



**ALÜMİNYUM NİTRÜR HİDROLİZİNİ ENGELLEYİCİ OLARAK ALKİL  
VE ARİL FOSFAT ESTERLERİNİN KULLANILMASI**

**Ceren KAYA**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AĞUSTOS 2019**

Ceren KAYA tarafından hazırlanan “ALÜMİNYUM NİTRÜR HİDROLİZİNİ ENGELLEYİCİ OLARAK ALKİL VE ARİL FOSFAT ESTERLERİNİN KULLANILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

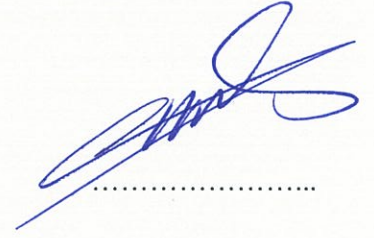
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



**Başkan:** Prof. Dr. Orhan ATAOL

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



**Üye:** Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 09/08/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ceren KAYA

09/08/2019

# ALÜMİNYUM NİTRÜR HİDROLİZİNİ ENGELLEYİCİ OLARAK ALKİL VE ARİL FOSFAT ESTERLERİNİN KULLANILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Ceren KAYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2019

## ÖZET

Alüminyum nitrür (AlN) ticari öneme sahip bir malzeme olup iyi bir ısı iletkeni, düşük dielektrik katsayısına sahip bir seramik hammaddesidir. Bu nedenle AlN'nin depolanması esnasında hidrolizinin önlenmesi önem arzeder. Literatürde fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) ve silisik asit ( $H_4SiO_4$ ) kullanılarak AlN tozlarının etrafında koruyucu bir tabakanın meydana geldiği ve hidrolizinin engellendiği yer almaktadır. Bu çalışmada, etil fosfat, fenil fosfat ve dodesil fosfat esterleri gibi organofosfat molekülleri kullanılarak AlN'nin yüzeyinde koruyucu bir tabaka meydana gelmek suretiyle hidrolizi engellenmiştir. Etil fosfat, fenil fosfat ve dodesil fosfatların AlN ile muamele edilmesi sonucunda elde edilen koruyucu kaplamanın pH-zaman değişimi grafikleri, kurutulmuş kaplı örneklerin XRD, su temas açısı ölçümü, SEM ve FT-IR yöntemleriyle karakterizasyonları yapılmıştır. AlN hidrolizini engellemede en başarılı sonuç, fenil fosfat ile elde edilmiştir. Dodesil fosfat, AlN hidrolizini engellemede fenil fosfata yakın bir başarı sergilerken etil fosfatın koruyuculuk özelliği göstermediği bulunmuştur. Flotasyon yöntemiyle alüminyum atıklarından AlN geri kazanımı her üç organofosfat bileşiği ile başarılamamıştır.

|                   |                                            |
|-------------------|--------------------------------------------|
| Bilim Kodu        | : 20102                                    |
| Anahtar Kelimeler | : Alüminyum nitrür, Hidroliz, Organofosfat |
| Sayfa Adedi       | : 45                                       |
| Danışman          | : Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN               |

USING ALKYL AND ARYL FOSFAT ESTERS AS A PREVENTIVE FOR  
ALUMINUM NITRIDE HYDROLYSIS

(M. Sc. Thesis)

Ceren KAYA

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2019

ABSTRACT

Aluminum nitride (AlN), is a commercially important material and a good heat conductor, has a low dielectric coefficient and is ceramic raw material. Therefore, to prevent the hydrolysis of AlN during its storage significant. In literature, phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) and silicic acid ( $H_4SiO_4$ ) form a protective layer around AlN powders to prevent the hydrolysis of AlN. In this study, organophosphate ester molecules such as ethyl phosphate, phenyl phosphate and dodecyl phosphate esters have been used for the prevention of hydrolysis of AlN by forming a protective layer on its surface. After the protective layer process, various characterizations such as pH-time changes, crystal structures and morphologies of dried coated samples and water contact angle measurement have been performed. The most successful result in inhibition of AlN hydrolysis has been obtained with phenyl phosphate. On the other hand, dodecyl phosphate has success in part like phenyl phosphate while ethyl phosphate has not exhibit a considerable success for inhibition of AlN hydrolysis. Furthermore, AlN recovery from aluminum wastes was failed with simple flotation methods by using those three organophosphate compounds.

Science Code : 20102  
Key Words : Aluminium nitride, Hydrolysis, Organophospate  
Page Number : 45  
Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bana her zaman vakit ayıran ve beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin ÇELİKKAN'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Öğrencilik hayatımda engin bilgileriyle her zaman yardımcı olan ve deneysel çalışmalarım konusunda tecrübeleriyle beni yönlendiren kıymetli hocalarım Sayın Prof. Dr. Orhan ATAOL'a ve Doç. Dr. Serkan YAVUZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Laboratuvar arkadaşlarıma ve Dr. Oğuz BAYINDIR'a her türlü desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, manevi desteklerini her zaman hissettiğim çok değerli arkadaşlarım Büşra ÖZKAN'a ve Selvi ACER'e teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim, hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, bana olan inancını kaybetmeyen, benim bu günlere gelmemde büyük emekleri olan canım annem Melahat KAYA'ya, babam Celal KAYA'ya, ağabeyim Celil Cihangir KAYA'ya ve kardeşim Melih Can KAYA'ya en içten sevgilerimi sunarım. İyi ki varsınız.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                     | Sayfa |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET .....                                                                          | iv    |
| ABSTRACT.....                                                                       | v     |
| TEŞEKKÜR.....                                                                       | vi    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                   | vii   |
| ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....                                                           | ix    |
| ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....                                                             | x     |
| RESİMLERİN LİSTESİ .....                                                            | xi    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                                                        | xii   |
| 1. GİRİŞ.....                                                                       | 1     |
| 2. GENEL BİLGİLER .....                                                             | 3     |
| 2.1. Alüminyum Nitrür (AlN) .....                                                   | 3     |
| 2.1.1. AlN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri .....                               | 3     |
| 2.1.2. AlN'nin kullanım alanları ve önemi.....                                      | 3     |
| 2.1.3. AlN atıklarının çevreye zararları.....                                       | 5     |
| 2.1.4. AlN'nin suda hidrolizi ve önemi .....                                        | 5     |
| 2.1.5. AlN'nin suda hidrolizini önleyici bileşikler ve işlemler .....               | 6     |
| 2.1.6. Fosforik asit ve esterlerinin özellikleri.....                               | 8     |
| 2.1.7. Alkil ve aril fosfat esterlerinin kullanım alanları ve kimyasal özellikleri. | 9     |
| 3. ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM.....                                                        | 11    |
| 3.1. Araç ve Gereçler .....                                                         | 11    |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....                                            | 11    |
| 3.2. Kullanılan cihazlar .....                                                      | 11    |
| 3.3. Yöntem.....                                                                    | 12    |
| 3.3.1. pH ölçüm yöntemi.....                                                        | 12    |

|                                                                                     | <b>Sayfa</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 3.3.2. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD) .....                                  | 13           |
| 3.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....                                     | 14           |
| 3.3.4. Su temas açısı ölçümü .....                                                  | 17           |
| 3.3.5. Flotasyon .....                                                              | 21           |
| 3.3.6. Kjeldahl azot tayini yöntemi .....                                           | 22           |
| <b>4. DENEYSEL KISIM.....</b>                                                       | <b>25</b>    |
| 4.1. AlN ile muamele edilecek aril ve alkil fosfat esterlerinin hazırlanması .....  | 25           |
| 4.2. Saf AlN'nin Su, Alkil ve Aril Fosfat Ester Bileşikleriyle Muamele Edilmesi ... | 25           |
| 4.3. Fenil fosfatın farklı derişimlerde hazırlanması .....                          | 26           |
| 4.4. X-ışını Kırınımı Cihazına Numune Hazırlama .....                               | 27           |
| 4.5. Su Temas Açısı Ölçümü İçin Numuneleri Hazırlama.....                           | 27           |
| 4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Numunelerini Hazırlama .....                      | 27           |
| 4.7. Kjeldahl Azot Tayin Deneyleri .....                                            | 27           |
| 4.8. Flotasyon Deneyi .....                                                         | 29           |
| <b>5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>                                         | <b>31</b>    |
| 5.1. pH Değişimleri .....                                                           | 31           |
| 5.2. Taramalı Elektron Mikroskop Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                | 34           |
| 5.3. Su Temas Açısı Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....                            | 35           |
| 5.4. X-ışını Kırınımı Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                           | 36           |
| 5.5. Kjeldahl Azot Tayini Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....          | 38           |
| 5.6. FT-IR Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....                      | 40           |
| 5.7. Flotasyon İşleminin Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                        | 41           |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                              | <b>43</b>    |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                               | <b>45</b>    |

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

| Çizelge                                                                              | Sayfa |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler .....                                      | 11    |
| Çizelge 3.2. Khejdal azot tayin yöntemindeki basamaklarda gerçekleşen tepkimeler ... | 24    |
| Çizelge 4.1. Alüminyum atıklarına ait elek analizi sonuçları .....                   | 28    |
| Çizelge 5.1. Elek boylarına bağlı olarak atıklardaki AlN miktarı (N=3).....          | 38    |

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

| Şekil                                                                                                                                                                                                                                         | Sayfa |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 2.1. AlN würzite yapısı.....                                                                                                                                                                                                            | 3     |
| Şekil 2.3. a) Alkil ve aril fosfatlarının monoesteri, b) diesteri ve c) propan fosforik asit anhidritinin şematik gösterimi .....                                                                                                             | 8     |
| Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik çalışma prensibi .....                                                                                                                                                                     | 15    |
| Şekil 3.2. Örnek bir su temas açısı görünümü .....                                                                                                                                                                                            | 17    |
| Şekil 3.3. Bir damlacıkta yüzey gerilimi .....                                                                                                                                                                                                | 18    |
| Şekil 3.4. Temas açısı ölçümüne genel bakış .....                                                                                                                                                                                             | 19    |
| Şekil 3.5. Temas açısı ölçüm cihazının şematik gösterimi .....                                                                                                                                                                                | 20    |
| Şekil 3.6. Kjeldahl azot tayini deney düzeneği.....                                                                                                                                                                                           | 23    |
| Şekil 5.1. AlN üzerinde fosfat esterlerinin koruyucu tabaka meydana getirmesi için önerilen iki farklı mekanizma için şematik gösterim; (mekanizma 1) suya bakan R uçları, (mekanizma 2) suya bakan (R) ve –OH ile O <sup>-</sup> uçları..... | 32    |
| Şekil 5.2. pH'ı 6-7 arasına ayarlanan AlN-su, AlN-etil fosfat, AlN-fenil fosfat, AlN-dodesil fosfat pH-zaman değişimi .....                                                                                                                   | 33    |
| Şekil 5.3. AlN-Fenil fosfat çözeltisinin farklı derişimlerdeki pH değişimi .....                                                                                                                                                              | 33    |
| Şekil 5.4. A) AlN-su, B)AlN-fenil fosfat, C) AlN-etil fosfat ve D) AlN-dodesil fosfat karışımlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri .....                                                                                           | 34    |
| Şekil 5.5. Temas açısı ölçümleri A) Saf AlN katısı, B) AlN'nin saf su ile muamelesi (42,9°), C) AlN-fenil fosfat çözeltisi (69,8°), D) AlN-etil fosfat çözeltisi (25,9 °) E. AlN-dodesil fosfat çözeltisi (75,7°) .....                       | 35    |
| Şekil 5.6. (A) AlN, (B) Suda reaksiyona tabi tutulan AlN, (C) Fenil fosfatla muamele edilen AlN, (D) Etil fosfatla muamele edilen AlN, (E) Dodesil fosfatla muamele edilen AlN, örneklerinin X ışını kırınım desenleri. ....                  | 37    |
| Şekil 5.7. Brom-timol mavisi bulunan çözeltinin azot ile renk değiştirmesi.....                                                                                                                                                               | 39    |
| Şekil 5.8. AlN, AlN-FF, AlN-EF ve AlN-DF FT-IR spektroskopisi.....                                                                                                                                                                            | 40    |

**RESİMLERİN LİSTESİ**

| <b>Resim</b>                                        | <b>Sayfa</b> |
|-----------------------------------------------------|--------------|
| Resim 2.1. AlN kullanılan bir seramik örneği .....  | 4            |
| Resim 2.2. AlN hidrolizinin şematik gösterimi ..... | 5            |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

| <b>Simgeler</b>                 | <b>Açıklamalar</b>                          |
|---------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>C</b>                        | Derece                                      |
| <b>d</b>                        | Düzlemler arası mesafe                      |
| <b>E</b>                        | Enerji                                      |
| <b>eV</b>                       | Elektrovolt                                 |
| <b>g</b>                        | Gram                                        |
| <b>H</b>                        | Hidrojen                                    |
| <b>W/m.K</b>                    | Isı yalıtkanlık katsayısı                   |
| <b>c</b>                        | Işık hızı                                   |
| <b>J</b>                        | Joule                                       |
| <b>K</b>                        | Kelvin                                      |
| <b>n</b>                        | Kırınım mertebesi                           |
| <b>kcal</b>                     | Kilokalori                                  |
| <b><math>\lambda</math></b>     | Lamda, dalgaboyu                            |
| <b>m</b>                        | Metre                                       |
| <b>m<sup>2</sup></b>            | Metrekare                                   |
| <b>mL</b>                       | Mililitre                                   |
| <b>M</b>                        | Molar                                       |
| <b><math>\mu\text{m}</math></b> | Pikometre                                   |
| <b>h</b>                        | Planck sabiti                               |
| <b>s</b>                        | Saniye                                      |
| <b>CAM</b>                      | Su Temas Ölçümü                             |
| <b>DF</b>                       | Dodesil Fosfat                              |
| <b>EF</b>                       | Etil Fosfat                                 |
| <b>FF</b>                       | Fenil Fosfat                                |
| <b>FT-IR</b>                    | Foruier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi |
| <b>SEM</b>                      | Taramalı elektron mikroskobu                |
| <b>VN</b>                       | Azot Boşluğu                                |
| <b>XRD</b>                      | X-ışını kırınımı                            |

## 1. GİRİŞ

Alüminyum, sanayide ve günlük hayatta kullanılan son derece yaygın bir metaldir. Alüminyum metali, alüminyum cevherinden doğrudan elde edilebildiği gibi (birincil alüminyum) alüminyum atıklarından da geri kazanılabilir (ikincil alüminyum).

Alüminyumun geri kazanılması esnasında oluşan birincil atıklarda kalan alüminyum metalinin yanında alüminyum nitrür tozu (AlN) bulunmaktadır. Türkiye’de atıkta kütlece %6 civarında Avrupa’da ise %6-%15 AlN bulunmaktadır. AlN suyla hızlı biçimde hidroliz olarak  $\text{NH}_3$  gazı açığa çıkarmaktadır. Bu nedenle atık sahalarındaki AlN hidrolizinin önlenmesi ya da yavaşlatılması önemlidir. Cevherden alüminyum üretimi için kullanılan elektroliz enerjisi yüksek bir maliyet getirdiğinden, ikincil alüminyum üretimi olarak alüminyum atıklarından ve cüruftan geri dönüşümü ön plana çıkmaktadır.

