

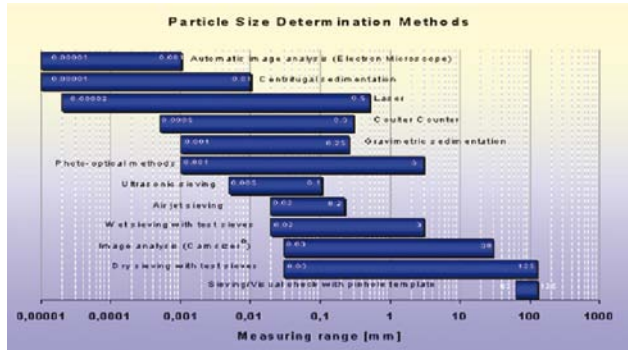


Eda Malgır

Ar-Ge Sorumlusu / Kimya Mühendisi  
Niğtaş Mikronize Kalsit Tic. ve San. Ltd. Şti.

## Lazer Kırınım Yöntemiyle Tane Büyüklüğü Dağılımının Hesaplanmasında Fraunhofer ve Mie Kuramı

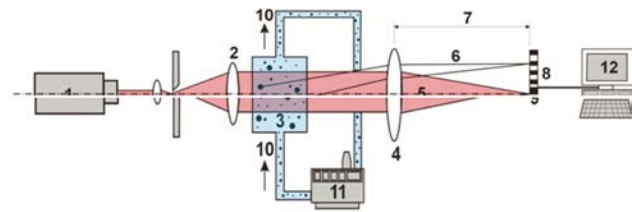
Tane büyüklüğü ölçümü, seramik, kum, kil, çimento, aşındırma, toz metalürjisi, gıda, farmakoloji, kozmetik, boya, sedimantoloji ve zemin mekaniği gibi birçok mühendislik ve endüstri alanında sıklıkla gerek duyulan ölçümlerden birisidir. Tane büyüklüğünü belirlemek için çok farklı yöntemler bulunmaktadır. Tane büyüklüğü ölçümünde hidrometre ve pipet gibi klasik sedimantasyon yöntemlerinin yanı sıra fotosedimantasyon, santrifüjlü sedimantasyon, X-Ray sedimantasyonu, elektro direnç bölge yöntemi ve fotometrik teknikler gibi birçok yöntem de uygulanmaktadır. Belirli bir yöntemin tercih edilmesi öncelikle örneğin incelik derecesine ve dağılım durumu bağlıdır. Aşağıdaki grafik tane büyüklüklerine göre hangi analiz yönteminin kullanılması gerektiğini özetlemektedir.



Şekil 1: Partikül Büyüklüğü Belirleme Yöntemleri

Yukarıdaki tane boyut belirleme yöntemlerinin kendi içindeki bazı sınırlamalarından dolayı yeni yöntem arayışları geçmişten günümüze değin sürmektedir. Son yıllarda geliştirilen tane büyüklüğü (0,5mm ile 0,00002mm arası) ölçüm yöntemlerinin içerisinde en yaygınlık kazananı lazer kırınım yöntemidir.

Lazer kırınım yönteminin temeli, tanelerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Lazer kırınım yönteminde, tanelerin üzerine lazer ışınları gönderilmekte ve tanelere çarparak kırılan ve ileri yönde yansıyan ışınlar bir mercekten geçtikten sonra dedektörün üzerine düşmektedir (Şekil 2). Dedektörün üzerine düşen ışınlar bir dönüştürücü vasıtasıyla sayısallaştırılarak bilgisayar aracılığıyla tane büyüklüğü ve yüzdesi hesaplanmaktadır.



Şekil 2: Lazer kırınım cihazının genel kurulumu (1.Lazer kaynağı 2.Işın genişletici 3. Ölçüm hücresi 4.Fourier merceği 5.Herhangi bir taneye çarpmayan ışın demeti 6.Aynı büyüklükteki tanelere çarparak kırılan ışınlar 7.Merceğin odak uzaklığı 8.Çok elemanlı dedektör 9.Merkezi Dedektör 10. Süspansiyon akış yönü 11.Örnek hazırlama ünitesi 12. Bilgisayar)

