ,Luo, Z. (2007), “X-Ray Diffraction Patterns of Graphite and Turbostratic Carbon” *Carbon* 45,1686–1695,

Lian,J., Kim, T., Liu, X., Ma, J., ve Zheng, W.(2009), “Ionothermal Synthesis of Turbostratic Boron Nitride Nanoflakes at Low Temperature”, *J. Phys. Chem. C*,113, 9135-9140.

Lin, L., Li, Z., Zheng, Y., Wei, K. (2009), “Synthesis and Application in the CO Oxidation Conversion Reaction Reaction of Hexagonal Boeron Nitride with High Surface Area”, *Journal American Ceramic Society*, 1-3.

Lin, Y., Williams, T., Cao ,W., Elsayed-Ali H.E., Connell, J.W. (2010), “Defect Functionalization of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets” *J. Phys. Chem.*, 114, 41, 17434–17439.

Loiseau, A. , Willaime, F., Demoncey, N., Hug, G. and Pascard, H. (1996), “Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge”, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 4737-4740.

Ma, J., Li, J., Li,g., Tian, Y., Zhang, J., Wu, J., Zheng, J., Hemiao, Z., Pan, T., (2007),“One Simple Synthesis Route to whisker-like nanocrystalline boron nitride by Reaction of NaBN_4 ”, *Material Research Bulletin*, 42, 982-988.

Mankosa, M.J., Adel, A.T., Yoon, R.H. (1986), “Effect of Media Size in Stirred Ball Mill Grinding of Coal”, *Powder Technology*, 49, 75-82.

Marom,N., Bernstein, J., Garel, J., Tkatchenko, A., Joselevich, E., Kronik, L., Hod, O (2010), “Stacking and Registry Effects in Layered Materials: The Case of Hexagonal Boron Nitride”, *Phys. Rev. Lett.* 105.

- Martin-Marquez, J., Rincon, J. Ma. ve Romero, M. (2008), “Effect of Firing Temperature on Sintering of Porcelain Stoneware Tiles,” *Ceram. Int.*, 34, 1867–1873.
- Mende, S. (2005), “Grinding and Dispersion in the Field of Nanotechnology” 50. *Internationales Wissenschaftliches Kolloquium*, September, 19-23.
- Mirkarimi, P.B. McCarty, D.L. (1997), “Review of Advances in Cubic Boron Nitride Film Synthesis”, *Materials Science and Engineering*, R21, 47-100.
- Montgomery, D.C. (2001), *Design and Analysis of Experiments*, New York: J. Wiley.
- Nilpairach, S. (1997), “Effect of Wetting and Dry Milling on Properties of Sintered Hydroxapatite”, *Journals of Metals, Materials and Minerals*, 7,1, 45-49,
- Önal, G., Ateşok, G. (1994), *Cevher Hazırlama El Kitabı*, İstanbul.
- Özdağ, H., (1992), “*Cevher Hazırlama I*”, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Eskişehir
- Özkan, A., Yekeler, M. (2001), “Palp Reolojisinin Öğütme İşlemine Etkisi ve Kontrolü”, *Madencilik*, Mart, 40-47
- Özkan, İ. (2012.) Uygulamalı Seramik Teknolojisi, Cilt 2, Editör, Rasih Ener Oyman, SACMİ,
- Pacilé D., Meyer, J.C., Girit, Ç.Ö., Begtrup, G.E, ve Zetl, A. (2008), “The Two-Dimensional Phase of Boron Nitride: Few-Atomic-Layer Sheets and Suspended Membranes”, *Appl. Phys. Lett.* 92, 133107.
- Pakdel, A., Zhi, C., Bando, Y., Nakayama, T., Golberg, D. (2011), “Boron Nitride Nanosheet Coatings with Controllable Water Repellency”, *ACS NANO*, 5, 8, 6507-6515.
- Pease, R.S. (1951), “An X-ray Study of Boron Nitride”, *Acta Cryst.*, 5, 356-361.
- Persson, H., Forssberg, E. (1994), “Fine Grinding of a Magnetite Ore with a Stirred Ball Mill”, *Aufbereitungs-Technik*, 35, No 6.