Alüminyum atıklarından elde edilen alüminyum üretimi birincil alüminyum eldesine göre %93 daha tasarrufludur. Tüm dünyada kullanılan alüminyumun %34’ü geri kazanım kaynaklı olarak üretilen ikincil alüminyumdur. Geri kazanım işlemi, alüminyumun topraktan çıkarılması ve işlenip elde edilmesinin yol açtığı çevre kirliliğine ve enerji kullanımına karşılık ciddi bir önlemdir.

Birincil alüminyum eldesi esnasında açığa çıkan atık birincil cüruf (beyaz cüruf), ikincil alüminyum eldesinden kaynaklanan atık ise ikincil cüruf (siyah cüruf) olarak adlandırılır. Geri kazanımdan kaynaklı en önemli problem ise ikincil cürufun tehlikeli atık madde sınıfına girmesidir. İkincil alüminyum üretimi esnasında açığa çıkan cüruftan yüksek tuz ve AlN,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  gibi reaktif maddelerin yanında alüminyum metali tozları açığa çıkmaktadır ve bu nedenle tehlikeli atık sınıfına girmektedir. Sektör temsilcilerinden alınan bilgiye göre Türkiye’deki alüminyum tesislerinde açığa çıkan cüruftaki AlN miktarı 3.500 tondur. Bu miktar AlN’nin, demir-çelik fabrikalarında yakılmasıyla atmosfere karışan azot oksit gazları nedeniyle açığa çıkan nitrik asit miktarı ise 5.500 tondur. Bu miktar son derece yüksek bir miktar olup asit yağmurlarına neden olur.

Tehlikeli atık sınıfına giren cüruftan AlN’nin geri kazanımı, AlN’nin ekonomik ve sanayi değeri yüksek olduğundan önemlidir.

Geleneksel olarak kullanılan organik çözücülerin AlN'nin hidrolizinin önlenmesinde kullanılmamasının sebebi yanıcı, sağlıksız ve yüksek maliyetli olmasıdır. Shen ve arkadaşları organik çözücü kullanarak AlN'nin etrafını sarmıştır ve hidrolizini engellemiştir [1]. AlN'nin yapısı hidroliz reaksiyonu sonucunda pH artışı ve süspansiyonların kararlılığının bozulması sonucu kimyasal olarak değişmiştir. AlN'nin yüzeyinde kimyasal olarak tutunacak organik bileşikler dışında inorganik bileşikler olarak fosforik asit ve silisik asitin AlN hidrolizinin önlenmesinde kullanıldığı literatürden anlaşılmıştır. Ganesh ve arkadaşları fosforik asit ve silisik asit ile AlN'yi muamale ederek AlN'nin hidrolizini engelleyip seramik üretiminde başarıyla kullanmışlardır [2].

Fosforik asit esaslı organik bileşiklerin AlN yüzeyine bağlanma karakteristikleri incelenmiştir. AlN yüzeyinde koruyucu bir polifosfat tabakası meydana getirerek kaplamanın gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Organik esaslı bileşiklerin kullanılması suretiyle AlN yüzeyinde su itici bir tabakanın elde edilmesi tezin ana fikrini oluşturmaktadır. Bu nedenle AlN ile alkil ve aril fosfat esterlerinin muamale edilmesi suretiyle AlN yüzeylerinde koruyucu bir tabaka elde edilmesi amaçlanmıştır.

Tezin ikinci kısmında AlN yüzeyinde elde edilen alkil ve aril fosfat esterleri yoluyla alüminyum atıklarından AlN'nin flotasyonla ayrılması çalışılmıştır.

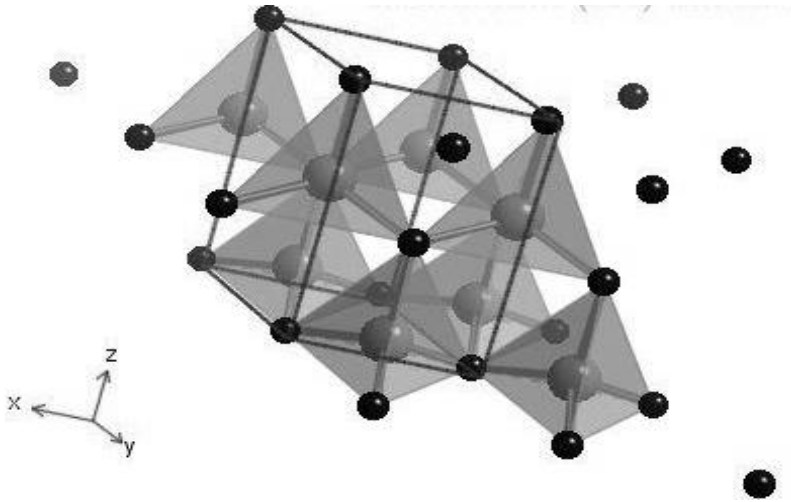
Deneyisel çalışmalar sonucunda alkil ve aril fosfat esterlerinin AlN yüzeyini örtücü bir kaplama verdiği pH-zaman değişimi incelenmesi suretiyle görülmüştür. AlN'nin kaplama öncesi ve sonrası karakterizasyon işlemleri XRD, su temas açısı ölçümü, SEM ve FT-IR cihazları ile yapılmıştır. Kjeldahl azot tayini yöntemi ile atıkların içindeki azot miktarları belirlenmiş ve flotasyonla toplanan AlN ile muamele edilmiş alkil ve aril esterlerinin azot miktarı karşılaştırılmıştır. Flotasyon yöntemiyle atıklardaki AlN geri kazanılmaya çalışılmış fakat AlN'nin geri kazanımı başırlanamamıştır. Basit flotasyon düzeneği bu işlem için yeterli olmamıştır. Matriksi uzaklaştırmak amacıyla flotasyon hücresinin dibinde toplanmasını sağlayacak ya da girişim yapıcı matriksin yüzey yüklerini değiştirerek hava kabarcıklarıyla yüzeye ulaşmasını önleyecek kimyasallar olan flotasyon bastırıcılarının kullanılması AlN flotasyonunu olumlu biçimde etkileyebilir. Cüruf matriksinde bol miktarda bulunan alüminyum oksit ve tuz (NaCl ve KCl) muhtemel girişim kaynağı olarak öngörülmüştür.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Alüminyum Nitrür (AlN)

#### 2.1.1. AlN'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri

AlN parçacıkları yüksek ısı iletkenliğine sahip düşük toksisite ve düşük dielektrik sabiti nedeniyle yüzey uygulaması için çoğunlukla tercih edilir. AlN, önemli bir ileri teknoloji seramiği ve seramikler için altlık malzemesi olarak elektronik uygulamalarda gün geçtikçe artan bir öneme sahiptir. AlN, würtzite (Şekil 2.1) kristal yapısı ve hafif elementlerden oluşması sebebiyle yüksek termal iletkenlik gösterir. Bir AlN kristalinin termal iletkenliği (320 W/m.K), oda sıcaklığındaki alüminanın ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on altı katı ve 150 °C'deki % 99,5 saflıktaki berilyum oksidin iletkenliğine neredeyse eşittir. Tipik polikristal AlN'nin termal iletkenliği ise 80 ile 200 W/m.K (ısı yalıtkanlık sabiti) arasında değişmektedir. Ayrıca yüksek elektriksel direnci, yüksek dielektrik yeteneği, düşük dielektrik katsayısı ve silisyuma yakın termal genleşme katsayısı nedeniyle elektronik uygulamalarda termal özelliklerin elde edilebilmesi için bazı sinterleme katkılarıyla birlikte kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. AlN würtzite yapısı

#### 2.1.2. AlN'nin kullanım alanları ve önemi

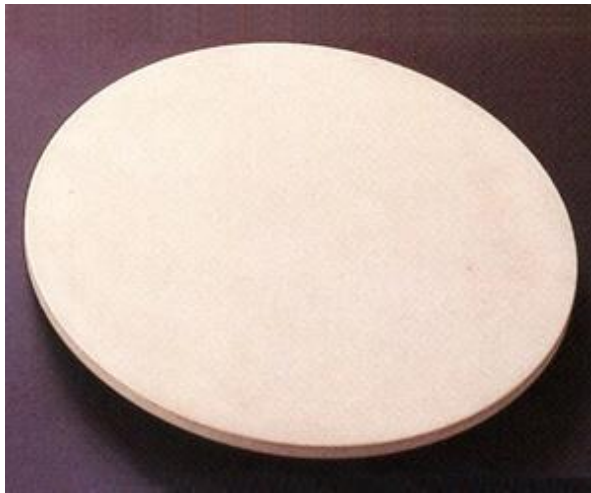
AlN güç devrelerinde, katkı maddesi olarak silisyum karbür (SiC) içeren seramiklerin içinde ve ambalaj malzemelerinde kullanılır. AlN'nin elektronik uygulamalar dışındaki önemli kullanım alanlarından biri de düşük maliyetinden dolayı alternatif bir malzeme

olarak zırh yapımında kullanılmasıdır. Ayrıca AlN, ısıya karşı dayanıklı olduğundan dolayı ideal bir pota malzemesidir [3]. Yüksek saflıktaki ve yoğunluktaki AlN optik olarak yarı geçirgen olduğundan elektro-optik alanlarda da kullanım alanı bulmaktadır. AlN cam ya da polimerler malzemelerde termal özelliklerini iyileştirmek amacıyla da kullanılmaktadır [3, 4].

Metalleştirme yöntemleri geliştirildiğinden, alüminyum nitrür, ambalaj uygulamalarında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda daha yüksek termal iletkenliği nedeniyle, bazı uygulamalarda ise BeO (Berilyumoksit)'nin yerini almaktadır. AlN 'nin ısı iletkenliği, özellikle oksijen oranı değiştirilerek 100 ile 260 W/(m.K) arasında olacak şekilde düzenlenebilir [5].

Son zamanlarda çok yüksek ısı iletkenliği ve yüksek elektrik direnci olan AlN seramikleri geliştirilmiştir. Bu nedenle, AlN üzerindeki nötron ışınlama verileri sınırlı olsa da nükleer uygulamalar için yol gösterici olmuştur [5].

AlN, ısı emici malzeme olarak kullanılan yüksek ısı iletkenliğine sahip olan bir maddedir. AlN, düşük termal iletkenlik malzemelerinde termal iletkenliği arttırmak için kullanılır. Ayrıca AlN yüksek sıcaklık kabiliyetine ve iyi oksidasyon direncine sahiptir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta bozulmadan dayanabilmektedir (Resim 2.1). Termal iletkenliği optimize etmek içinde kullanılır [5].



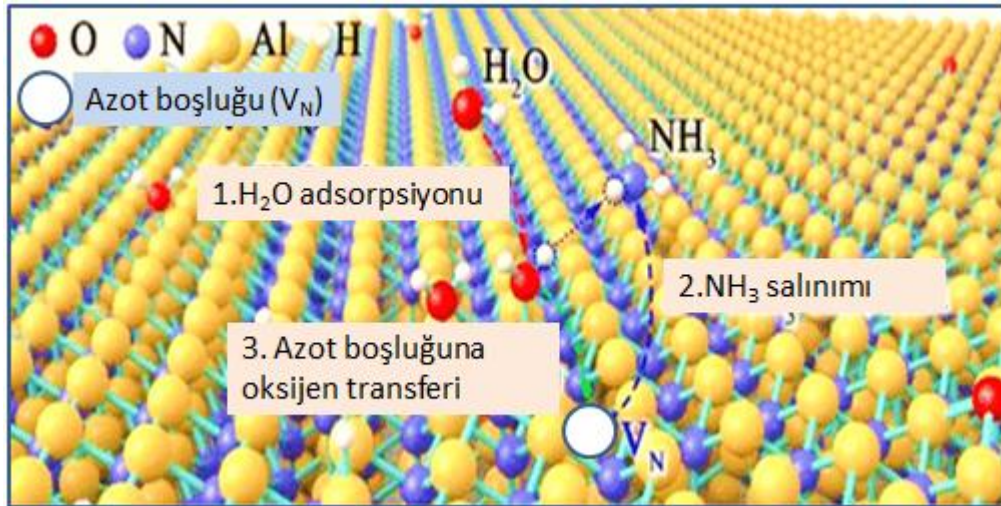
Resim 2.1. AlN kullanılan bir seramik örneği

### 2.1.3. AlN atıklarının çevreye zararları

AlN atıkları su ile hidroliz olduktan sonra amonyak gazı oluşturur.  $\text{NH}_3$  gazı suda çok çözünen bir gazdır. Bu çözelti vücut ile temas ettiğinde soğuk yanıklarına neden olabilir ve tahriş eder. Amonyak gazı solunmasında solunum yollarında ve ciğerlerde ciddi zararlara neden olur. Kapalı ortamlarda amonyak gazı hava ile tepkimeye girerek yanabilir. Demir-çelik sanayisinde yakıldığında havaya karışan azot oksitler asit yağmurlarını oluşturur.

### 2.1.4. AlN'nin suda hidrolizi ve önemi

AlN, yarı iletken endüstrisinde yalıtkan bir madde olarak yaygın bir şekilde kullanılır ve ancak üretimi sırasında su ile temasında bozulma eğilimi gösterir. AlN suda hidrolize uğrayarak alümina ve amonyak gazına ( $\text{NH}_3$ ) dönüşür. AlN hidrolizi sürekli amonyak gazı oluşumuna neden olur. Amonyak gazı bazik özellik gösterdiğinden dolayı suyun pH değerini artırır. Oluşan amonyak gazı sağlık açısından zararlıdır ve atıkları tehlikeli atık kapsamındadır.



Resim 2.2. AlN hidrolizinin şematik gösterimi

Çok yüksek ısı iletkenlik ve elektriksel yalıtım özelliklerinden dolayı geniş uygulama alanına sahip olan AlN, nemli bir ortama karşı oldukça hassastır ve suda yavaşça hidroliz olmaktadır. Resim 2.2’ de, würtzite AlN yüzeyindeki reaksiyon mekanizmasının incelenmesi, yaygın kullanılan yoğunluk fonksiyonel teorisi ile yapılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisine göre su molekülleri, AlN yüzeyinin üst bölgesinde enerji engeli

olmadan kendiliğinden adsorbe olmaktadır. Bununla birlikte, -OH'nin O ve H'ye ayrışma reaksiyonu için 22,046 kcal/mol enerji gerekmektedir. Daha fazla su molekülü adsorbe edildiğinde hidrojen (H) ayrılarak AlN'deki azot (N) ile amonyak gazını (NH<sub>3</sub>) oluşturur. Oluşan N boşluğunun yerine oksijen transfer olur ve AlN'nin hidrolizini hızlandırır. H<sub>2</sub>O adsorpsiyonu ve NH<sub>3</sub> oluşumu, H<sub>2</sub>O bulunduğu sürece sürekli biçimde gerçekleşir. Yüzeydeki ilk AlN tabakası tamamen bozunduktan sonra bir Al-OH öncüsü ve takibinde bir OH-Al-O tabakası oluşur. Bu sürecin sonunda alüminyum hidroksit meydana gelir [6].

#### 2.1.5. AlN'nin suda hidrolizini önleyici bileşikler ve işlemler

Kumar ve arkadaşları AlN bileşiğinin su ile hidrolizini engellemek için çalışmalar yapmıştır. AlN'nin fosforik asitle tepkimesini incelemişlerdir. AlN ve Al tozlarına fosforik asit ilavesi ile hidroliz reaksiyonlarında amin çevresinde gerçekleşen pasifleştirici kalkan göreviyle hidroksitlerin oluşumuna engel olmuştur. AlN parçacıklarının etrafındaki fosforik asit kalkanı, AlN'nin yüzeyine alümina ilavesiyle ayrılabilirdiği bildirilmiştir. Böylece hidroliz, bir alümina ile fosforik asit muamelesi sağlanarak etkili bir şekilde kontrol edilebilir. Bu şekilde elde edilen Al-ON öncü karışımı, sulu çözeltide kontrollü işlem ile başarıyla gerçekleşmiştir.