Lazer kırınım yönteminin hidrometre ve pipet gibi klasik yöntemlere kıyasla birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar;

a) Lazer kırınım analizi için 0,1 – 0,5 g arasında değişen çok az bir örnek yeterli olurken, hidrometre ve pipet yöntemlerinde ise yaklaşık 20-30 g örnek kullanılmaktadır.

b) Lazer kırınım yönteminde tane büyüklüğü dağılımı

tanelerin hacmini esas alarak hesaplamasıdır. Bu özelliği, tanelerin ağırlığını esas alan elek analizi, hidrometre ve pipet yöntemlerinden farklılık gösteren en önemlisidir.

c) Lazer kırınım yöntemiyle 0,5 mm ile 0,00002 mm aralığındaki taneler ölçülebilirken, hidrometre ve pipet gibi çökeltme analizlerinde ise, 1  $\mu\text{m}$ 'ye kadar olan taneler ölçülebilmektedir. Yalnız kolloidler olarak adlandırılan 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük taneler süspansiyon içerisinde askıda kalıp çökmediklerinden ölçülememektedir.

d) Lazer kırınım cihazı bilgisayarla kontrol edilen bir cihaz olduğundan, deney sonuçlarını bilgisayar ortamında saklamak ve depolamak mümkündür.

e) Lazer kırınım yöntemi hem hızlı, hem de çok az örnek gerektirdiğinden, istenildiği takdirde aynı örneğin analizini birkaç dakika içinde tekrarlamak mümkündür.

f) Hidrometre ve pipet yöntemlerinin süresi örnek hazırlanmasıyla birlikte 3 gün sürerken, lazer kırınım yöntemi son derece hızlı olup, bu yöntemle bir örneğin analizi yaklaşık 10-15 dakikada tamamlanmaktadır.

Bütün bu avantajlarının yanı sıra, lazer kırınım yönteminin tek dezavantajı cihazının son derece pahalı olmasıdır. Lazer kırınımı tane büyüklüğü ölçüm yöntemlerinin içerisinde en popüler olanıdır ve bu yöntemin uygulanmasında Mie ve Fraunhofer kırınım teorileri olmak üzere iki farklı optik kuram kullanılmaktadır. Bu iki teori tane büyüklüğüne göre ölçüm uygunlukları açısından kendi aralarında oldukça önemli farklılık göstermektedir. Lazer kırınım yöntemiyle tane büyüklüğü ölçülen numunelerin hangi teoriye ve bu teorilerin birbirlerine göre farklılıkları dikkate alınmaksızın değerlendirmeye tâbi tutulması tane dağılımının yanlış değerlendirilmesi sonucunu doğurmaktadır. Bu çalışma ile 1 mm ile 0,00001 mm tane büyüklüğü arasındaki ürün üretmekte olan firmalar ile bunların kullanıcılarının tane boyutuna uygun kuram ile analizinin yapılması konusunda bilinçlendirilmesi amaçlanmıştır.

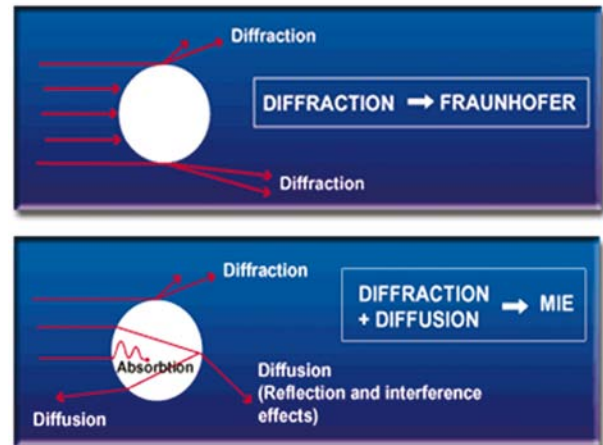
Tarihte Fraunhofer yaklaşımı partikül boyutu ölçümü için kullanılan ilk optik model için temel olmuştur. Fraunhofer kuramı, optikte, paralel bir ışık demetinin, küçük boyutlu bir delikten geçtikten sonra sonsuz uzaklıkta oluşturduğu kırınım olayıdır. Fraunhofer kuramında, bütün tanelerin, ışınların dalga boyundan çok daha büyük olduğu kabul edilmektedir. Fraunhofer kuramının bazı eksikliklerinden dolayı yeni yöntem arayışları içerisinde girilmiş ve bazı geliştirmeler sonucunda Mie kuramı oluşturulmuştur. Mie kuramında ise, bütün tanelerin şeffaf ve küre şeklinde olduğu ve tanelerle içinde buldukları ortamın (genellikle su) saptırma indisleri arasındaki farkın küçük olduğu kabul edilmektedir. Aşağıda Mie ve Fraunhofer kuramlarının karşılaştırması yapılmaktadır.

