

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARK OLUŞTURMA YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM NANO
PARTİKÜLLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

BAŞAR YANIK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
METALÜRJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. DENİZ UZUNSOY**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARK OLUŞTURMA YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM NANO
PARTİKÜLLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Başar YANIK tarafından hazırlanan tez çalışması 27.10.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Deniz UZUNSOY
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Deniz UZUNSOY
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Özkan GÜLSOY
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 28-07-02-05 numaralı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı tarafından desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın danışmanlığını yapan; bu çalışmamda beni yönlendiren, yardımcı olan Doç. Dr. Deniz UZUNSOY'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımında Yıldız Teknik Üniversitesi MERKEZ LABORATUAR'ının tüm imkanlarını sunan ve desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Ahmet KOYUN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım, Yüksek Kimya Mühendisi Haluk AĞUSTOS'a teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Kimya Mühendisi Yeliz İPEK'e, Yüksek Kimyager Aysu KARAKAŞ'a, Yüksek Kimyager Duygu CEYLAN ERDOĞAN'a, Kimyager Çağdaş BÜYÜKPINAR yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmamda kullanılan cihazın yapımında tüm emeği geçen Alarge firması çalışanlarına en içten dileklerle teşekkürlerimi sunarım.

Tezin her aşamasında maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen aileme teşekkür eder, şükranlarımı sunarım.

Ağustos, 2011

Başar YANIK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2.....	4
2.1 Nanoteknoloji Tanımı	4
2.2 Nanoteknoloji Kullanım Alanları	5
2.3 Nanoteknolojinin Özellikleri	5
BÖLÜM 3	7
3.1 Nanopartiküllerin Tanımı	7
3.2 Nanopartiküllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	7
3.3 Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri	8
BÖLÜM 4.....	10
4.1 Metalik Nanopartiküllerin Tanımı	10
4.2 Metalik Nanopartiküllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları	10
4.3 Metalik Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri	10
4.3.1 Lazer ile Yüzeyden Ergitme	10
4.3.2 Tellerin Elektrik Patlaması ile Sentezleme	12
4.3.3 Elektrik Arkı Oluşturarak Sentezleme	14
BÖLÜM 5.....	16

5.1	Plazmanın Tanımı	17
5.2	Plazma Karışımını Meydana Getiren Elemanlar	17
5.3	Plazma Konumuna Geçiş.....	18
5.3.1	Elektrik Boşalma Mekanizması	18
5.3.2	Ark Boşaltımlarının Sınıflandırılması	24
5.3.3	Ark Boşaltımında Katot ve Anot Tabakaları	26
5.3.4	Ark Boşaltımında Katot Noktaları	30
5.4	Plazmanın Özellikleri	32
5.5	Plazma Prosesinde ve Plazma Kimyasında Uygulanan Ark Boşaltım Ayarları	34
BÖLÜM 6.....		40
6.1	Bir Sıvı İçerisinde Elektrik Boşaltımı ile Nano Partikül Sentezi	40
6.2	Sıvı Azot İçerisinde Ark Boşaltımı ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sentezi.....	45
6.3	Sıvı Azot İçerisinde Elektrik Arkı Oluşturarak Nano Partikül Sentezi	49
6.4	Ark Oluşturarak Al Nano Partikül Sentezinde Çarpışma Ortamı ve Akımın Etkisi.....	52
6.5	Plazma Arkı ile Al ₂ O ₃ Nano Akışkan Üretimi	61
BÖLÜM 7.....		70
7.1	Deneysel Düzenekler	70
7.1.1	Elektrik Ark Oluşturma Cihazı Tasarımı	70
7.1.2	Hassas terazi	71
7.1.3	Ultra Saf Su Cihazı	71
7.1.4	Ultrasonik homojenizatör	72
7.1.5	Santrifüj	72
7.1.6	Etüv	73
7.1.7	Zeta-Sizer.....	74
7.1.8	Termal Analiz Cihazı.....	74
7.1.9	Yüzey Alanı Analizleri (BET).....	75
7.1.10	XRD analizi	75
7.1.11	Taramalı ve Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM ve SEM).....	76
7.2	Elektrik Ark Oluşturma Tekniği Kullanarak Al Nanopartikül Sentezine İlişkin Ön Çalışmalar	77
7.3	Elektriksel Ölçümler	78
7.4	Sentezlenen Al Nanopartiküllerin Parçacık Boyut Analizi	79
7.5	Al Nanopartiküllerinin Soğutma sıvısından Ayrıştırılması ve Toz Haline Getirilmesi	81
7.6	Yüksek Saflıkta Al Nanopartikül Üretimi	84
7.7	Al Nanopartiküllerin Yapısal Karakterizasyonu.....	89
7.7.1	TEM-SEM Analizleri	89
7.7.2	XRD Analizleri	90
7.7.3	Termal Analizler	92
7.7.4	BET Analizi	93
BÖLÜM 8.....		94
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		94