Geleneksel olarak kullanılan organik çözücülerin değiştirilmesinin sebebi yanıcı, sağlıksız ve maliyetinin düşük olmasıdır. Hidroliz reaksiyon sonuçları pH artması ve süspansiyonların kararlılığının bozulması sonucu kimyasal yapısı değişmiştir. AlN'nin yüzeyini organik maddelerle hidrolizi engellemek için kaplanmıştır.

AlN tozlarının hidrolizi H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi hidrofilik anyon içeren inorganik bir bileşik olan silisik asitle de engellenebilir [4].

Jian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada AlN tozunu, alüminyum dihidrojen fosfat ve fosforik asit ile kaplamıştır. AlN bulamacını hazırlamak için mekanik öğütme uygulamışlardır. Monomer konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin etkisi ve düşük toksisiteye sahip N,N-dimetilasrilamid için gerekli çapraz bağlayıcı, başlangıç süresi, katı madde içeriği ve bekleme süresindeki sıcaklık etkileri incelenmiştir. Bu sonuçlara göre,

AlN bulamaçlarının bekleme süresi, monomer ve çapraz bağlayıcının konsantrasyonu, başlangıç süresi ve sıcaklığın artırılması sonucunda AlN'nin hacim oranı ile doğru orantı ile arttığı ve hidrolizi engellediği görülmüştür [7].

Shen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise düşük viskoziteli ve yüksek saflıkta AlN bulamacının hazırlanması amaçlanmıştır. Bunun için AlN ile hazırlanmış seramiklere viskozitesi yüksek organik madde olan 1-metil-2-prolidon ile muamele edilmiş ve AlN hidrolizi engellemiştir. AlN seramik bulamacının viskozitesi ve AlN seramiklerinin yoğunluğu incelenmiştir [1].

Ganesh ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada AlN tozlarının yüzeyini hidrolizi önlemek amacıyla  $H_3PO_4$  ve  $Al(H_2PO_4)$ ' nin etanol çözücüsü içerisinde muamele edilmesi incelenmiştir. İşlenmiş AlN tozu pH ölçümü, X-ışını kırınımı, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu ile çalışılarak hidrolize karşı korunduğu görülmüş ve gözlem yoluyla su içinde 72 saat boyunca bir değişim olmadığı belirlenmiştir. X ışını enerji dağılım analizi, termogravimetri ve diferansiyel termal analiz ile incelendiğinde  $1.200^\circ C$ 'a kadar koruyucu yapının değişmediği gözlenmiştir [2].

Kochan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada AlN tozunun reaktivitesi,  $22-90^\circ C$  sıcaklık aralığında seyreltilmiş sulu süspansiyonlarda incelenmiştir. Hidroliz esnasında birbirine bağlı üç aşama bulunmaktadır: İndüksiyon periyodu (birinci aşama) sırasında amorf alüminyum hidroksit jelinin oluşmasını takiben bohmit (ikinci aşama) ve bayeritin (üçüncü aşama) kristallenmesi görülmüştür. Hidroliz oranı süspansiyonun başlangıç sıcaklığına bağlı olarak önemli ölçüde artmasına rağmen başlangıç pH değerinden bağımsızdır. Ancak yüksek pH değeri (pH 10) indüksiyon süresinin kaybolmasına neden olmuştur [3].

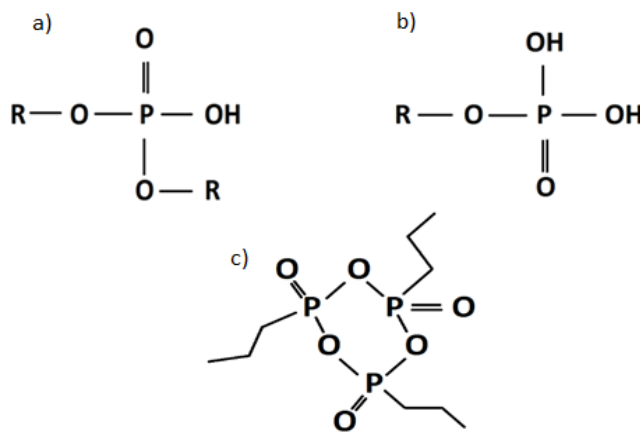
Oliviera ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada AlN tozlarının sulu süspansiyonları, farklı yüzey aktif maddelerin varlığında denenmiştir. En belirleyici parametreler hidroliz işlemine pH ve temas süresi etkisidir. AlN partiküllerinin su içinde kararlılığına yüzeyin kristallliği, yüzeyin kimyasal modifikasyonu ve yüzey iyon yükünün güçlü bir şekilde etkili olduğu görülmüştür.  $H_3PO_4$ , AlN' nin yüzeyinde fosfat bazlı bir koruma tabakası oluşturmuştur fakat pH 4' ün altında iyi bir koruma göstermemiştir. İki türün uygun bir kombinasyonu ile oluşan yüzey aktif maddeler, nispeten düşük viskoziteli ve yüksek konsantrasyonlu AlN sulu süspansiyonlarının hazırlanmasını sağlamıştır. Yüzey aktif

maddelerin parçacık yüzeyine adsorpsiyon mekanizması NMR ve FT-IR analizleri ile desteklenmiştir [8].

Alikhanian ve arkadaşlarının çalışmalarında nemli havada 950 °C'luk bir sıcaklıkta alüminyum oksinitrür hidrolizinin bileşiminde  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ 'nin haricinde bir fazın daha oluşumu gözlenmiştir. Alüminyum nitrürün ayrışması, sudaki hidrolizi ve havada oksidasyonu çalışmaları kapsamlı Biçimde çalışılarak AlN tozlarının havada oksidasyonunun, 800–1.050 °C aralığında ve daha yüksek sıcaklıklara (1.150 – 1.750 °C) çıkıldığında görülmüştür. Liet ve arkadaşları AlN'nin yapısını ve AlN hidrolizinin yarı iletkenlerin oksidasyona karşı korunmasını incelemişlerdir. Buna ek olarak, alüminyum oksinitrür oluşumunu yüksek sıcaklıklarda alüminyumun bir tepkimesi olarak incelemişlerdir [9].

#### 2.1.6. Fosforik asit ve esterlerinin özellikleri

Saf fosforik asit, 42,35 °C erime noktasına sahip beyaz kristalli bir katıdır. En derişik sulu çözelti formunda ise 1,885 g/mL yoğunluğa sahip, renksiz, kokusuz, viskoz bir sıvı şeklindedir. Toksik ve uçucu değildir. En yaygın fosforik asit konsantrasyonu su içinde kütlece %85'tir. Fosforik asit, üç asidik hidrojen atomuna sahiptir. Böylece, diğer mineral asitlerden farklı biçimde suyla reaksiyona girer.



Şekil 2.2. a) Alkil ve aril fosfatlarının monoesteri, b) diesteri ve c) propan fosforik asit anhidritinin şematik gösterimi

Yüksek sıcaklıklarda, fosforik asit molekülleri birlikte reaksiyona girebilir ve su molekülü kaybıyla birleşip ester oluşur. Dimerler, trimerler ve hatta polifosforik asitler ve metafosforik asitler uzun polimerik zincirler oluşturabilir (Şekil 2.2). Fosforik asitin birçok uygulama alanı vardır. Toksik olmayan ve hafif asidik doğası nedeniyle, gıdalarda, içeceklerde, diş ürünlerinde, kozmetik ürünlerinde ve cilt bakım ürünlerinde kullanılır. Endüstride ve fosfatlı gübrelerin üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda bir elektrolit, pas giderici, pH değiştirici, evsel temizlik maddesi olarak da kullanılır.

### 2.1.7. Alkil ve aril fosfat esterlerinin kullanım alanları ve kimyasal özellikleri

Metallurji atıklarından kaynakların geri kazanımı ve geri dönüşümü konusunda, Rao ve arkadaşları fosfat esterleri ile çalışmıştır. Solvatlaştırıcı özütleyiciler olarak tribütül fosfat,  $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_3PO_4$  gibi alkil fosfat esterlerini nükleer yakıt elemanlarının (uranyum, zirkonyum, hafniyum) toprak elementlerinden ayrılması için kullanılmıştır [10].

Trioktil fosfin oksit, uranyumu kurtarmak için kullanılan başka bir solvat özütleyicisidir. Hidrometallurjik atık sulardan renyum elde etmek için desteklenen sıvı membranların bir bileşeni olarak da kullanılmıştır [10].

Kimyasal aktivasyon işlemleri konusunda Harry Marsh ve arkadaşları fosforik asit ile çalışmışlardır. Fosforik asit hem bağ bölünmesini hem de halkalaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları yoluyla çapraz bağları oluşturabilmek için bir asit katalizörü olarak işlev görmüştür. Buna ek olarak fosforik asiti biyopolimer parçalarını çapraz bağlayan fosfat ve polifosfat köprüleri oluşturmak için organik türlerle birleştirmişlerdir. Temel olarak bu olay aktivasyon işlemidir. 450 °C'un üzerindeki sıcaklıklarda, yapının ikincil bir daralma, fosfat bağlantıları termal olarak kararsız hale geldiğinde meydana gelir. İndirgeme sonucunda çapraz bağ yoğunluğu büyüme sağlayarak yoğun bir yapı oluşturmuştur [11].

Bent Sørensen ve arkadaşları elektrokimyasal anaşlarla kullanım için fosforik asit hücreleri geliştirmişlerdir. Elektrolit olarak platin katalizör ve fosforik asit içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanılmıştır. Verilen temel elektrot reaksiyonları ile negatif elektrotta oksijen (veya hava) pozitif elektrotta ise hidrojen biriktirilmiştir. Çalışma sıcaklığı 175–200°C arasındadır ve su sürekli olarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Bu elektrokimyasal hücrelerle

çeşitli protipler geliştirilmiştir. Bu prototip hastanelerde ve askeri tesislerde acil durum gücü için faaliyet göstermektedir [12].

Detchko Pavlov ve arkadaşları kurşun asit hücresinde elektrolit olarak  $H_2SO_4$  yerine fosforik asiti kullanmışlardır. 1920'den itibaren fosforik asit, kurşun-asit hücrelerinde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Fosforik asit ve fosfat tuzlarının kurşun asit pillerin performansı üzerindeki etkisini incelenmiştir. Farklı tasarımlarda ve uygulamalarda pillerin performansını artırdığı gözlemlenmiştir.

Elektrikli taşıt uygulamaları için jelleşmiş kurşun-asit hücrelerinin çevrimi sırasında pozitif elektrotun kapasitesinin bozulmasını engellemiştir. Fosforik asit eklenen elektrolitlerde ve bu elektrolit kullanılarak yapılan pillerin güneş enerjisi ve pikrik asitin neden olduğu korozyonun belirgin şekilde yavaşladığı gözlenmiştir [13].

Akrilik diş doldurma konusunda Johannes Karl Fink ve arkadaşları fosforik asit esterleri sarkıt, akrilat veya metakrilat işlevine sahip fosforik asit esterleri, yüzey aktif camlar gibi dolgu maddelerine yapışma artırıcı olarak kullanılmıştır. Dolgu maddesinin organik bileşimine göre kütlece % 5 oranına kadar eklenebilmiştir. Fosforik asit esterleri ve kükürt içeren metakrilat monomerleri, tiofenolden daha iyi verimle hazırlanabilmiştir [14].

Aldo da rosa ve arkadaşları, katı asit yakıt hücreleri ile çalışmıştır. Hidratlatmış asit elektrolitlerinin kullanıldığı hücrelere örnek vermek gerekirse fosforik asit ve çoğu katı polimer yakıt hücresi olarak kullanılmıştır. Fosforik asit katı yakıt hücrelerinde çok daha yüksek sıcaklıklara dayanabilmiştir. Kullanım olarak katı yakıt hücrelerinde tercih edilmiştir [15].

### 3. ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1. Araç ve Gereçler

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal malzemeler Merck, TCI ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

| Kullanılan kimyasal madde | Formülü                                                          | Saflık derecesi | Temin edildiği firma |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------|
| Alüminyum nitrür          | AlN                                                              | ≥98%            | Aldrich              |
| Etil fosfat               | -                                                                | -               | TCI                  |
| Fenil fosfat              | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> P                   | ≥99%            | TCI                  |
| Sodyum dodesil fosfat     | -                                                                | -               | TCI                  |
| Sodyum hidroksit          | NaOH                                                             | -               | Merck                |
| Borik asit                | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                                   | -               | Merck                |
| Etil alkol                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                 | ≥96%            | Merck                |
| Sülfirik asit             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                   | ≥97%            | Merck                |
| Hidroklorik asit          | HCl                                                              | ≥37%            | Merck                |
| Fosforik asit             | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                                   | ≥85%            | Merck                |
| Brom-timol mavisi         | C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S | -               | Merck                |

Kullanılan kimyasal maddeler yöntemler için yeterli saflıkta olduklarından daha ileri bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

#### 3.2. Kullanılan cihazlar

Bu tez çalışmasında deneylerin aydınlatılması için kullanılan cihazların listesi aşağıdaki gibidir:

### pH metre

Hazırlanan çözeltilerin pH değerinin tespitinde Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nde kurulu Mettler Toledo-Seven Compact ölçüm cihazı kullanılmıştır.

### XRD (X-ışını kırınımı)

Hazırlanan numuneler XRD analizi Gazi Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Bölümü'nde bulunan BRUKER D8 ADVANCE markalı XRD cihazı ile yapılmıştır.

### CAM (Su temas açısı ölçümü)

Hazırlanan çözeltilerin su ile temas açısını ölçme işlemi için Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi'nde kurulu Contact Angel S.E.O-Phoneix300 ET cihazı kullanılmıştır.

### SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Hazırlanan numunelerin görüntüleri için Gazi Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nde kurulu JEOL JSM6060 - 5-10 KV markalı cihaz kullanılmıştır.

### Etüv

Hazırlanan numunelerin kurutma işlemi için Nuve-EV 018 markalı etüv kullanılmıştır.

### FT-IR spektrumu

Hazırlanan numunelerin yapılarını aydınlatmak için Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde kurulu Thermo Scientific İd5 markalı cihaz kullanılmıştır.

## **3.3. Yöntem**

### **3.3.1. pH ölçüm yöntemi**

Birinci aşamada AlN bileşiğine oda sıcaklığında saf su, etil fosfat, fenil fosfat ve sodyum dodesil fosfat eklendikten sonra zamanla pH değişimi incelenmiştir. pH değişimleri pH

metreyle belirli zaman aralıklarında ölçülerek kaydedilmiştir. Veriler kaydedilerek tablo oluşturulmuş ve pH değişim grafikleri çizilip yorumlanmıştır.

İkinci aşamada ise pH'ları ölçülen sulu çözeltiler süzülerek etüvde bekletilmiştir. Elde edilen AlN'nin alkil ve aril esterlerinden oluşan katıların yapıları ise XRD cihazında aydınlatılmıştır.

Üçüncü aşamada ise elde edilen AlN'nin alkil ve aril esterlerinden oluşan katıların üzerine saf su eklenerek yüzey gerilimleri ve su temas açıları ise su temas açısı ölçümü cihazı kullanılarak aydınlatılmıştır.