### Fraunhofer ve Mie Kuramının Karşılaştırması

Fraunhofer kuramında, bütün tanelerin, ışınların dalga boyundan çok daha büyük olduğu ( $d \gg \lambda$ ) ve ışık geçirmez iki boyutlu dairesel halka şeklinde oldukları kabul edilmektedir. Fraunhofer kuramı malzemenin optik özellikleri hakkında herhangi bir bilgi gerektirmez. Mie kuramında ise, bütün tanelerin şeffaf ve küre şeklinde olduğu ve tanelerle içinde buldukları ortamın (genellikle su) saptırma indisleri arasındaki farkın küçük olduğu kabul edilmektedir. Yani Mie kuramına göre ölçülen parçacıklar küreseldir, partiküller homojendir ve parçacık ile ortamın optik özellikleri bilinmelidir. Çapı 50 mikron altındaki partiküller için bu kuram oldukça önemlidir. Fraunhofer teorisi Mie teorisine benzer varsayımlara dayanırken bu varsayımların yanı sıra, ölçümü yapılan parçacıklar opak diskler halindedir, ışık yalnız dar bir açı ile serpilir, parçacık ve çevreleyen ortam arasındaki kırılma indisleri farkı sonsuzdur ve her boyuttaki partiküllerin ışık dağılımı için aynı verimi gösterir şeklinde kabuller yapar.

ISO 13320'de Fraunhofer kuramının, tane çapı lazer ışınlarının dalga boyunun en az 40 katı kadar olan ve ışın geçirmez (mat) taneler için geçerli olduğu belirtilmiş ve Fraunhofer yaklaşımının yeterli olmadığı birçok durumda Mie kuramının daha kesin sonuçlar vereceği ifade edilmiştir. Mie dağılımı teorisi daha kapsamlıdır ve küresel partiküller tarafından ışığın dağılımı için daha titiz, kapsamlı, matematiksel çözümler sunar. Bu durum olay ışınının dalga boyunun parçacık boyutuna eşit veya daha küçük olduğu durumda geçerlidir. 50 mikron ve daha küçük partiküller için Mie teorisi daha iyi bir çözüm sunmaktadır.

Fraunhofer teorisi büyük parçacıkların dalga boyuyla karşılaştırıldığında geçerlidir. Küçük partiküller için Mie teoreminin kullanımı daha uygundur. Şekil 3'te görüldüğü gibi Fraunhofer kuramında taneciğin etrafında sadece kırınım olayı gerçekleşirken Mie kuramında tanecik çevresinde ve içerisinde hem kırınım hem de difüzyon olayı gerçekleşir. Mie teoremini kullanmak için, örneğin içinde bulunduğu ortamın kırılma indisinin bilinmesi gerekir.



Şekil 3: Mie ve Fraunhofer Kuramına Göre Difüzyon ve Kırınım Olayı

Mie teorisi parçacıkları küresel olarak varsayar. Bu teori doğru partikül büyüklüğü ve büyüklük dağılımını belirlemek için sanal ve reel bileşenlerinin kesin olarak bilinmesi gerektiğini gösterir. Kırılma indisinin reel bileşenlerinin değeri görece kolaylıkla bulunabilir. Ama sanal bileşenlerin değerinin belirlenmesi çok daha zor olabilir. Bölge olarak 1 mikrometrenin altında, saçılma ve dağılıma genellikle zayıf ama adsorpsiyon (kırılma indisinin sanal bileşeni) güçlü ve hâkimdir. Bu iki kuram arasındaki farklardan birisi de, Mie kuramında, ölçülecek malzemenin ve ölçüm sırasında içinde bulunduğu ortamın saptırma indislerinin ve ışın emme katsayılarının bilinmesi gerekirken, Fraunhofer kuramında bunlara gerek duyulmamasıdır. Bazı araştırmacılar, saptırma indisi ve ışın emme katsayısı (optik parametreleri) bilinmeyen malzemeler için Fraunhofer kuramının daha avantajlı olduğunu belirtmiş ve tane büyüklüğü kaba olan öğütülmüş malzemeler için tane büyüklüğü dağılımının belirlenmesinde Fraunhofer kuramının daha uygun olduğunu öne sürmüşlerdir.