KAYNAKLAR.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	99

SİMGE LİSTESİ

A	Amper
Atm	Atmosfer
°C	Santigrat derece
cm	Santimetre
cm ²	Santimetre kare
dk	Dakika
g	Gram
°K	Kelvin
M	Mol
m	Metre
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
msn	Milisaniye
nm	Nanometre
mV	Milivolt
Pa	Pascal
sn	Saniye
µm	Mikrometre
µsn	Mikrosaniye
Ω	Ohm (elektrik direnci birimi)
Torr	mmHg (milimetre civa)
W	Watt
V	Volt

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif akım
BET	Brunauer, Emmett, Teller (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı)
CNT	Karbon Nanotüp
DC	Doğru Akım
DLS	Dinamik Işık Saçılması
DNA	Deoksiribonükleik Asit
EG	Etilenglikol
EDX	X-ışını Spektroskopisi
LCD	Liquid Crystal Display (Sıvı kristal ekran)
PLC	Programlanabilir Mantıksal Denetleyici
PM	Powder Metallurgy (Toz metalurjisi)
MWNT	Çok Duvarlı Nanotüp
Nps	Nano Partiküller
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SWNT	Tek Duvarlı Nanotüp
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TG/DTA	Termo gravimetrik analiz/ Diferansiyel taramalı analiz
UV	Ultraviyole
XRD	X-Ray Difraktometre