Dördüncü aşamada ise elde edilen AlN'nin alkil ve aril esterlerinden oluşan katıların yapılarını aydınlatabilmek ve yüzey modifikasyonunu görüntülemek için taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır.

Beşinci aşamada ise fabrikadaki atıkların içindeki AlN ve flotasyon sonucu biriken AlN miktarının hesaplanması için Kjeldahl azot tayini yöntemiyle çalışılmıştır ve verim yüzdeleri hesaplanmıştır.

### 3.3.2. X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD)

Gama ışınları ile ultraviyole ışınlar arasında bulunan X-ışınları, 200-106 eV arasında değişen yüksek enerjiye sahip elektromanyetik dalgalardır. Yayılan ışığın enerjisini ( $E$ ) hesaplamak için Eşitlik 3.1 kullanılır.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

Burada;  $h$ : Planck sabiti ( $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $c$ : ışık hızı ( $3 \cdot 10^8$  m/s),  $\lambda$  ise x-ışınının dalga boyudur.

XRD yöntemi, kristal yapı ve yapı içerisindeki atomların dizilişleri hakkında bilgi verir. Kristal yapı, üç boyutlu uzayda düzenli olarak tekrarlanan bir deseni temel alan atomik yapı olarak tanımlanabilir. Katıların kristal yapısı, yapıda bulunan atom gruplarının veya moleküllerin katıya özgü olacak şekilde geometrik düzende bir araya gelmesiyle oluşur. İlk

kez Max Von Laue tarafından kristal yapı içerisindeki atomların dizilişleri X-ışını kırınım desenleri kullanılarak incelenmiştir. Kırınım desenleri her kristal için farklıdır ve kristale özgüdür.

XRD yönteminde, X-ışını demeti bir delikten geçirilerek kristal yapı üzerine gönderilir ve kristaldeki atom düzlemlerine çarparak saçılırlar. Kristal yapıdaki bu saçılımlar belirli çarpışma açılarında eşlenik bir hal aldığı anda kırınım olarak adlandırılır. X-ışınlarının kristal yapıdaki kırınımları, Bragg yasası ile açıklanır. Bragg yasası, X-ışını demetinin atom düzlemlerine belirli bir açı ( $\theta$ ) ile çarpması durumunda yansıyan ışınlar tarafından alınan yolun ( $d$ ), dalga boyunun ( $\lambda$ ) tam katlarına ( $n$ ) eşit olduğunu ifade etmektedir (Eşitlik 3.2).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Burada,  $d$ : düzlemler arası mesafe,  $n$ : kırınım mertebesi ( $n$ : 1, 2, 3, ...),  $\lambda$  : x-ışınının dalga boyunu ifade etmektedir.

X-ışını demeti, düzensiz yapıdaki (amorf) bir düzleme herhangi bir açıyla çarptığında ise kırınım gerçekleşmez. Çünkü kristal düzlemden yansıyan ışınların aldıkları yolların uzunlukları daima farklı olduğundan ışınlar arası faz farkı oluşur ve bu ışınlar birbirini sönmelerler. Bunun sonucunda herhangi bir kırınım piki gözlenmez. Kristallerde X-ışını kırınımı ile kristalin yapısının yanı sıra kristalin yapısındaki kusurlar ve safsızlıklar hakkında bilgi edinilir [16].

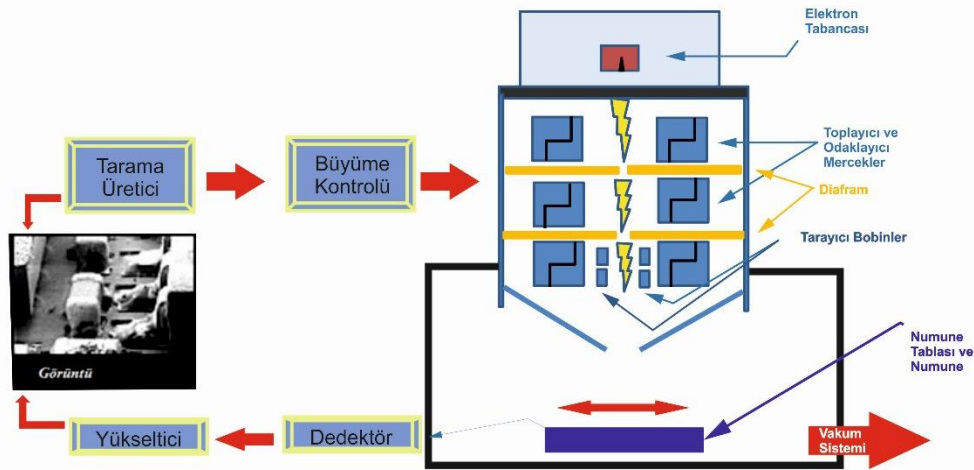
### 3.3.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopu (SEM) çok yönlü aletlerden biridir. Elektron mikroskopunun temellerini anlamak için ışık optiği incelenebilir. Göz, karşılık gelen  $1/60^\circ$  görüş açısına maruz kalan nesneleri ayırt edebilir. Elektronların yönü manyetik alan tarafından saptırılabilir; elektron mikroskopu ışık kaynağının yüksek enerjiyle değiştirilmesiyle geliştirilmiştir. Bu bölümde, teorik olarak çözünürlük sınırlaması dâhil taramalı elektron mikroskopunun temelleri, elektron demeti örnekleri ile etkileşimleri ve sinyal üretimine bağlılığı açıklanmıştır.

### Çözünürlük ve Abbe Denklemi

Çözünürlük sınırı, iki yapının birbirine minimum mesafesi olarak tanımlanabilir. Ernst Abbe çözünürlük sınırını aydınlatmanın dalga boyuna bağlı olduğunu kanıtlamıştır. Belirli dalga boyunda, çözünürlük sınırını aştığında, büyütülmüş görüntü bulanıklaşır. Kırınım ve parazit nedeniyle, bir ışık noktaya odaklanamaz. Mükemmel nokta yerine görüntü daha büyük bir çapta görünecektir. Airy disk, azalan ve eş merkezli çemberlerden oluşan kaynak yoğunluğudur. Birincil dalga önü, ışık enerjisinin yaklaşık %84'ünü ve yoğunluğunu içerir. İkincil ve üçüncül dalga cepheleri daha yüksek derecelerde hızla kaybolur. Genellikle, Airy diskinin yarıçapı, birinci dereceden tepe noktası ile uzaklık arasındaki mesafe olarak tanımlanır.

Elektron mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu adı verilen bir ekipman kullanarak, numunelerin topografyalarını çok yüksek büyütmelerde incelemek için kullanılır (Şekil 3.1). SEM büyütmeleri 300.000 kattan fazla olabilir. SEM denetimi çoğunlukla paket çatlakları ve kırılma yüzeylerinin, bağlanma kusurları, kalıp veya ambalaj yüzeyindeki fiziksel kusurların analizinde kullanılır.



Şekil 3.1. Taramalı elektron mikroskobunun şematik çalışma prensibi

SEM incelemesi sırasında, bir elektron ışını demeti, numunenin belli bir hacmine odaklanır; böylece enerjinin noktaya aktarılması sağlanır. Aynı zamanda birincil elektronlar olarak da adlandırılan bu bombardıman elektronları, numunenin elektronlarını yerinden çıkarır. Aynı zamanda ikincil elektronlar olarak da bilinen yerinden çıkmış elektronlar, pozitif bir dedektör tarafından çekilerek toplanır ve bir sinyale çevrilir.

SEM görüntüsünü üretmek için elektron ışını, incelenen alan boyunca süpürülür ve bu tür birçok sinyal üretilir. Bu sinyaller daha sonra incelenir ve topografyanın görüntülerine dönüştürülür. Son olarak, görüntü kaydedilir.

Birincil elektronların enerjisi, inceleme sırasında toplanan ikincil elektronların miktarını belirler. Örnekten ikincil elektronların emisyonu, birincil elektron ışınının enerjisi arttıkça, belirli bir sınıra ulaşıncaya kadar artar. Bu sınırın ötesinde toplanan ikincil elektronlar, birincil ışının enerjisi arttıkça azalır. Çünkü birincil ışın, zaten numunenin yüzeyinin derinliklerinde bulunan elektronları aktive eder. Bu tür derinliklerden gelen elektronlar, emisyon için yüzeye ulaşmadan önce genellikle yeniden birleşirler.

İkincil elektronların yanı sıra, birincil elektron ışını numuneden geriye saçılmış (veya yansıyan) elektronların salınımına neden olur. Geri saçılmış elektronlar ikincil elektronlardan daha fazla enerjiye sahiptir ve kesin bir yöne sahiptir. Bu nedenle, dedektör doğrudan izlenen yolda değil ise ikincil bir elektron dedektörü tarafından toplanamazlar. 50 eV'nin üzerindeki tüm emisyonların geri saçılmış elektronlar olduğu kabul edilir.

Geri saçılmış elektron görüntüleme, bir materyalin diğerinden ayırt edilmesinde yararlıdır çünkü toplanan geri saçılmış elektronların verimi numunenin atom numarası ile doğru orantılı bir şekilde artar. Geri saçılmış elektron görüntüleme, atom numarası farklılıkları en az 3 olan elementleri ayırt edebilir, yani atom numarası farklılıkları en az 3 olan maddeler görüntü üzerinde iyi bir odaklanma ile görünür.

SEM içinde incelenen numuneler, iletken olanlar ve olmayanlar şeklinde iki kategoriye ayrılabilir. Numunenin büyüklüğü gerekirse, numuneyi koyacak yere uyması için küçültülmelidir. Madde SEM cihazı içindeki yüksek vakuma karşı koyabilmelidir. Maddenin şekli değişmemeli ve fazla gaz çıkarmamalıdır. Numune temiz, tozsuz, lekesiz ve yağsız olmalıdır. Bunların oluşu yük birikimi ve kirlenme etkilerine yol açabilir.

Hazırlama işlemlerinden dolayı yüzey yapısının herhangi bir zarar görmesi bazı yüzeysel ayrıntılara yol açacaktır ve bunlar resimleri kaydetme aşamasındaki büyüklükte anlaşılmaya çalışılmalıdır. Ortaya çıkan sonucun hazırlama işleminden dolayı olduğuna şüpheleniliyorsa kontrol numunesi kullanılmalıdır. Numune yer potansiyeli iyi bir elektrik

temasında olmalıdır. Numunenin yüzeyi ile iyi bir elektrik teması olmalıdır. Eğer iletkenlik istenilen seviyede değilse numune yüzeyi, iletkenliği artırmak için karbon ve altın gibi iletken malzemelerle kaplanır. Numune, elektron ışınına maruz bırakıldığında, yan yatırma veya üç boyutta döndürme gibi tekniklerin uygulanabilmesinde bütün yüzeyde çalışılabilmesi için tutucuya iyi bir şekilde iliştilmelidir [17].

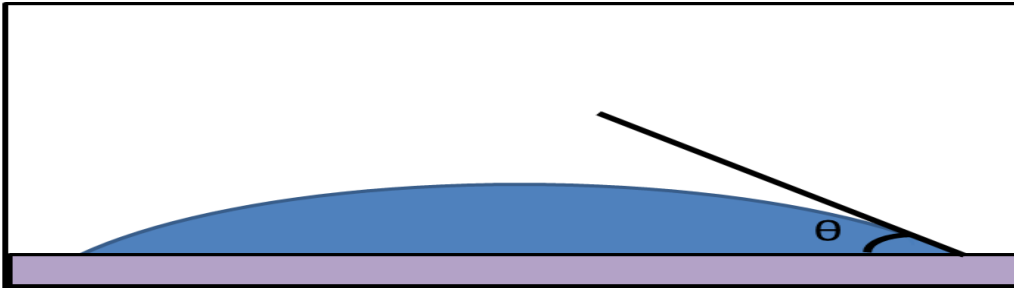
### 3.3.4. Su temas açısı ölçümü

Bu bölümde, su temas açısının ölçümünün temellerinden bahsedilmektedir. Konvansiyonel teleskop-gonyometre yöntemini içeren temas açıları ölçme ve Wilhelmy denge yöntemi daha yakın zamanda geliştirilen damla şekli analizi yöntemleri kullanılmıştır. Bu tekniklerin çeşitli uygulamaları ve sınırlamaları açıklanmaktadır.

Islatma konusunun, hem temel teorisi hem de uygulamalı bakış açıları çok büyük bir ilgi görmüştür. Bu birçok endüstriyel süreçte önemli bir rol oynar. Yağ geri kazanımı, yağlama, sıvı kaplama, baskı ve püskürtme alanlarında kullanılabilir.

Son yıllarda ise süper hidrofobik çalışmalara ilgi artmaktadır. Nanoakışkanlarda potansiyel uygulamaları nedeniyle yüzeyler kendi kendini temizleyebilir. Islanabilirlik çalışmaları genellikle açı ölçümü içerir. Islanma derecesini gösteren birincil veri olarak temas açılarının katı ve sıvı etkileşime girdiğinde temas açısı  $90^\circ$ 'den küçük ise yüzey ıslanabilir, temas açısı  $90^\circ$ 'den büyük ise yüzey ıslanmaz kabul edilir.

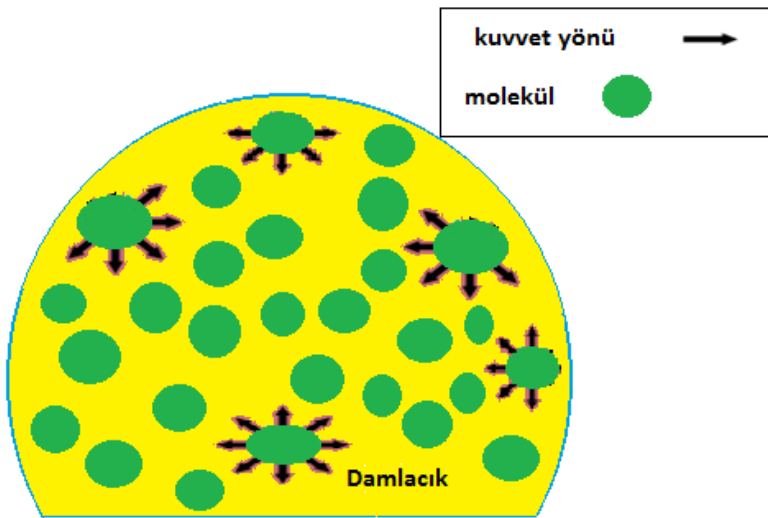
Bir temas açısı bize bir sıvının bir yüzeye ne kadar iyi yayıldığının göstergesidir. Temas açısı sıvı-katı ara yüzünün kesişiminden oluşan açı olarak tanımlanır [18].



Şekil 3.2. Örnek bir su temas açısı görünümü

Sıvı, yüzey üzerinde yayılırken, büyük bir temas açısına sahip ise yüzeyde sıvı boncuklar oluşur. Daha spesifik olarak,  $90^\circ$ 'den az bir temas açısında yüzeyin ıslatılması elverişlidir ve sıvının büyük bir alana yayılması mümkündür.  $90^\circ$ 'den büyük temas açıları genellikle ıslanma olmadığı anlamına gelir. Yüzeyin elverişsiz olması nedeniyle, akışkan yüzeye temas etmesini en aza indirecektir. Örneğin, tam ıslanma temas açısı  $0^\circ$  olduğunda meydana gelir ve damlacık düz bir su birikintisine dönüşür. Süperhidrofobik yüzeyler için, su temas açısı genellikle  $150^\circ$ 'den büyüktür. Sıvı damlası ve yüzey arasında hiç temas yoktur ve bu "lotus etkisi" olarak bilinmektedir [13].