- Petrescu, M.I. (2004), “Boron Nitride Theoretical Hardness Compared to Carbon Polymorphs”, *Diamond Related Materials*, 13, 1848-1853.
- Reed, J., *Principles of Ceramic Processing*, United States of America, (1994).
- Richerson, D.W., 1992, *Modern Ceramic Engineering Properties, Processing, and Use in Sign*, Second Edition.
- Salver-Disma, F., Tarascon, J.-M., Clinard, C., Rouzaud, J.-N. (1999), “Transmission Electron Microscopy Studies on carbon Materials Prepared by Mechanical Milling”, *Carbon*, 37, 1941-1959.
- Schilling, R. E. ve Yang, M. (2000), *Attritor Grinding Mills and New Developments*, Panamerican Coatings 2000, Mexico.
- Schwetz, K.A., Lipp, A. , Gerhartz, W. (1985), *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 4, VCH, Weinheim, 295
- Sentmanant M., Hatzikiriakos, S.G., (2004), “Mechanism of Gross Melt Fracture Elimination in the Extrusion of Polyethylenes in the Presence of Boron Nitride”, *Rheologica Acta*, 43, 624-633.
- Shaffer, G.W. ve Hill, R.F., (1999) *High Density Agglomerated Boron Nitride Particles*, A.B.D. Patent No: 5898009.
- Shaffer, G.W. ve Hill, R.F., (2000), *Method Forming High Density Agglomerated Boron Nitride Particles*, A.B.D. Patent No: 6048511
- Sheppard, L. M. (1999), “Optimizing Grinding Media & Milling Performance,” *Ceramic Industry*, 149, 51-64.
- Shi, L., Gu , Y., Chen, L., Qian Y., Yang, Z. and Ma, J. (2004),”Synthesis and Morphology Control of Nanocrystalline Boron Nitride”, *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 3, March, 721-724.
- Shi, X., Wang, S, Yang, H, Duan, X., Dong, X. (2008), “Fabrication and characterization of hexagonal boron nitride powder by spray drying and calcining–nitriding technology” *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 9, 2274-2278.

- Singhal, S.K., Srivastava, A.K., Pant, R.P., Halder, S.K., Singh, B.P., Gupta, A.K. (2008), “Synthesis of Boron Nitride Nanotubes Employing Mechanochemical Process and Its Characterization”, *J. Mater. Sci.*,43, 5243-5250.
- Sommer, M., Stenger, F., Peukert, W, Wagner, N.J. (2006), “Agglomeration and Breakage of Nanoparticles in Stirred Media Mills- a Comparison of Different Methods and Models”, *Chemical Engineering Science*, 61, 135-148.
- Spiegel, M.R., Stephens, J.J. (1999), *Teori ve Problemlerle İstatistik*, 3.baskı, Schaum’s Outline Series, McGraw-Hill.
- Stenger, F., Mende, S., Schwedes, J., Peukert, W. (2005-a), “The Influence Suspension Properties on the Grinding Behaviour of Alumina Particles in the Submicron Size Range in Stirred Media Mills”, *Powder Technology*, 156, 103-110.
- Stenger, F., Mende, S., Schwedes, J., Peukert, W. (2005-b) “Nanomilling in Stirred Media Mills”, *Chemical Engineering Science*, 60, 4557-4565.
- Streletskii, A.N. Permenov, D.G. Bokhonov, B.B.. Kolbanev, I.V. Leonov, A.V. Berestetskaya, I.V. Streletzky, K.A (2009), “Destruction, amorphization and reactivity of nano-BN under ball milling” *Journal of Alloys and Compounds* 483, 1-2, 26, 313-316.
- Szegvari, A., Yang, M. (1999), *Attritor Grinding and Dispersing Equipment*, Dispersion on pigments and Resin in Fluid Media, Kent State University, Ohio.
- Tagava, H., Itouli, O. (1962), “ The Formation and Crystalline Nature in the Reaction of Boron Oxide with Sodium Amide”, *Bulletin of the Chemical, Society of Japan*, 35, 9, 1536-1540.
- Tang, C.C., Lamy De La Chapella, M., Li, P., Liu, Y.M., Dang, H.Y. Fan, S.S. (2001), “Catalytic Growth of Nanotube and Nanobamboo Structures of Boron Nitride” *Chem. Phys. Lett.* 342 492.