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 a) Bir nanometrenin örneklerle kıyaslanması b) Nano teknoloji uygulama alanları [2],[3].....	4
Şekil 3. 1 Nanopartiküllere ait elektron mikroskobu görüntüleri (a) Altın nanoçubuklar (b)Altın çekirdeksilika kabuk nanopartiküller(c) İç boşluklu platin nanopartiküller [7].....	8
Şekil 3. 2 Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar [7]	9
Şekil 4. 1 Lazer ile yüzeyden ergitme sistemi [9].....	11
Şekil 4. 2 Ortam sıcaklığının ve lazer mesafesinin partikül çapına etkisi [9]	12
Şekil 4. 3 Sentezlemede kullanılan cihaz [12].....	13
Şekil 4. 4 Cihazın düzeneği [11].....	14
Şekil 4. 5 Düzeneğin şematik görünüşü.....	15
Şekil 5. 1 Maddenin hallerinde atomlar arası uzaklık [14].....	16
Şekil 5. 2 Farklı elektrik boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği [15]	19
Şekil 5. 3 Elektrik arkı mekanizmasının şematik gösterilişi [13]	21
Şekil 5. 4 200 A'lık bir akımda karbon elektrot arkındaki sıcaklık dağılımı [16].....	25
Şekil 5. 5 Ark boşaltımında katottan anoda doğru sıcaklık, gerilim ve elektrik alanı dağılımı [16].....	27
Şekil 5. 6 Ark boşaltımında katot tabakasındaki şarj yoğunluğu, elektrik akımı ve elektrik alanı dağılımı [16]	29
Şekil 5. 7 Ar içerisinde pozitif kolondaki sıcaklık dağılımı [16].....	31
Şekil 5. 8 Hava ortamında farklı basınçlarda pozitif kolondaki akım-voltaj karakteristiği [16]	32
Şekil 5. 9 Serbest atmosferde yanan (dengelenmemiş) azot plazmasında radyal yönde sıcaklık değişimi [13]	33
Şekil 5. 10 Manyetik Alan İçinde Hareketli Bir Elektrona Etkiyen Lorentz-Kuvveti [13]	34
Şekil 5. 11 Serbest yanma ark boşaltımlarının (a) yatay ve (b) dikey kurulumları [16]	35
Şekil 5. 12 Dengelenmiş tıkanık ark boşaltımı [16]	35
Şekil 5. 13 Duvar ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü [16].....	35
Şekil 5. 14 Duvar ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü (Parçalara ayrılmış anot) [16]	36
Şekil 5. 15 Transfer edilmiş ark boşaltımının şematik görünüşü [16].....	36
Şekil 5. 16 Terleme ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü [16]	36
Şekil 5. 17 Eş eksenli gaz akış ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü [16]	37
Şekil 5. 18 Gaz akışın boşaltım etrafında dönmesi ile dengelenmiş arklar [16]	38
Şekil 5. 19 Transfer edilmeyen ark boşaltımının şematik görünüşü [16]	39
Şekil 5. 20 Plazma meşalesinin şematik görünüşü [16].....	39

Şekil 5. 21 Manyetik dengelenmiş farklı ark kurulumları (a,b) [16]	39
Şekil 6. 1 Nano partikül sentezi için deneysel düzenek kurulum şeması 1)Deşarj jeneratörü, 2)Elektrot tutucular, 3)Elektrotlar, 4)Çalışma sıvısı, 5) ve 6) Soğutucu sıvısı giriş ve çıkışı, 7) ve 8) Direnç ve elektrik titreşimlerini kayıt eden aygıt [19].....	41
Şekil 6. 2 Bakır ve grafit elektrot kullanılarak sentezlenen örnekler, kıvılcım boşaltımı (a), ark boşaltımı (b) TEM görüntüleri. Tungsten ve grafit elektrot kullanılarak sentezlenen örnekler AC kıvılcım (c), ark boşaltımı (d) TEM görüntüleri [19]	43
Şekil 6. 3 Çinko elektrot kullanılarak sentezlenen örnekler, (a) ve (c) kıvılcım boşaltımı; (b) ve (d) ark boşaltımı TEM örnekleri [19]	44
Şekil 6. 4 a) Cihazın şematik çizimi, b) Katot üzerine yapışan zengin MWNTs' in şekli [20]	46
Şekil 6. 5 Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenmiş MWNTs (27,5 V)a) Düşük büyütmede SEM görüntüsü b) Yüksek büyütmede SEM görüntüsü c) MWNT TEM görüntüsü d) Halka şeklindeki karbon partiküllerinin TEM görüntüsü [20]	47
Şekil 6. 6 Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenmiş karbon katmanının Raman spektrumu [20]	48
Şekil 6. 7 Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile üretilmiş karbon tabakasının Auger elektron spektroskopisi (27,5 V) a) İlk üretilmiş Raman spektrumu b) Karbon tabakasının derin kesiti (kazıma oranı : 24 Å/dakika) [20].....	48
Şekil 6. 8 Cihazın kurulum şeması [8].....	49
Şekil 6. 9 Elde edilen TiN tozunun TEM görüntüsü [8].....	50
Şekil 6. 10 Elde edilen Ti tozunun TEM görüntüsü [8].....	51
Şekil 6. 11 Elde edilen Fe tozunun TEM görüntüsü [8]	51
Şekil 6. 12 Ark boşaltımı olmadan önce alüminyum elektrotlarının XRD örnekleri (a) ve SEM görüntüsü (b) [22]	54
Şekil 6. 13 Farklı ortamlarda ark boşaltımına maruz kalan Al elektrotların SEM görüntüleri: Etilen glikol (a), saf su (b), sıvı azot (c), gaz azot (d), ayçiçeği yağı (e) ve musluk suyu (f) [22]	55
Şekil 6. 14 Farklı ortamlarda ark boşaltımına maruz kalan Al elektrotların XRD örneklerinin karşılaştırılması [22].....	56
Şekil 6. 15 Al Nps' i etilen glikol ile kaplanmasının şematik görünüşü [22].....	58
Şekil 6. 16 % 0,5 nişasta içeren saf su içerisinde 50 A/cm ² akımla üretilmiş Al Nps' in (a) XRD örnekleri ve (b) SEM görüntüleri [22]	58
Şekil 6. 17 50, 100, 150 A/cm ² akımlarda etilen glikol içerisinde elde edilmiş Al Nps' inin XRD örnekleri (a) ve SEM görüntüleri (b) [22].....	59
Şekil 6. 18 Etilen glikol içerisinde üretilmiş Al Nps' inin TGA-DTA grafikleri; 25-800 °C aralığında (10 °C /dakika hızla) (a) hava (oksitlenme), (b) Ar (inert) [22]	60
Şekil 6. 19 Düzenegın şematik görüntüsü [21].....	61
Şekil 6. 20 Planlanan sistem ile hazırlanan Al ₂ O ₃ XRD örneği [21].....	63
Şekil 6. 21 (a) 50 A ve (b) 75 A akımda üretilmiş Al ₂ O ₃ partiküllerinin FE-SEM görüntüsü [21].....	63
Şekil 6. 22 35 A akımda üretilmiş Al ₂ O ₃ partiküllerinin TEM görüntüsü [21].....	64
Şekil 6. 23 Ortalama partikül boyutu ve akım arasındaki ilişki (Al ₂ O ₃) [21].....	65
Şekil 6. 24 Farklı pH değerlerinde zeta potansiyeli [21]	65
Şekil 6. 25 Al ₂ O ₃ nano akışkanın UV-Vis absorpsiyon spektrumu [21]	67