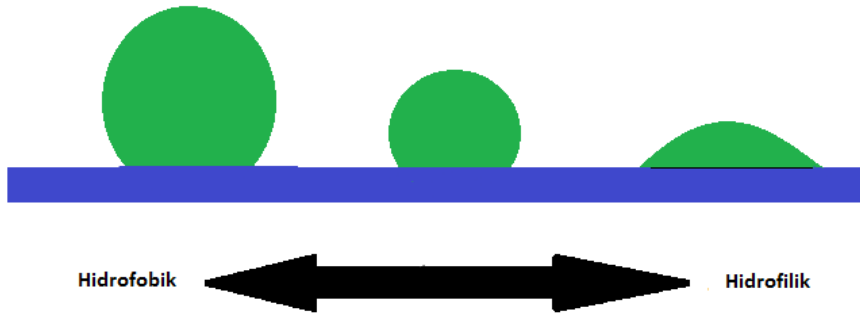
İdeal olarak, bir sıvı damlasının şekli, yüzeyinin gerilimi ile belirlenir. Saf bir sıvıda, kütlede bulunan her molekül, her birinde eşit olarak çekilir. Komşu sıvı moleküllerin yönü, net bir sıfır kuvvetine neden olur. Ancak, yüzeyde açığa çıkan moleküllerin içinde komşu moleküllerde dengeli bir kuvvet yoktur. Net kuvvet sağlamak için her yöne doğru çekilirler. Bunun yerine, onlar tarafından içeri çekilen komşu moleküller bir iç basınç oluşturur. Sonuç olarak, sıvı en düşük yüzey boşluğunu korumak için yüzey alanını daraltır. Bir damlacığın yüzey gerilimi, kurucu molekülleri arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir. Bir damlacıktaki moleküller Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Damlacık kütleğinde, moleküller arası kuvvetler her taraftan eşit şekilde moleküle etki eder [19].



Şekil 3.3. Bir damlacıkta yüzey gerilimi

Yüzeydeki moleküller, her taraftan çekilmediklerinden, kütlede bulunan moleküllerden birbirlerine daha güçlü bağlanırlar. Bu, bir nesnenin yüzeye nüfuz etmesinin, bir nesnenin suya daldırıldıktan sonra yığın içinde hareket etmesinden daha zor olduğu anlamına gelir.

Temas açısı  $0^\circ$  olduğunda katı yüzey üzerindeki damla bir film oluşturur ve yüzeyde mükemmel bir ıslatma olduğu gözlenir. Temas açısı  $180^\circ$  olduğunda ise, yüzeyi ıslatmayan mükemmel bir damla küresi oluştur [20].

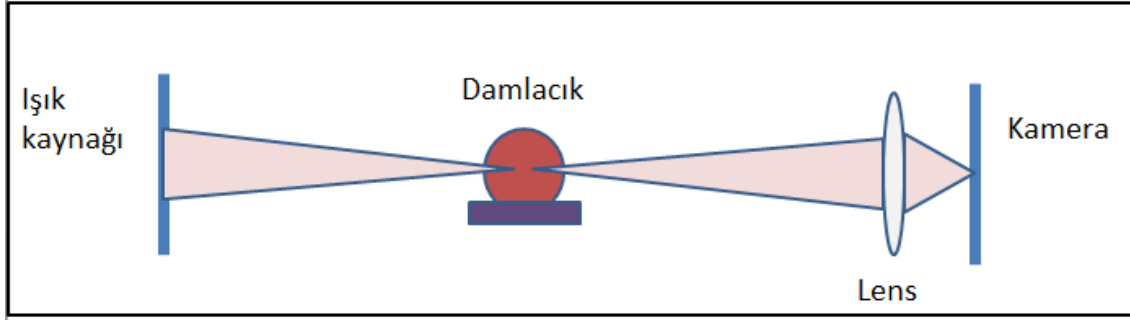


Şekil 3.4. Temas açısı ölçümüne genel bakış

Ölçüm iki aşamayı içerir: Kayıt ve Analiz. Bir temas açısı ölçümü yapmak için gerekli donanım çok basittir. En yaygın yöntem, üç temel bileşen kullanır: Bir ışık kaynağı, bir kamera ve devirme aşaması.

Ölçüm işlemi aşağıdaki gibidir: Sahne düzleştirilir, böylece damlacık biriktirme sırasında hareket etmez. Sahneye bir damla sıvı damlatılır. Damlacık arkadan aydınlatılır ve kamera tarafından bir görüntü kaydedilir. Görüntü kod veya yazılım kullanılarak analiz edilir ve bir temas açısı ölçümü belirlenir.

Ölçümdeki ilk adım, düz bir yüzey üzerinde bir damlacık görüntüsü elde etmektir. Ölçüm sisteminin optiğini tasarlarken göz önünde bulundurulması gereken ışık miktarı ve odak noktası gibi faktörler vardır.



Şekil 3.5. Temas açısı ölçüm cihazının şematik gösterimi

Damlacığın üstündeki açıklık daraldıkça, kirişin boyutu değişir. Odak bölgesinin belirli bir ışın genişliğine bağlı olduğu için bu odak bölgesini kamerayı uzatarak ya da kısaltarak ışın ayarlanabilir.

Görüntü alındıktan sonra bir taban çizgisi tanımlamak için ölçümün temeli, damlacıkların üzerinde biriktirildiği katıyı temsil eden yatay çizgidir. Temas açısı, bu taban çizgisinin damlacık kenarını karşıladığı noktadaki açıdır.

Damla kenar çizgisini belirlemek için damlacık kenarının taban çizgisini nerede karşıladığını bilmek gerekir yoksa temas açısı hesaplanamaz.

Damlacık kenarının tanjantının derecesini, taban çizgisini karşıladığı noktada belirlenmelidir. Kenar izlemede olduğu gibi, bu iletken el ile veya programlı olarak yazılım kullanarak yapılabilir. Bir taban çizgisine ve dereceye sahip olduğunda, aralarındaki açı hesaplanabilir. Bunu yapmak için Eşitlik 3.3' teki trigonometrik fonksiyonlar kullanılabilir.

$$\tan(\theta) = (\text{karşı kenar} / \text{bitişik kenar}) = (3/1) \quad (3.3)$$

Taban çizgisi doğru konumun altına yerleştirilir ise damlacık yansımasının kenarını algılamaya başlar. Bu nedenle, taban çizgisini çok düşük değerden çok yükseğe ayarlamak daha iyidir [20].

### 3.3.5. Flotasyon

Bir tür zenginleştirme yöntemi olan flotasyon özellikle madencilikte ayrılması zor olan cevherleri zenginleştirmede sıkça kullanılmaktadır. Ayrılmak istenen partiküllerin yüzeyi organik maddelerle hidrofob yapılarak gaz kabarcıkları yardımıyla suyun yüzeyine taşınması ve buradan da sıyrılarak ayrılması prensibine dayanır. Flotasyonun temeli organik bileşiklerle partikül yüzeylerinin kaplanması vasıtasıyla suyla arasında etkin bir yüzey gerilimi oluşturmaktır [21].

Flotasyon teknikleri makro, mikro, çöktürme ve iyon flotasyonu olmak üzere uygulama şekillerine göre dört grupta sınıflandırılabilir. Makro flotasyon özellikle maden cevherlerinin ayrılmasında ve 100-200  $\mu\text{m}$  gibi büyük partikül boyutundaki parçacıkları ayırmada kullanılmaktadır. Mikro flotasyon ise kolloidal boyuttaki partikülleri ayırmada faydalanan bir yöntemdir. Yüzey aktif maddeler yardımıyla parçacıkların sıvı yüzeyine taşınması çoğu zaman yeterli olur. Çöktürme flotasyonu ise adında anlaşılacağı üzere çöktürücü bir veya yardımcı çöktürücü varlığında parçacıkların zenginleştirilmesi esasına dayanır. Son olarak ise iyonların yüzey aktifler varlığında yüzeye toplandığı ayırma yöntemine iyon flotasyonu denmektedir [21].

Ayrılması istenen partikülü yüzeye taşıyan bileşik kolektör olarak adlandırılır. İyonik kolektörler, anyonik ve katyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Katyonik kolektörler için genellikle amino grupları içeren bileşikler kullanılır. Flotasyonda daha çok uygulama alanı bulan anyonik kolektörler ise karboksil, sülfö, ksantat ve ditiyofosfat esaslı bileşiklerden hazırlanarak kullanılmaktadır. Sanayi ölçekli pek çok anyonik kolektörün üretimi ve ticareti yapılmaktadır [22].

#### AlN'nin flotasyonu

AlN'nin flotasyon yardımıyla zenginleştirildiği bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. AlN flotasyonunda karşılaşılması muhtemel hata kaynaklarının başında cürufta bulunan alüminyum oksitlerinin kolektöre tutunma ihtimali ya da jelleşmeye bağlı olarak AlN ayrılmasının güçleşmesidir.

Flotasyon bastırıcıları, matriksi uzaklaştırmak amacıyla flotasyon hücresinin dibinde toplanmasını sağlayacak ya da girişim yapıcı matriksin yüzey yüklerini değiştirerek hava kabarcıklarıyla yüzeye ulaşmasını önleyecek kimyasallardır. Cüruf matriksinde bol miktarda bulunan alüminyum oksit ve tuz (NaCl ve KCl) muhtemel girişim kaynağı olarak öngörülmektedir. Bu amaçla kullanılabilen bastırıcı reaktifler ticari olarak mevcuttur.

AlN'nin flotasyonunda kullanılacak bir diğer reaktif türü de köpük yapıcılarıdır. -OH, -COOH, -C=O, -OSO<sub>2</sub> ve -SO<sub>2</sub>OH gibi polar grupları içeren polar hidrokarbonlar köpük yapıcı olarak flotasyonda sıkça kullanılan kimyasallardır.

AlN flotasyonunda köpük yapıcı ve bastırıcı reaktif olarak piyasada ticari olarak bulunan kimyasallar kullanılmaktadır.

### 3.3.6. Kjeldahl azot tayini yöntemi

Azot içeren örneğin belli bir miktarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yakılarak içindeki tüm azotun (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'a dönüştürülmesi, çözeltinin bazikleştirilmesi ve açığa çıkan NH<sub>3</sub>'ün damıtılıp belli bir standart asit çözeltisi içinde toplandıktan sonra nötrleşmeyen fazla asit miktarının titrasyonla saptanmasıdır.

Bunun için örnek önce derişik sülfürik asit ile yüksek sıcaklıkta parçalanır. Karbonlu maddeler yükseltgenerek karbondioksit, hidrojenler suya, hidrojene bağlı azot amonyum sülfat haline dönüşür. Elde edilen çözelti ağırlıkça % 33'lük sodyum hidroksit çözeltisi ile destile edilir. Serbest hale geçen amonyak bir asit ile çözeltide tutulur.

Zayıf baz olan amonyak miktarı ayarlı bir asit çözeltisi ile titre edilerek belirlenir. Kjeldahl yöntemi üç aşamada yapılır.:Yakma, damıtma ve titrasyon.

Organik maddelerin yaş oksidasyonu (yakma) sonucu oluşan NH<sub>3</sub>'ün NaOH kullanılarak serbest hale getirildikten sonra damıtılması ve belirli miktar ayarlı bir asit içinde tutulmasından (damıtma) sonra NH<sub>3</sub> tarafından nötrleştirilemeyen ayarlı asit çözeltisinin ayarlı bir bazla titre edilmesi ve toplam azotun hesaplanması (titrasyon) yöntemidir.



Şekil 3.6. Kjeldahl azot tayini deney düzeneği

Kjeldahl yöntemi çok zaman alan bir yöntem olmasına rağmen doğru ve duyarlı sonuç veren bir yöntemdir.

Günümüzde; Makro Kjeldahl yöntemi, Semi(yarı)-mikro Kjeldahl yöntemi, Mikro Kjeldahl yöntemi olmak üzere üç değişik tipte uygulamaktadır.

Çizelge 3.2. Khejdal azot tayin yöntemindeki basamaklarda gerçekleşen tepkimeler

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><u>Yakma</u></p> $\text{Organik madde} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+ + \text{SO}_2$ $2 \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$                                                               |
| <p><u>Damıtma</u></p> $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ $\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ |
| <p><u>Titrasyon</u></p> $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3$                                                                                                                                                            |

## 4. DENEYSEL KISIM

### 4.1. AlN ile muamele edilecek aril ve alkil fosfat esterlerinin hazırlanması

AlN'nin su, etil fosfat, fenil fosfat ve dodesil fosfat oda sıcaklığında muamele edilmesi sonucu pH grafikleri incelenmiştir. İlk olarak alkil ve aril fosfat esterlerinin çözeltileri hazırlanmıştır. Saf su ve etil alkol içerisinde kütlece %2'lik AlN içeren seyretilmiş çözeltiler, karıştırılarak hazırlanmıştır. 4 adet temiz ve kuru 100 ml'lik erlenlere numaralar verilerek sırasıyla şu işlemler yapılmıştır: Numaralandırılmış erlenlerden 1 numaraya 0,10 g AlN katısı üzerine oda sıcaklığında 100 ml saf su eklenmiştir. 2 numaraya 0,10 g AlN katısı üzerine, oda sıcaklığında 1,24 g dodesil fosfat, 70 mL saf su ve 30 mL %98,99 saflıktaki etil alkol ile oluşturulan çözelti eklenmiştir. 3 numaraya 0,10 g AlN katısı üzerine, oda sıcaklığında 0,72 g etil fosfat, 70mL saf su ve 30 mL %98,99 saflıktaki etil alkol ile oluşturulan çözelti eklenmiştir. 4 numaraya 0,10 g AlN katısı üzerine, oda sıcaklığında 0,41 g fenil fosfat 70 mL saf su ve 30 mL %98,99 etil alkol ile oluşturulan çözelti eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda karıştırılmadan önce çözeltilerin pH'sı ölçülmüştür. Oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılan çözeltilerin pH'ları belirlenen zaman aralıklarında ölçülmüştür. Ölçülen pH değerleri kaydedilmiş ve grafiği çizilmiştir.

### 4.2. Saf AlN'nin Su, Alkil ve Aril Fosfat Ester Bileşikleriyle Muamele Edilmesi

AlN hidrolizini önlemek ve dağılımı geliştirmek için fosfat esterleri anyonik yüzey aktif madde varlığında alüminyum nitrürün sulu süspansiyonları hazırlanmıştır. Hidroliz işlemiyle ilgili parametreler pH ve temas süresidir. Deneysel çalışmada kullanılan AlN tozunun parçacık boyutu 1,2 mikrogram, kütlece % 2,2 oksijene ve 3,2 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir.

Çözeltiler hazırlandıktan sonra AlN ile muamele edilen alkil ve aril fosfat esterlerinin pH ölçümleri belirli zaman aralıklarıyla alınmıştır. Bu kullanılan alkil ve aril fosfat esterleri etil fosfat, fenil fosfat ve sodyum dodesil fosfattır.

pH'nın zamanla değişimi belli periyotlar ile ölçülmüştür ve kaydedilmiştir. Karışımlar süzülerek üçer kez saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan çözeltiler süzildükten sonra sıcaklığı 60

derece olarak ayarlanan vakum etüvde bir gün bekletilerek kurumaya bırakılmıştır. Vakum etüvde kurutulan katılar sonraki işlemler için saklanmıştır.

pH incelemeleri iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. İlk incelemede hazırlanan çözeltilerin ilk pH'ları ölçülmüş ve zamanla pH değişimleri incelenmiştir.