Mie ve Fraunhofer kuramının tane boyutuna göre uygunluğu için bir takım çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasından kaolinit ile yapılan çalışmada lazer difraksiyon tarafından belirlenen partikül boyutlarının, baskın parçacık boyutunun yaklaşık 5 mikron altında olduğu durumlarda Mie teorisi kullanılarak hesaplanmasının gereği bulunmuştur. Yapılan diğer bir çalışma ile ölçülecek tanelerin çapı, lazer ışınlarının dalga boyuna yakın veya daha küçük olduğunda Mie kuramının tercih edilmesinin daha uygun olduğunu ifade edilmiştir. Bununla birlikte, Buurman, Bavyel, Jones ve DeBoer ise, Fraunhofer kuramıyla tane boyut yüzdesinin doğru belirlenmesinin mümkün olmadığını öne sürmüşlerdir.

Endüstriyel mineral üretimi sektöründe mikronize kalsit üretimi yapmakta olan Niğtaş ve Mikrokal firmalarında gerek üretim sırasında ve gerekse kalite kontrol aşamasında tane çapı dağılım analizleri düzenli olarak yapılmaktadır. Bu analizler Malvern Mastersizer 2000 cihazında lazer kırınım yöntemi ile yapılmaktadır. Bu cihazda analizler hem Mie ve hem de Fraunhofer kuramlarına göre yapılabilmektedir. Şirketlerimizde ise Mie kuramı kullanılmaktadır. Sektörümüzde faaliyet gösteren çeşitli firmalarda ve ürünlerimizi kullanan bazı müşterilerde benzeri cihazlarla analizler yapıldığını biliyoruz. Yaygın olarak karşılaştığımız durum gerek üreticilerin ve gerekse müşterilerin büyük bir kısmının bu analizin teorisinden ve burada anlatılmaya çalışılan kuramlardan habersiz olduklarıdır. Bu makale ile ilgili tarafların aydınlatılması ve karşılaştırmalı analiz yöntemi ile her iki kuramın sonuçlarının kıyaslanması amaçlanmıştır.

Niğtaş Ar-Ge birimi olarak yürüttüğümüz çalışmada çeşitli incelik değerlerine sahip mikronize kalsit numuneleri aynı cihazda Mie ve Fraunhofer kuramlarına göre analiz

edilerek d(10), d(50), d(90) ve d(97) değerleri ölçülmüştür. Sonuçlar aşağıdaki tablolarda ve grafiklerde gösterilmektedir.

Mie Kuramına Göre Tane Boyut Değerleri ( $\mu\text{m}$ )							
	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6	Örnek 7
d (0,10)	0,8	0,88	0,8	0,81	1,06	1,39	1,76
d (0,50)	2,7	3,28	3,26	3,38	6,94	11,22	17,97
d (0,90)	6,9	8,96	9,23	9,21	17,98	27,53	51,85
d (0,97)	9,38	12,11	12,69	12,58	24,51	37,18	71,84
%100	17,378	22,909	26,303	26,56	45,7	69,18	120,22

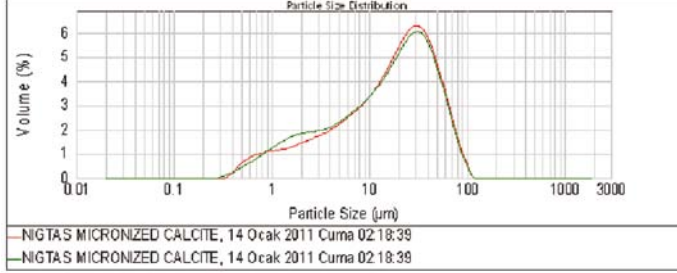
Tablo 1: Örneklerin Mie kuramına Göre Tane Boyut Analizi Sonuçları