Şekil 6. 26 Farklı partikül boyutunda yanma sonuçları [21]	67
Şekil 6. 27 Farklı konsantrasyonlarda Al_2O_3 nano akışkanı için yanma sonuçları [21].	68
Şekil 6. 28 Yakıt ısı enerjisi ve ağırlık konsantrasyonu arasındaki ilişki [21]	68
Şekil 7. 1 (a) Sentezlemede kullanılan cihaz (b) Cihazın ana gövdesi	71
Şekil 7. 2 (a) Hassas terazi (b) Ultra saf su cihazı	72
Şekil 7. 3 Ultrasonik homojenizatör	72
Şekil 7. 4 Santrifüj	73
Şekil 7. 5 Etüv.....	73
Şekil 7. 6 Zeta-Sizer.....	74
Şekil 7. 7 Perkin Elmer 6300 termal analiz cihazı.....	75
Şekil 7. 8 Quadrasorb SI yüzey alanı ölçüm cihazı	75
Şekil 7. 9 Deneylerde kullanılan X ışınları difraktometreleri.....	76
Şekil 7. 10 (a) JEOL 2100 Geçirmeli elektron mikroskobu (b) JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu	76
Şekil 7. 11 Sentezlenen Al nano partiküller (a) Saf su içerisinde (b) Etilenglikol içerisinde (c) Yağ içerisinde	78
Şekil 7. 12 65-80 A aralığında etilenglikolde yapılan çalışmada bir arka ait Akım (A)- Zaman (sn) grafiği	79
Şekil 7. 13 65-80 A aralığında saf suda yapılan çalışmada bir arka ait Akım (A)-Zaman (sn) grafiği.....	79
Şekil 7. 14 Saf su ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği	80
Şekil 7. 15 Etilenglikol ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği	81
Şekil 7. 16 Saklama kabı.....	82
Şekil 7. 17 Yüksek akımlarda çapak şeklinde malzeme aşınımı	83
Şekil 7. 18 Saf su ortamında, yüksek saflıkta Al elektrotla yapılan 40 arklı çalışmanın Akım-Zaman grafiği	85
Şekil 7. 19 Saf su ortamında akım süresi 0,3 sn olan bir arka ait akım-zaman grafiği...	85
Şekil 7. 20 Saf su ortamında akım süresi 0,8 sn olan bir arka ait akım-zaman grafiği...	86
Şekil 7. 21 Etilenglikol ortamında, yüksek saflıkta Al elektrotla yapılan 40 arklı çalışmanın Akım-Zaman grafiği	86
Şekil 7. 22 Saf su ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği	87
Şekil 7. 23 Etilenglikol ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği.....	88
Şekil 7. 24 Saf Su ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin TEM görüntüleri	89
Şekil 7. 25 Etilenglikol ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin TEM görüntüleri	90
Şekil 7. 26 Saf su (a) ve Etilenglikol (b) ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin SEM görüntüleri	90
Şekil 7. 27 Etilenglikol ve saf su ortamında sentezlenen Al tozlarının XRD paternleri	91
Şekil 7. 28 Al referans paterni	91
Şekil 7. 29 Al_2O_3 referans paterni.....	92
Şekil 7. 30 Saf su ortamında, 65-80 A aralığında elde edilen tozlara ait TG/DTA eğrisi	93