İlk incelemede ise hazırlanan çözeltilerin pH'ları 7'ye ayarlanarak pH-zaman değişimleri incelenmiştir ve değişimler kaydedilmiştir.

İkinci incelemede ise fenil fosfatın farklı derişimleri hazırlanmıştır ve bu derişimlerin zamanla pH değişimleri incelenmiştir.

#### **4.3. Fenil fosfatın farklı derişimlerde hazırlanması**

Fenil fosfat çözeltisi 0,1, 0,05, 0,001, 0,005 ve 0,0001 derişimlerinde hazırlanarak AlN yüzeyinde korumasına bakılmıştır.

20 mL'lik ölçülü temiz ve kuru balona 0,348 g fenil fosfat konulmuş ve üzerine saf su eklenerek 0,10 M AlN çözeltisi hazırlanarak sonik karıştırıcıda 2 dakika karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 10 mL alınarak 20 mL lik ölçülü balonda üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Seyretilen son çözeltinin yeni derişimi 0,05 M olmuştur.

20 mL'lik ölçülü balona 0,0348 g fenil fosfat konulmuş ve üzerine saf su eklenerek 0,01 M çözelti hazırlanarak karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 10 mL alınarak 20 mL' lik ölçülü balonda üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Seyretilen son çözeltinin yeni derişimi 0,005 M olmuştur.

20 mL'lik ölçülü balona 0,010 M fenil fosfat çözeltisinden 2,00 mL alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Seyretilen son çözeltinin yeni derişimi 0,001 M olmuştur.

20 mL'lik ölçülü balona 0,001 M fenil fosfat çözeltisinden 2,00 mL alınıp üzeri saf su ile tamamlanmıştır. Seyretilen son çözeltinin yeni derişimi 0,0001 M olmuştur. Hazırlanan çözeltilerin pH değişimleri belirlenen zaman aralıklarında ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

#### 4.4. X-ışını Kırınımı Cihazına Numune Hazırlama

AlN katısı üzerine oda sıcaklığında saf su, fenil fosfat, etil fosfat ve dodesil fosfat ilavesinden sonra oluşan süspansiyonlar süzölmüştür ve sıcaklık 60 °C ta vakum etüvde bir gün bekletilmiştir. XRD cihazı bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmıştır.

#### 4.5. Su Temas Açısı Ölçümü İçin Numuneleri Hazırlama

AlN üzerine oda sıcaklığında saf su, fenil fosfat, etil fosfat ve dodesil fosfat ilavesinden sonra oluşan süspansiyonlar süzölmüştür ve sıcaklık 60 °C ta vakum etüvde bir gün bekletilmiştir. Etüvde bekletilen katılar alındıktan sonra preslenmiştir. Sonra üzerlerine 3 µL saf su eklenmiş su temas açısının ölçüm cihazıyla fotoğrafları kaydedilmiştir.

#### 4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu Numunelerini Hazırlama

AlN üzerine oda sıcaklığında saf su, fenil fosfat, etil fosfat, dodesil fosfat ilavesinden sonra süzölen katı, sıcaklık 60 °C ta vakum etüvde bir gün bekletilmiştir. Katılar çok az miktarda olacak şekilde karbon yapışkanlı yüzeylere konulmuştur. Hazırlanan numunelerin SEM cihazında görüntüleri alınmıştır.

#### 4.7. Kjeldahl Azot Tayin Deneyleri

Kjeldahl azot tayini deneyleri, destilasyon ve titrasyon işlemi olmak üzere iki aşamadır. .

Kjeldahl azot tayini deneyleri için alüminyum atıklarından verilen elek aralıkları aşağıdaki tabolda verilmiştir. Çizelge 4.1’de aralıklarından belirlenen miktarlar alınıp tartılmıştır.

Çizelge 4.1. Alüminyum atıklarına ait elek analizi sonuçları

| Elek aralıkları ( $\mu\text{m}$ )           | Tartılan kütle (g) |
|---------------------------------------------|--------------------|
| + 300                                       | 10,6               |
| /+/- 300 ile + 200                          | 771                |
| - 200 $\mu\text{m}$ ile + 125 $\mu\text{m}$ | 509                |
| - 125 $\mu\text{m}$ ile + 75 $\mu\text{m}$  | 409                |
| - 75 $\mu\text{m}$ ile + 38 $\mu\text{m}$   | 180                |
| - 38 $\mu\text{m}$                          | 330                |

Elek analizi yapılan örnekler kuru ve ağzı kapalı kaplarda muhafaza edilerek, içindeki AlN miktarları Kjeldahl Azot Tayin Yöntemi ile belirlenmiş ve sonraki flotasyon çalışmaları için saklanmıştır [23, 24]. Parçacık büyüklüğüne göre ayrılan alüminyum atıklarında bulunan AlN miktarı Çizelge 4.1’ de sunulmaktadır. 200 mikrondan büyük parçacıkların, flotasyon işlemiyle ayrılması zor olduğu için AlN miktarları ölçülmemiştir.

Havanla AlN atıkları homojenize edildikten sonra analiz örnekleri tartılmıştır ve tartım kaydedilmiştir. Tartılan örnekler kuru kjeldahl balonuna konulmuştur. Kjeldahl balonunun içindeki örneğin üzerine 100 ml saf su ilave edilmiştir. Kjedahl balonu destilasyon cihazına yerleştirilmiştir. Kjeldahl balonlarına çok yavaş bir şekilde 125 mL % 40’lık NaOH ilave edilmiştir. Kjedahl balonları destilasyon cihazına yerleştirilmiştir.

Bir erlene 50 mL borik asit çözeltisi ve 5–6 damla brom-timol indikatörü çözeltisi konulmuştur. Geri soğutucunun ucu erlene hazırlanan borik asit ve brom-timol indikatörü çözeltisinin içine girecek şekilde yerleştirilmiştir. Destilasyon başlatılmıştır. 100–150 mL destilat elde edilinceye kadar destilasyona devam edilmiştir. Destilasyon işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı saf su ile ıslatılmış kırmızı turnusol kâğıdı ile kontrol edilmiştir. Kırmızı turnusol kâğıdı soğutucunun ucuna değdirildiğinde renk değişmemiş olması  $\text{NH}_3$  kalmadığını gösterir. Kırmızı turnusol kâğıdı geri soğutucudan damlayan destilata değdirildiğinde rengi değişmediğinde destilasyona son verilmiştir. Destilasyon

sonunda erlenin başlangıçtaki sarı rengi, mor-menekşe renge dönüşmüştür. Soğutucunun ucu saf su ile yıkanmıştır.

İkinci aşama titrasyon işlemlerinde ise bürete 0,0930 M HCl doldurulmuştur. Damıtma aşamasında içinde  $\text{NH}_3$  tutulduğu borik asit çözeltisi bulunan erlen büretteki asit çözeltisi ile mor renk açılncaya kadar titre edilmiştir. Aynı titrasyon işlemi kör deneme için de yapılmıştır. Her iki titrasyonda harcanan asit miktarları kaydedilmiştir. Harcanılan mL miktarından 0,2 mL çıkarılmıştır (kör çözelti için çıkarılan miktar). HCl'nin mmol sayısından azotun mmol sayısına geçilmiştir. İçindeki yüzde azot miktarları hesaplanmıştır. Atıklardaki azot miktarları hesaplanmış ve kaydedilmiştir.

#### **4.8. Flotasyon Deneyi**

Alüminyum atıklarından alınan +38 ve -38  $\mu\text{m}$  elek aralıklarına sahip maddeden 3 g tartılmıştır. Üzerine 150 ml fenil fosfat çözeltisi eklenmiştir ve 90 dakika boyunca karıştırılmıştır. Basit flotasyon düzeneği kurularak karıştırılan çözeltinin üzerine köpükleştirici dökülmüştür ve içerisinden azot gazı geçirilmiştir. Ayrılan üst faz santrifüjde çöktürülerek bir gün boyunca kuruması için etüve bırakılmıştır. Üst fazdaki azot miktarı hesaplanmak için Kjeldahl azot tayin yöntemi kullanılmıştır. Kjeldahl yöntemiyle AlN miktarları sıfıra yakın değerlerde çıkmıştır.

Ayrılan alt faz ise toplanmış, süzgeç kağıdından geçirilerek bir gün boyunca etüve kurumaya bırakılmıştır.



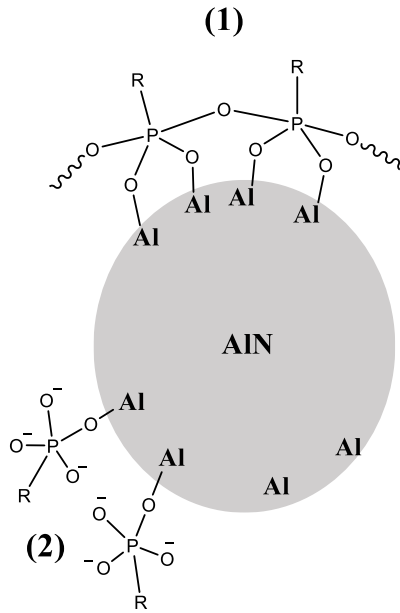
## 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 5.1. pH Değişimleri

AlN'nin saf su, dodesil fosfat, etil fosfat ve fenil fosfat çözeltilerine ilave edilmesinden sonra pH değişimleri incelenmiştir. Saf suya AlN ilavesinden sonra pH ölçümü zamanla artmıştır [4]. AlN saf su ile muamele edilmesinden sonra reaksiyona girip  $\text{NH}_3$  ve  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oluşturmuştur.  $\text{NH}_3$  oluşumu sonucu saf suyun pH'sı bazik ortama doğru kaymıştır. AlN'nin hidroliz olması sonucunda  $\text{NH}_3$  çıkması AlN'yi kullanılmaz hale getirmektedir.

AlN'nin uygulamalarında, AlN'nin hidroliz olması engellenmeye çalışılmıştır. Çünkü sulu ortamlarda hidroliz olunca bozulmaya uğramış ve özelliklerini kaybetmiştir. AlN, organik çözücülerde çözünerek de kullanılabilir fakat insan sağlığına zararlı ve yanıcı olduğu için genelde tercih edilmemiştir. AlN'nin hidrolizini engellemek için organik çözücülere alternatif olarak aril ve alkil fosfat esterleri olan etil fosfat, fenil fosfat ve dodesil fosfat denemeleri yapılmıştır. Alkil ve aril fosfat esterleri AlN'nin etrafında koruyucu tabaka oluşturarak hidroliz olmasını engellemiştir.

Aşağıdaki şekilde AlN etrafını saran fosfat esterlerinin tahmini şematik gösterimi verilmiştir.

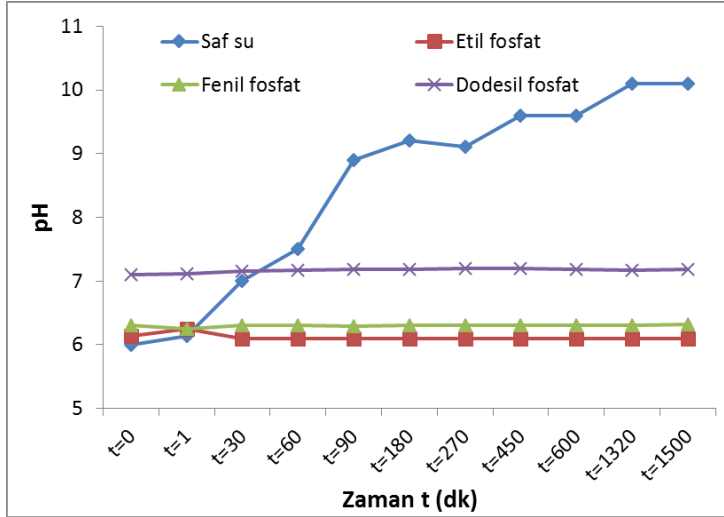


Şekil 5.1. AlN üzerinde fosfat esterlerinin koruyucu tabaka meydana getirmesi için önerilen iki farklı mekanizma için şematik gösterim; (mekanizma 1) suya bakan R uçları, (mekanizma 2) suya bakan (R) ve -OH ile O<sup>-</sup> uçları.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> varlığında AlN yüzeyinin fosfat tuzları ile kaplanarak çözünmeye karşı dirençli bir tabaka oluşturduğu bilinmektedir [2, 25]. Benzer bir sonucu, etanol çözeltisinde Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ile etkileştirilen AlN tanecikleri de göstermiş ve suyla etkileştiğinde yüzeylerinde oluşan pasif tabaka nedeniyle hidrolize karşı korunmuştur [2]. Bu çalışmalarda, AlN yüzeyindeki koruyucu tabakanın Şekil 5.2' de gösterilen (1) nolu mekanizma ile gerçekleşeceği önerilmiştir. Ancak, Şekil 5.2' de gösterildiği gibi etil fosfat için elde edilen 25,9°'lik temas açısı ölçümü, suda hidroliz olan ve yüzeyinde Al(OH)<sub>3</sub> meydana gelen ürünün verdiği 42,9°'lik açıdan daha küçük olup, AlN yüzeyinde sadece fosfat esterlerinin organik uçlarının bulunmadığı, bunun yanında çözelti pH'sına bağlı olarak -OH veya -O uçlarının da bulunabileceği anlaşılmaktadır. Bu husus, şimdiye kadar literatürde üretilenden farklı bir bilgi olarak dikkat çekmiştir. Şekil 5.1' de 2 numaralı AlN-dodesil fosfat çözeltisi t=0 anında pH'ı 7 ile 8 arasındadır. Karıştırılmaya devam edildiği halde t=1.500'e kadar pH'ı 7-8 arasında kalmıştır. AlN etrafını sararak AlN hidrolizini ve NH<sub>3</sub> oluşumunu engellemiştir.

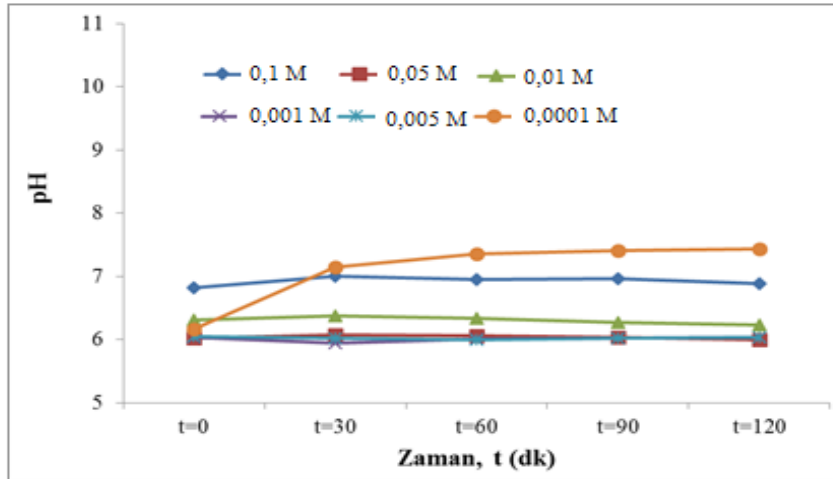
AlN üzerine eklenen saf su, alkil ve aril fosfat esterlerinin AlN hidrolizini ve NH<sub>3</sub> oluşumunu engellemek için başlangıç pH'ları 6-7 arasına getirilmiştir. AlN ile muamele edilen yapılar asidik ortamdan etkilenmesi düşünüldüğünden dolayı pH'ları 6 ile 7 arasına

getirilmiştir. Karıştırıcıda karıştırılarak pH değişimleri Şekil 5.2' de gösterildiği gibi incelenmiştir.