Fraunhofer Kuramına Göre Tane Boyut Değerleri ( $\mu\text{m}$ )							
	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4	Örnek 5	Örnek 6	Örnek 7
d (0,10)	0,81	0,86	0,84	0,85	1,05	1,25	1,65
d (0,50)	2,37	2,72	2,9	2,97	5,95	9,66	16,92
d (0,90)	7,14	9,12	9,77	9,73	18,1	27,66	51,72
d (0,97)	10,13	12,9	13,94	13,8	25,25	38,25	73,4
%100	19,953	26,303	26,303	26,303	45,709	69,183	630,95

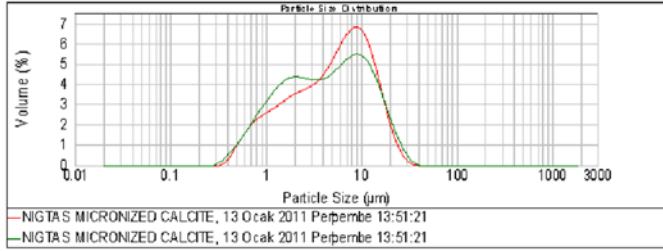
Tablo 2: Aynı Örneklerin Fraunhofer Kuramına Göre Tane Boyut Analizi Sonuçları

Tablolar ve bunların grafik gösterimleri incelendiğinde Mie ve Fraunhofer kuramlarına göre yapılan ölçüm sonuçlarının daha ince partiküllerde oldukça farklı sonuçlar verdiği ve ölçüm yapılacak numune irileştikçe her iki kuramın sonuçlarının birbirine çok yaklaştığı gözlenmektedir.

Literatür araştırması da bu sonuçları doğrulamakta ve bu değerlendirmeye ilaveten ortalama büyüklüğü 50 mikronun altında olan toz örneklerinin tane çapı dağılım analizinde Mie kuramının Fraunhofer'e göre daha doğru sonuçlar verdiğini de ortaya koymaktadır.



Grafik 1. Kaba numune örnek 7 için Mie (yeşil çizgi) ve Fraunhofer (kırmızı çizgi) optik modelinin karşılaştırması



Grafik 2. İnce örnek olan örnek 4 için Mie (yeşil çizgi) ve Fraunhofer (kırmızı çizgi) optik modelinin karşılaştırması

### Sonuç

Öğütülmüş malzemelerin tane boyut dağılımı ölçümü için kullanılan lazer kırınım yöntemi diğer yöntemlerle karşılaştırılmış ve bu yöntemde kullanılmakta olan Mie ve Fraunhofer kuramlarının temel farklılıkları açıklanmıştır. Ayrıca aynı mikronize kalsit örnekleri lazer kırınım yöntemiyle ve her iki kuram da kullanılarak analiz edilmiş ve sonuçları irdelenmiştir. Bu iki kuramın ince partiküllerde farklı sonuçlar verdiği kaba partiküllerde ise sonuçların hemen hemen örtüştüğü gözlenmiştir. Literatür ortalama tane çapı 50 mikronun altında olan numunelerde Mie kuramının daha doğru sonuçlar verdiğini bildirmektedir. Çok ince öğütülmüş malzemelerin gerek üretiminde ve gerekse kullanılması sırasında lazer kırınımı ile analiz yapmakta olan yetkililerin bu farklılığı göz önünde bulundurmaları gerekmektedir.

### Kaynaklar

1. Mustafa Özer ve Mehmet Orhan 'Lazer kırınım yöntemiyle zeminlerin tane büyüklüğü dağılımının belirlenmesi: genel ilkeler ve örnek hazırlama yöntemi' Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 22, No 2, 217-226, 2007
2. Mustafa Özer, Nihat S. Işık ve Mehmet Orhan 'Lazer kırınım ve hidrometre yöntemleriyle belirlenen kil yüzdelerinin istatistiksel yöntemlerle karşılaştırılması' Gazi Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Yapı Eğitimi Bölümü, 5. Uluslar arası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), 13-15 Mayıs 2009, Karabük, Türkiye
3. Gerben B. J. De Boer, Cornelis de Weerd, Dirk Thoenes, Hendrik W. J. Goosesns ' Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering'
4. Mustafa Özer, Mehmet Orhan ' Tane şeklinin hidrometre deney sonuçları üzerindeki etkisi ' Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yapı Eğitimi Bölümü 06500, Beşevler/Ankara
5. Retsch Laboratory Equipment - Particle size determination methods.
6. Determination of aspect ratio of anisometric talc particles from particle size analysis