Şekil 7. 31 Etilenglikol ortamında, 65-80 A aralığında elde edilen tozlara ait TG/DTA eğrisi.....	93
Şekil 7. 32 Saf su ortamında sentezlenen numuneye ait BET analizi.....	94

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5. 1 Bazı elementlere ait disosyasyon ve iyonizasyon enerjileri [13]	23
Çizelge 5. 2 Termal ve yarı-termal ark boşaltım parametreleri [16]	26
Çizelge 5. 3 Ark boşaltımında katot noktalarının tipik karakteristikleri [16].....	30
Çizelge 6. 1 Nano partikül sentezinde koşullar ve verimlilik [19]	42
Çizelge 6. 2 Farklı ortamlarda 50A/cm ² akımla üretilen Al Nps' inin, başlangıç Al elektrotları ile karşılaştırılması için yapılmış EDX element analizi [22] ..	55
Çizelge 7. 1 Al elektrodun atomik absorpsiyon cihazındaki analiz ölçümleri	78
Çizelge 7. 2 Saf su ortamında 65-80 A akımda sentezlenen Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı	80
Çizelge 7. 3 Etilenglikol ortamında 65-80 A akımda sentezlenen Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı	81
Çizelge 7. 4 Farklı ortam ve akımlarda sentezlenen Al nanopartikül üretim miktarı, partikül boyutu ve üretim verimi	83
Çizelge 7. 5 Saf su ortamında 65-80 A akımda sentezlenen yüksek saflıkta Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı	87
Çizelge 7. 6 Etilenglikol ortamında 65-80 A akımda sentezlenen yüksek saflıkta Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı	88

ÖZET

ARK OLUŞTURMA YÖNTEMİYLE ALÜMİNYUM NANO PARTİKÜLLERİN SENTEZLENMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Başar YANIK

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Deniz UZUNSOY

Metalik tozların 1 μm ' den daha küçük olanları genel olarak iletişim, uzay araştırmaları, otomotiv, elektrik-elektronik, biyoloji, genetik mühendisliği ve savunma endüstrisinde kullanılmaktadır. Tozların partikül boyutu küçüldükçe, elde edilen malzemelerinin dayanımı, sertliği ve aktif yüzey alanı artmaktadır. Bu yüzden, yüksek teknoloji malzemeleri içerisinde en çok ilgi gören grup nano boyuttaki metalik tozlardır. Son yıllarda, mikron altı tozları üretmek için tellerin patlaması, plazma ve sıvı kimyasallar yöntemleri gibi birçok yeni teknoloji geliştirilmiştir. Buna rağmen bu prosesler karışık ve maliyet dezavantajları nedeniyle yüksek oranda nanopartikül üretiminde kullanılmamaktadır.