Şekil 5.2. pH'ı 6-7 arasına ayarlanan AlN-su, AlN-etil fosfat, AlN-fenil fosfat, AlN-dodesil fosfat pH-zaman değişimi

Başlangıç pH'ları değişse bile alkil ve aril fosfatları AlN'yi sarıp hidrolizini engellediği düşünülmektedir.



Şekil 5.3. AlN-Fenil fosfat çözeltisinin farklı derişimlerdeki pH değişimi

En iyi sonuç veren fenil fosfatın pH 6-7 aralığında ayarlanmış çeşitli derişimlerdeki zamana bağlı pH değişim grafiği Şekil 5.3' te gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde, AlN'nin hidroliz ürünü  $\text{NH}_3$ 'ten kaynaklanan pH artışı, 0,005 M AlN-fenil fosfat çözeltisinde dahi gözlenmemiştir. Ancak 0,0001 M'lık daha seyreltik derişiminde ise pH

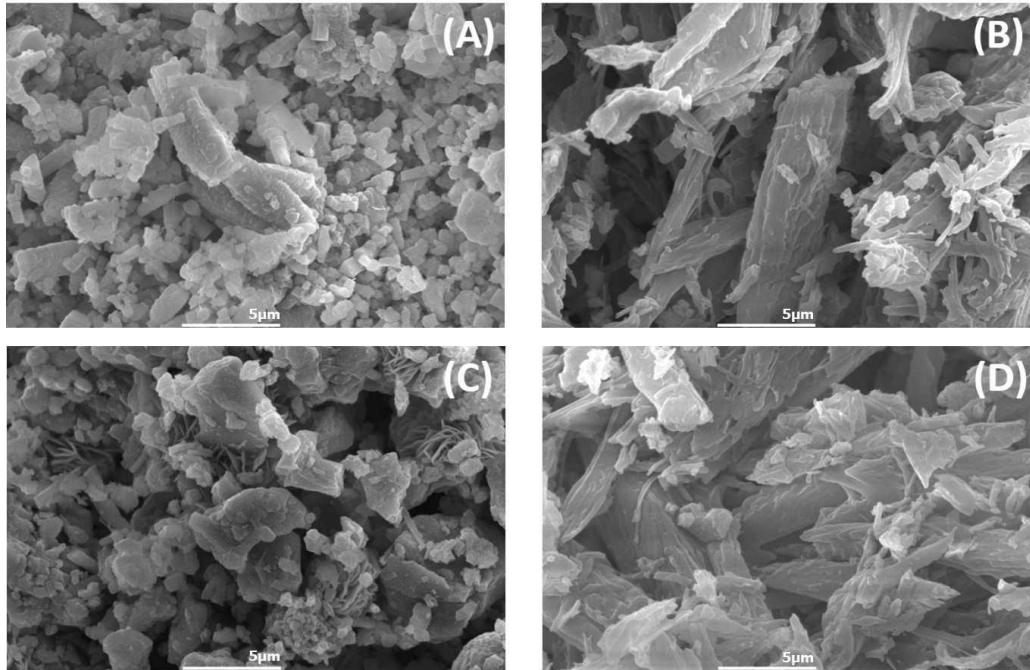
artışı görülmüştür. Fenil fosfat çözeltisi 0,0001 M'lık derişime kadar AlN'nin etrafını kaplayabilmiştir. Fakat 0,001 M'lık derişimde etrafını kaplayamadığı için AlN su ile hidrolize uğrayıp  $\text{NH}_3$  ve  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oluşturmuştur.  $\text{NH}_3$ 'ün varlığı ortamın pH'sını artırmıştır.

## 5.2. Taramalı Elektron Mikroskop Sonuçlarının Değerlendirilmesi

AlN'nin su (A), fenil fosfat (B), etil fosfat (C) ve dodesil fosfat (D) karışımlarından elde edilen örneklerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir.

AlN-su ile hidrolizinden kaynaklanan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}(\text{OH})_3$  olduğu düşünülen yapılar görüntülenmiştir (Şekil 5.4.A). Kumar ve arkadaşları SEM görüntülerinde bohmitin sivri keskin köşeler sahip olduğunu bunun hidroliz sonucu oluştuğunu belirtmiştir [4].

AlN'nin fenil fosfatla muamelesinden sonra oluşan fosforik asit esterleri AlN'nin etrafını sararak bir kalkan oluşturmuştur ve hidrolizini engellemiştir. İğne görünümlü bir yapı oluşmuştur (Şekil 5.4.B). Bu kalkanın varlığı ise iğne görünümünden bilinmektedir [4]. Aynı zamanda pH değişimlerine bakıldığında pH'nın değişmediği de gözlemlenmiştir.



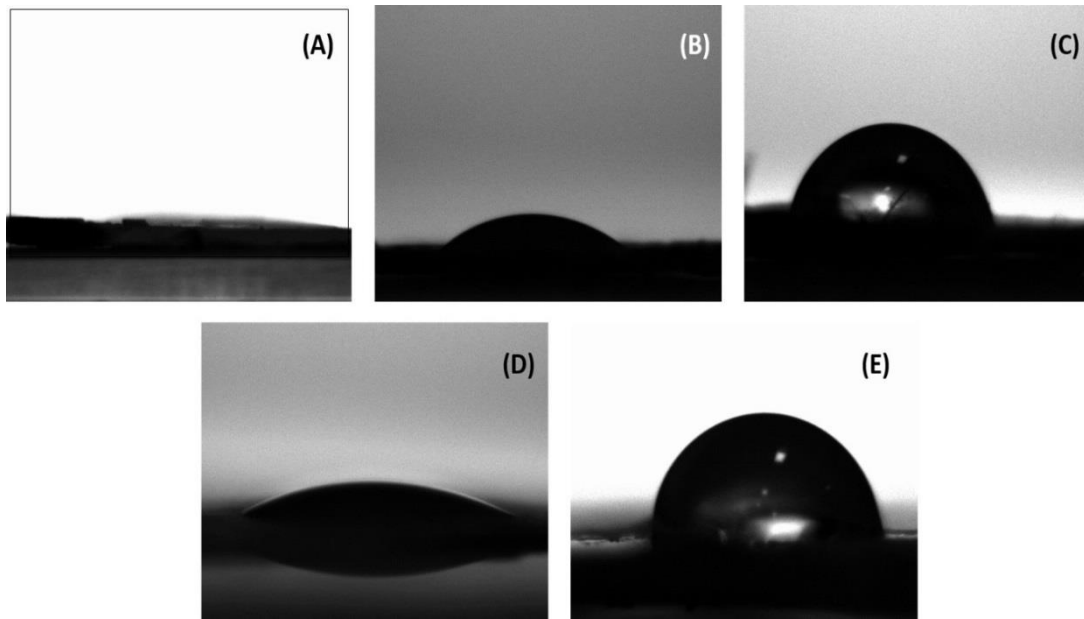
Şekil 5.4. A) AlN-su, B) AlN-fenil fosfat, C) AlN-etil fosfat ve D) AlN-dodesil fosfat karışımlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri

Etil fosfatın fenil fosfata göre yüzeyi çok kaplayamadığı azda olsa yapısında hidrolizin olduğu resimdeki kıvrımlardan anlaşılabilir. Hem iğne yapıların oluşumu azda olsa kıvrımla rastlandığı için bir miktar hidrolize uğradığı söylenebilir. Bu hidroliz pH değerini kayda değer şekilde değiştirmemiş olacak ki pH grafiğinde belirli bir pH değişimi gözlenmemiştir (Şekil 5.4.C). Kumar ve arkadaşları yüzey modifikasyonunu sivri köşelerin kaybolduğunu ve yüzeyin kaplandığını belirtmiştir.

Dodesil fosfatın da AlN'nin yüzeyini kapladığı ve sonuç olarak iğne oluşumunun meydana geldiği gözlenmiştir. Dodesil fosfat ve fenil fosfat aynı görüntüye sahip iken etil fosfat ve AlN'nin hidroliz olmuş hali görüntü olarak birbirine benzerdir. Bu iğne oluşumu hidroliz oluşumunun engellediğini göstermektedir (Şekil 5.4.D).

### 5.3. Su Temas Açısı Sonuçlarının Değerlendirilmesi

AlN' nin yüzey yapısına su, alkil ve aril fosfat esterlerinin etkisi incelenmiştir. Bu etkiden dolayı yüzeyin yoğunluğu, tozların dağılışı ve yüzey aktifliğinin değiştiği düşünülmektedir. Yüzey aktifliğini açıklayabilmek için CAM cihazıyla alınan görüntüler kullanılmıştır. Bu görüntüler saf AlN, AlN-su, AlN-fenil fosfat, AlN-etil fosfat ve AlN-dodesil fosfat numunelerinden alınmıştır.

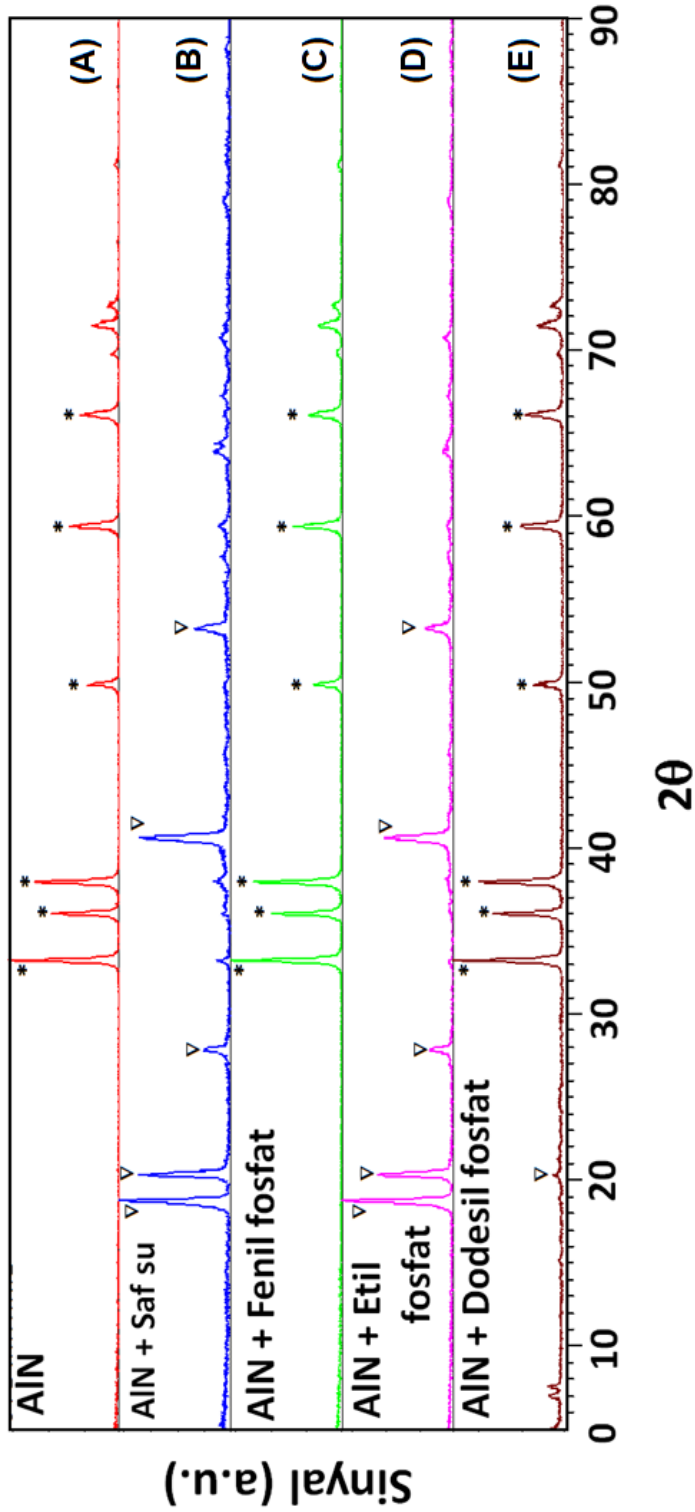


Şekil 5.5. Temas açısı ölçümleri A) Saf AlN katısı, B) AlN'nin saf su ile muamelesi (42,9°), C) AlN-fenil fosfat çözeltisi (69,8°), D) AlN-etil fosfat çözeltisi (25,9 °) E. AlN-dodesil fosfat çözeltisi (75,7°)

Şekil 5.5.A' da AlN iyonik yapıdadır ve su damlacık yüzeye hızlıca dağılmıştır. Şekil.5.6.B' de  $Al(OH)_3$  katısı hidrofilik özellik göstermiştir ve damla yüzeyde fosfat esterleri örneklerine göre daha fazla dağılmıştır. Şekildeki B ve C'nin temas açıları birbirine yakındır ve hidrofilik özelliklerinin benzer olduğu bu açılardan faydalanarak söylenebilir. Şekil 5.5.C' den fenil fosfat bileşiğinin hidrofil kısmı AlN etrafını sararak hidrofobik kısmının dışarıda kaldığı anlaşılmıştır. Aynı zamanda fenil fosfatın geometrik yapısından kaynaklı kalabalık grup bağlı olduğundan ve organik bir yapı içerdiğinden dolayı su etkileşime girmemiş ve damlanın şekli bozulmamıştır. Dışarıda kalan hidrofobik kısımdan ötürü oluşan bu yüzeyde damla fazla dağılmamıştır. Şekil 5.5.D' de AlN'nin etrafını saran etil fosfat yüzeyine su damlatıldığında yüzey daha az hidrofobik olduğundan dolayı damla görüntüsünün daha yayvan olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 5.5.E' de yüzeyinde hidrofobik yüzeyin yine etkin olduğu ve yüzeyin daha çok suya karşı bir kalkan oluşturduğu damlacığın sivri ve yuvarlak görüntüsünden anlaşılmıştır. Bu görüntüler kullanılarak AlN'nin etrafını alkil ve aril fosfat esterlerinin hidrofilik ve hidrofobik uçlarının yönelimleriyle açıklanmıştır. Dodesil fosfat ve fenil fosfat daha hidrofob özellik göstermiştir. Etil fosfat ve Al-su örneğinde ise birbirine yakın açılar ölçülmüş ve hidrofob özelliklerinin fenil fosfata ve dodesil fosfata göre daha az olduğu görülmüştür.

#### 5.4. X-ışını Kırınımı Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Saf AlN, AlN-su, AlN-etil fosfat, AlN-fenil fosfat ve AlN-dodesil fosfat çözeltileri vakum etüvde kurutulup elde edilen toz örnekler, X-ışını kırınımı spektroskopisi ile kalitatif tayinleri yapılmıştır. Bu tayinlerin grafikleri Şekil.5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.6. (A) AlN, (B) Suda reaksiyona tabi tutulan AlN, (C) Fenil fosfatla muamele edilen AlN, (D) Etil fosfatla muamele edilen AlN, (E) Dodesil fosfatla muamele edilen AlN, örneklerinin X ışını kırınım desenleri.