- Thomas, J., Weston, N.E., O'Conner, T.E., 1963, "Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride", *Journal Of The American Chemical Society*, 84, 24,4919-4622.
- Tomasi, R., Rabela, A.A., Chinelatto, A.S.A., Reis, L., Botta, W.J. (1998), "Characterization of High Energy Milled Alumina Powders", *Ceramica*, 44, 289, Sao Paulo , Sept-Oct
- Toraman,O.Y., Katircioglu, D. (2011) "A study on the effect of process parameters in stirred ball mill" *Advanced Powder Technology*, 22 26–30.
- Toyofuku, N., Yamasaki, N, Kodera, Y., Ohyanagi, M., Munir, Z. (2009), "Turbostratic Boron Nitride Consolidated by SPS"J. Ceram. Soc. 117, 2, 189-193.
- Töre, İ. (2006a), *Hegzagonal Bor Nitrür Toz Sentezi ve sinterleme davranışları*, A.Ü., Fen Bil. Ens., Doktora Tezi.
- Töre, İ., Ay, N. (2006b), A.Ü. Bilimsel Araştırma Proje Sonuç Raporu, Proje No: 020217
- Tüzün, M.A (1994), *A study of comminution in a vertical Stirred ball mill*, Chemical Engineering Department, University of Natal, Ph. D. Thesis.
- Tüzün, M.A., Lowday B.K., Hinde, A.L. (1995), "Effect of Pin Tip Velocity, Ball Density and Ball Size on Grinding Kinetics in a Stirred Ball Mill", *Int. J., Miner. Process*, 43, 179-191.
- Ungar, T., Gubicza, J. , Tichy, G., Pantea, C., Zerda T., W. (2005), "Size and Shape of Crystallinities and Internal Stresses in Carbon Blacks", *Composites, Part A*, 36, 431-436.
- Vari, A.(2004), *Raw Materials Preparation and Forming of Ceramic Tiles*, Sala, Modena, Italy.
- Wang, F., Orimo, S., Fujii, H., (2004), "A Study of the Mechanically Milled h-BN-H System", *Appl. Phys. A* 78, 1235-39.
- Warner, 2010,

- Watari, K., Hwang, H.J., Toriyama, M., Yamamoto, O. (1999), *High Performance Lubricant Oil*, A.B.D. Patent No: 5985802,.
- Way, H., Schwartz, S. A., Lee, S. J., Chan, A. (2003), "Fine Gringing of Carbon Black", Netzsch Incorporated, International Conference on Digital Printing Technologies, Sept. 28-Oct. 3, New Orleans, LA.
- Weimer, A.W. (1997), *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*, Chapman&Hall, London.
- Welhama NJ, Berbennib V, Chapmanc PG. (2003), "Effect of extended ball milling on graphite". *Journal Alloy Compound* 349, 255–63.
- Wentorf, R.H Jr.(1961), "Synthesis of Cubic Boron Nitride", *J. Chem. Phys.*, 34, 809.
- Xanthos M. (Ed.) (2010), "Functional Fillers for Plastics", WILEY-VCH , .
- Xia, Z.P., Li, Z.Q., Structural Evaluation of Hexagonal BN and Cubic BN During Ball Milling, *Journal of Alloys and Componds*, 436, 170-173, 2007
- Yamomoto, O. (2001), *Crystalline Turbostratic Boron Nitride Powder and Method for Producing Same*, A.B.D. Patent No: 6,306,358 B1.
- Yang D, Frindt RF. (1996) "Powder x-ray Diffraction of Turbostratically Stacked Layer Systems". *J Mater Res.*, 11, 1733–1738.
- Yu, J.Ying, C., Wuhrer, R., Liu, Z. ve Ringer, S.P. (2005), "In Situ Formation of BN Nanotubes during Nitriding Reactions", *Chem. Mater.* , 17, 5172-5176.
- Zhang, .L. Zhu, M. ve Wang C.Y. (2008), "Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 26, 4, 329-333.
- Zhao, Z., Yang, Z., Wen, Y. ve Wang, Y. (2011), "Facile Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Nanoplates by Two-Step Route", *J. Am., Ceram., Soc.*, 94, 12, 4496-4501.

Zheng, J. (1997), *Stirred Media Mills: Dynamics, Performance and Physicochemical Aspects*, Ph. D. Thesis, Columbia University, United States, 1997.

Zheng, J., Harris, C.C., ve Somasundaran, P. (1996), “ A Study on Grinding Energy Input, in Stirred Media Mills”, *Powder technology*, 86, 171,-1, 1996.