Şu anda; alüminyum tozlar metalurji, kimya, boya ve pigment endüstrisinde kullanılmaktadır. Ancak ultra ince alüminyum tozların; uzay bilimi, patlayıcılar, termal spreylere, toz metalurjisi gibi uzman kullanım alanları vardır. Toz metalurjisi ile üretilen ürünlerde (hafif yapılı parçalar, içten yanmalı motorlar) alüminyum alaşımlarının kullanımında bir artış vardır. Otomotiv endüstrisinde araçların ağırlıklarını azaltmak için kullanılmaktadır. Toz metalurjisi ile elde edilen Al esaslı parçaların mekanik performansını arttırmak için nanoyapıya sahip olması gerekmektedir. Ancak; bu nanoyapıyı, geleneksel gaz atomizasyonu yöntemiyle elde etmek (ortalama boyutu 1 μm) zordur. Son zamanlarda, nano alüminyum tozların üretimi ile ilgili geliştirilmekte olan birçok proses bulunmaktadır.

Bu çalışmada, metal üzerinde plazma fazı üreten elektrik ark methodu geliştirilmiştir. Bu ark prosesi, ortalama sabit bir akım ve elektrotlar arasındaki mesafeyi otomatik ayarlayan bir kontrol sistemi ile gerçekleşmektedir. Partiküller ark plazması sonucu yer çekimi kuvveti ile soğutma sıvısı içerisinde toplanmaktadır. Elektrik ark deşarjı tekniğiyile farklı ortam (saf su, etilenglikol) ve akımlarda (40-100 A) ortalama partikül boyut aralığ 51-155 nm olan alüminyum nano tozlar sentezlenmiştir. Sentezlenen partiküller, malzeme özellikleri ve üretim parametreleri arasındaki ilişkiyi anlamak için TEM, SEM, XRD, TG/DTA, BET ve Zeta-sizer’ da karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoteknoloji, Metalik Nano Partikül retimi, Al Nano Partikül retimi, Plazma, Karakterizasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALUMINUM NANOPARTICLES BY ELECTRIC ARC DISCHARGE

Başar YANIK

Department of Material Science and Engineering

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Deniz UZUNSOY

Metallic powders with sizes smaller than 1 μm have been used commonly in communication, aerospace, automotive, electric–electronic, biology, genetical engineering and defence industry. The materials which obtained from smaller particle size, has perfect active surface area, strength and hardness properties. Therefore; nano sized metallic powders are the most popular group of materials among high technology materials. Over the last years, a variety of new technologies have been developed to produce sub-micron powders such as wire explosion, plasma and wet chemicals. However, each of these processes have complexity and cost disadvantages, they were not used for large scale production of nanoparticles.

Currently, aluminium powders are used in the metallurgical, chemical and paint & pigment industries . However, ultrafine aluminium (e.g. average size < 40 μm) powders have specialist uses in rocketry, explosives, thermal spray, powder metallurgy. etc. There is an increasing usage of powder metallurgy (PM) products based on aluminium alloys in lightweight structural parts and internal combustion engine components. They are driven by the need of automotive industries to reduce the weight of the vehicles. In order to increase the mechanical performance of Aluminium based PM parts, it is necessary to achieve a nanostructured microstructure. However, this is difficult to achieve using conventional gas atomization method (e.g. average sizes above 1 μm). Recently, there have been several emerging processes that can produce nanosized aluminium powders.