Şekil 5.6' de sunulan kırınım desenlerinden, \* sembolü ile  $2\theta = 33,3; 37,9; 36,1; 59,4; 66,1; 49,9$  pikleri için AlN (jcamp-dx number: 00-025-1133), ▽ sembolü ile  $2\theta = 18,8; 20,4;$

40,7; 53,2 ve 27,96 pikleri için  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (jcamp-dx number: 00-001-0287) varlığı tespit edilmiştir. AlN su ile muamele edildiğinde  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oluşmuştur. AlN'nin etrafını fosfat esterleri kapladığında AlN pikleri görünürken,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ait pikler görülmemiştir. Yani fosfat esterleri AlN'nin etrafını kaplamış ve su ile hidrolizini engellemiştir. Fosfat esterlerinin AlN'yi suyla hidrolize karşı koruma derecesi hakkındaki bilgiyi Şekil 5.6'da sunulan X ışını kırınım desenleri vermiştir. X ışını kırınım desenlerinden, fenil fosfatın AlN'yi tamamen koruduğu ve dodesil fosfatın ise zayıf  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oluşumu nedeniyle büyük ölçüde koruduğu söylenebilir [4]. Diğer taraftan, suyla AlN'nin hidrolizi ve etil fosfat varlığında hidrolizin gerçekleştiği Şekil 5.6' dan anlaşılmıştır. Ek olarak, etil fostaf varlığındaki AlN hidrolizinde AlN yapının kısmen korunduğu az da olsa var olan AlN piklerinden anlaşılmaktadır. Suyla temas eden AlN'ün tamamen hidrolize uğradığı kaybolan AlN piklerinden tespit edilmiştir.

### 5.5. Kjeldahl Azot Tayini Deneylerinin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kjeldahl yöntemindeki basamaklardaki yakma işlemi uygulanmamıştır. Damıtma işlemiyle Çizelge 5.1' de verilen numuneler için ölçümler üçer kez tekrarlanmıştır.

Çizelge 5.1. Elek boylarına bağlı olarak atıklardaki AlN miktarı (N=3)

| Grup No | Elek aralıkları                             | Ölçülen AlN miktarları (%) | Atıklardaki AlN miktarı (% kütlece) ve standart sapma |
|---------|---------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1       | – 200 $\mu\text{m}$ ile + 125 $\mu\text{m}$ | 6,01; 6,55; 5,37           | 5,97 $\pm$ 1,40                                       |
| 2       | – 125 $\mu\text{m}$ ile + 75 $\mu\text{m}$  | 5,17; 4,89; 5,4            | 5,15 $\pm$ 0,43                                       |
| 3       | – 75 $\mu\text{m}$ ile + 38 $\mu\text{m}$   | 6,59; 6,49; 6,85           | 6,64 $\pm$ 0,31                                       |
| 4       | – 38 $\mu\text{m}$                          | 4,73; 4,21; 4,38           | 4,44 $\pm$ 0,45                                       |

Kjeldahl yöntemiyle atıklarda bulunan azot miktarlarından AlN miktarına geçilmiştir ve yüzdeleri hesaplanmıştır. Hesaplanan yüzdelere Türkiye'deki atıklardaki AlN miktarlarıyla benzerlik göstermiştir.

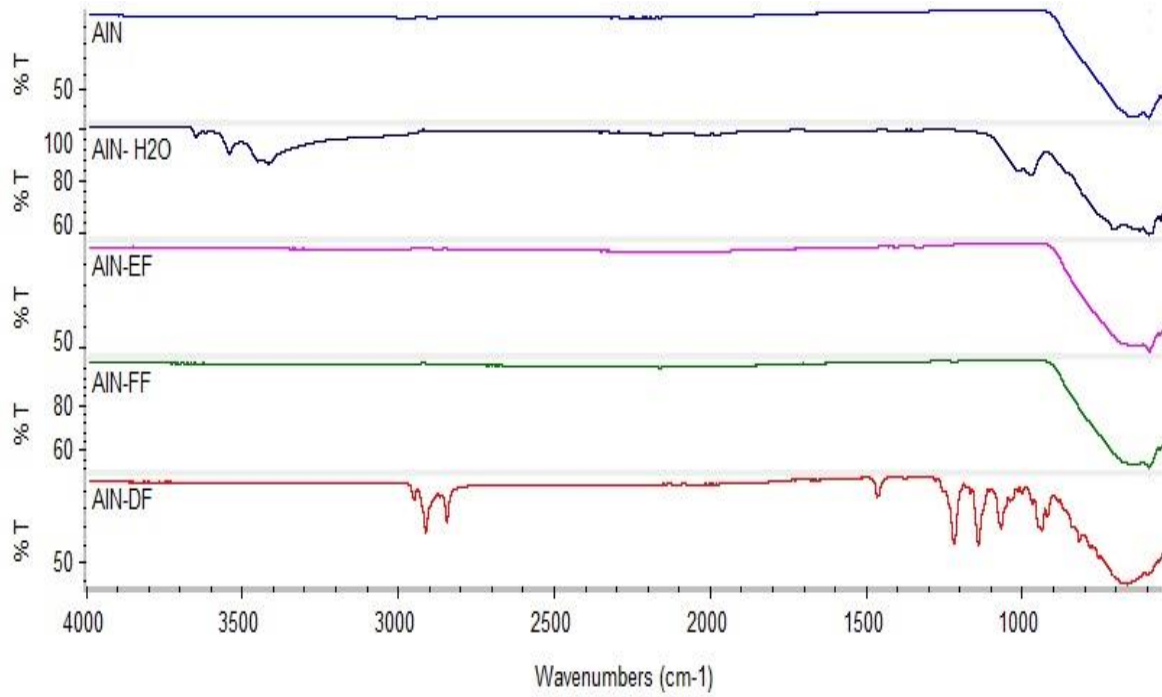


Şekil 5.7. Brom-timol mavisini bulunduran çözeltinin azot ile renk değişimi

Şekil 5.7’ de ortamın bazik olmasından kaynaklı brom-timol mavisini mor menekşe rengine dönmüştür. Ortamın bazik olmasının nedeni azotun  $\text{NH}_3$  dönüşmesidir. Buradaki azot miktarını titrasyon işlemiyle hesaplayabilmek için ayarlı  $\text{HCl}$  çözeltisi kullanılmıştır.

Çizelge 5.1’ de Kjeldahl azot tayini yöntemi kullanılarak belli elek aralığındaki atıkların ortalama yüzde azot miktarları hesaplanmıştır. Bu deneyler üçer kez tekrarlanmıştır. Daha sonra Kjeldahl azot tayin yöntemi ile flotasyonla köpükte toplanan üst fazın içindeki azot miktarlarına bakılmış fakat damıtma esnasında brom-timol mavisinde renk değişimi gözlenmemiştir. Bu deneyler üçer kez tekrarlanmıştır. Flotasyon ile toplanan üst fazda  $\text{AlN}$ ’e rastlanılmamıştır. Bu sonuca göre istenilen verimler flotasyon yöntemiyle elde edilememiştir. Basit flotasyon yöntemi başarılı olamamıştır, yöntemin yanlış uygulanmasından yada alüminyum atıklarının çok fazla kompleks yapılar içermesinden kaynaklı olabilir.

## 5.6. FT-IR Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi



Şekil 5.8. AlN, AlN-FF, AlN-EF ve AlN-DF FT-IR spektroskopisi

Saf AlN, AlN-FF, AlN-EF ve AlN-DF örneklerine ait FT-IR spektroskopi sonuçları Şekil 5.9’ da verilmiştir. AlN bağlarına ait 1326’da zayıf bir simetrik gerilme bandı görülür. AlN bağlarının 500-900 bölgesinde de bantları vardır [2]. AlN su ile muamelesinde  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oluşmuştur. Bu geniş bandlar 3050-3500 arasında görünmektedir. AlN-FF’de ise fenil fosfat çözeltisinin AlN üzerine eklenmesinden sonra yüzeyde koruma olduğu gözlenmiştir. AlN-EF ise  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gelen kaynaklı geniş bantların görülmemesinin sebebi ise bazik ortamda -OH gerilmelerinin görülemesinden kaynaklanmaktadır. Etil fosfat çözeltisinin yüzeyi bir miktar koruduğu ve sınırlı derecede hidroliz olduğu düşünülmektedir; hidroliz olmadığı için 3050-3500 arasındaki -OH’den kaynaklı gerilme bandları görülmemiştir. AlN-DF’de ise dodesil fosfatın AlN’nin etrafını yeterince sardığı, 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki dodesile ait C-H gerilme bandlarından ve 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki C-C gerilme ve bükülme bandlarından anlaşılmaktadır. AlN-FF’de ise ilginç biçimde aromatik halkaya ait C-H bandları görülmemiştir ancak yapının da AlN olarak korunduğu anlaşılmıştır.

### 5.7. Flotasyon İşleminin Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Alüminyum atıklarında belirlenen elek aralıklarındaki AlN miktarları Çizelge 5.1' de verilmiştir. Deney sonuçları aşağıda açıklanmıştır.

Çizelge 5.1' de sunulan AlN değerleri arasında homojen bir dağılım olduğu SPSS programı yardımıyla belirlenmiştir (Hesaplanan değer= Sig. 0,421>0,05. % 95 GS'nde homojen dağılım). Çizelge 5.1' de sunulan -200  $\mu\text{m}$  ile + 125  $\mu\text{m}$ , -125  $\mu\text{m}$  ile + 75  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$  ile + 38  $\mu\text{m}$  ve -38  $\mu\text{m}$  elek aralıkları için dört grup örnekte üçer defa yapılan AlN analizi sonuçları için (SPSS programı yardımıyla Sig.=0,000), gruplar arasında anlamlı bir fark olduğu anlaşılmıştır.

1. Grup (- 200  $\mu\text{m}$  ile + 125  $\mu\text{m}$ ) ile 4.Grup (-38  $\mu\text{m}$ ) FARKLI

2.Grup (-125  $\mu\text{m}$  ile + 75  $\mu\text{m}$ ) ile 3.Grup (-75  $\mu\text{m}$  ile + 38  $\mu\text{m}$ ) FARKLI

3.Grup (-75  $\mu\text{m}$  ile + 38  $\mu\text{m}$ ) ile 4.Grup (-38  $\mu\text{m}$ ) FARKLI, olmak üzere %95 G.S.'nde anlamlı biçimde farklı olduğu tespit edilmiştir.

Elek analizi sonucuna göre 1. 2. 3. ve 4. Grup olarak ayrılan alüminyum cüruflarında flotasyon reaktifi olarak kullanılan fenil ve dodesil fosfat toplayıcıları için, atıktan AlN geri kazanımı sağlanamamıştır. Bunun sebebi olarak alüminyum atıklarının karmaşık doğası ve reaktiflerin AlN'ye bağlanmasını engelleyici safsızlıkların olduğu düşünülmüştür.



## KAYNAKLAR

1. Shen, L. (2016). Aluminum nitride shaping by non-aqueous gelcasting of low-viscosity and high solid-loading slurry. *Ceramics International*, 42(4): 5569-5574.
2. Ganesh, I. (2018). A non-aqueous processing route for phosphate-protection of AlN powder against hydrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(11): 2281-2288.
3. Kocjan, A. (2011). The course of the hydrolysis and the reaction kinetics of AlN powder in diluted aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(5): 815-823.
4. Kumar, R.S. (2011). Hydrolysis control of alumina and AlN mixture for aqueous colloidal processing of aluminum oxynitride. *Ceramics International*, 37(7): 2583-2590.
5. Kim, H.T. (2018). Ch. 16 - *High Thermal Conductivity Ceramics and Their Composites for Thermal Management of Integrated Electronic Packaging*. Heat Transfer - Models, Methods and Applications, 334-359
6. Chen, Y. (2019). Adsorption and Reaction of Water on the AlN(0001) Surface from First Principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(9): 5460-5468.
7. Jian, G. (2012). Process dependant setting behavior of aqueous gelcast AlN slurries. *Ceramics International*, 38(4): 2905-2911.
8. Oliveira, M. (2003). Controlling hydrolysis and dispersion of AlN powders in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261(2): 456-463.
9. Alikhanian, A.S. (2014). Decomposition of aluminum oxynitride compounds in an air-vapor medium at 950°C. *Inorganic Materials*, 50(8): 786-792.
10. Alibrahim, M. and H. Shlewit (2007). Solvent extraction of uranium (VI) by tributyl phosphate/dodecane from nitric acid medium. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 51(2): 57.
11. Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso (2006) Ch. 6 - *Activation Processes (Chemical)*, in *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd: Oxford, 322-365.
12. Sørensen, B. and G. Spazzafumo (2018). 4 - Fuel cell systems, in *Hydrogen and Fuel Cells (Third Edition)*, B. Sørensen and G. Spazzafumo, Editors. Academic Press, 221-272.
13. Pavlov, D. (2017). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Electrolyte-An Active Material. *Lead-Acid Cell*, 17(2): 133-167.
14. Fink, J.K. (2017). Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. *A Concise Guide to Industrial Polymers*, 15(1): 223-235
15. Da Rosa, A.V. (2013). *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, 12(03): 14-34.

16. Epp, J. (2016). *X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization*, 81-124.
17. McMullan, D. (2006). Scanning electron microscopy 1928-1965. *Scanning*, 17(3): 175-185.
18. Yuan, Y. and T.R. Lee (2013). Contact Angle and Wetting Properties. *Surface Science Techniques*, 51(1): 3-34.
19. Hameed, N. (2007). Morphology and contact angle studies of poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin blends and their glass fibre reinforced composites. *Express Polymer Letters*, 1(6): 345-355.
20. Alexander, M.R. and P. Williams (2017). Water contact angle is not a good predictor of biological responses to materials. *Biointerphases*, 12(2): 02C201.
21. Caballero, M. (1990). Analytical applications of some flotation techniques—a review. *Talanta*, 37(3): 275-300.
22. Bulatovic, S.M. (1991). Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice (1st Edition). *Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals. Vol. 2.* , Amsterdam: Elsevier.
23. Oacute, D. (2008). Quantitative Analysis of Aluminum Dross by the Rietveld Method *Materials Transactions*, 49(4): 728-732.
24. Galindo, R. (2015). Characterization of Solid Wastes from Aluminum Tertiary Sector: The Current State of Spanish Industry. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 03(02): 55-64.
25. Fukumoto, Hookabe S. T., and Tsubakino H. (2000). Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions. *Journal of Materials Science*, 35(11): 2743-2748.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KAYA, Ceren  
 Uyruğu : T.C.  
 Doğum tarihi ve yeri : 31.07.1992, Ankara  
 Medeni hali : Bekar  
 Telefon : (0531) 362 65 90  
 e-mail : kayaceren92@gmail.com



### Eğitim

| Derece        | Eğitim Birimi                  | Mezuniyet Tarihi |
|---------------|--------------------------------|------------------|
| Yüksek lisans | Gazi Üniversitesi              | Devam Ediyor     |
| Lisans        | Gazi Üniversitesi              | 2016             |
| Lise          | Mehmet Rüştü Uzel Kimya A.T.L. | 2010             |

### İş Deneyimi

| Yıl         | Yer                | Görev               |
|-------------|--------------------|---------------------|
| 2018- Halen | Noktatek Koleji    | Kimya Öğretmeni     |
| 2016-2017   | Fidan Etüt Merkezi | İngilizce Öğretmeni |
| 2017-2018   | Çözüm Temel Lisesi | Kimya Öğretmeni     |

### Yabancı Dil

İngilizce

### Yayınlar

Kaya, C., Çelikkan, H. (2018, 19-23 Eylül) *Alüminyum Nitrür Hidrolizini Engelleyici Olarak Alkil ve Aril Fosfat Esterlerinin kullanılması*, 9. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Konya, Türkiye.

### Hobiler

Kitap okuma, yürüyüş



*GAZİ GELECEKTİR..*