In this work, a process which generates a plasma phase on metal was developed by electric arc method. The arc process was carried out at constant current and electrode gap which was adjusted by automatic control system. Particles formed after arc-plasma was stored in cooling liquid with the effect of gravitational force. Using electric arc discharge technique, aluminum nano powders whose average particle size ranges from 51 nm to 155 nm were synthesized using different processing parameters such as currents and diverse media (distilled water, ethylene glycol). The synthesized particles were characterized by several techniques like TEM, SEM, XRD, TG/DTA, BET and Nano ZS in order to develop deep understanding for correlation between material properties and fabrication parameters.

Keywords: Nanotechnology, Production of Metallic Nano-Particle, Production of Al Nano-Particle, Plasma, Characterization

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol edebilme ve yönlendirme bilimidir. Nanoteknoloji; nano ölçekli yapıların analizi, imalatı ve geliştirilmesini amaçlamaktadır. Bir nanometre; 10^{-9} m' ye karşılık gelmektedir.

Boyutları 100 nm' nin altında olan tozlar, nanopartiküller olarak tanımlanmaktadır. Nanopartiküller; nanoboyutlu malzemelerin, dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır. Nanopartiküllerin sentezi sergiledikleri olağandışı özellikler sebebiyle; yüksek aktiviteli katalizörlerin, optik uygulamaların, süper iletkenlerin, aşınmaya karşı katkı malzemelerinin, yüzey aktif maddelerin, ve özel teşhis aletlerinin hazırlanmasının yolunu açmaktadır.

Boyutları 100 nm' nin altında olan metalik tozlar, metalik nanopartikül olarak tanımlanmaktadır. Metalik nanopartiküller, boyutları küçük olduğu için yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu özellik tozların; geliştirilmiş kimyasal reaksiyona, daha hızlı sinterlenme kinetiğine ve daha yüksek elektrik direncine sahip olmasını sağlamaktadır.

Metalik nanopartiküller; lazer ile yüzeyden ergitme, EAO sentezleme ve tellerin patlaması gibi yöntemlerle üretilmektedir.

Lazer ile yüzeyden ergitme yönteminde; argon gazı ortamında hedef Al malzeme üzerine YAG lazeri yollanmakta ve yüzeyden nano boyutta partikül kaldırılarak, cam yüzey üzerine çöktürülmektedir. Nano partiküllerin çapları ortamdaki argon gazının sıcaklığı ve lazer kaynağı ile hedef malzeme arasındaki mesafeye göre değişiklik göstermektedir. Sentezlenen Al nanopartiküllerinin ortalama tane boyutu 10-50 nm arasındadır.

EAO sentezleme yönteminde; başlangıçta birbirleri ile temas halinde olan ve soğutucu sıvı içersine yerleştirilmiş iki elektrot üzerine oldukça yüksek direk akım yoğunluğu uygulanır, elektrotlar birbirleri ile belirli bir mesafeye kadar uzaklaştırılırlar. Bu uzaklaştırma gerçekleştiğinde elektrotlar arasında ark meydana gelmekte ve bu ark sebebiyle oluşan ısı elektrotlardan en az birisinin ergimesine yada buharlaşmasına sebep olmaktadır. Buharlaşan yada ergiyen damlacıklar aniden soğutma sıvısı içersinde soğutuldukları için nano boyutta toz partikülleri şeklinde birikirler. Bu yöntemle 40 A' lik yapılan çalışmada sentezlenen Al nanopartiküllerinin ortalama tane boyutu 100 nm' dir.

Tellerin elektrik patlaması ile sentezleme yönteminde; koruyucu atmosfere sahip oda içersinde, iki tel arasında akım boşalması meydana gelmektedir. Güçlü akım titreşimleri tellerin ısınarak patlamasına (ani meydana gelen kimyasal değişim) neden olmaktadır. Sistemde fan yardımı ile dolaşan gaz üretilmiş tozların taşınmasını sağlamaktadır. Sentezlenen Al nanopartiküllerinin ortalama tane boyutu 20-100 nm arasındadır.

1.2 Tezin Amacı

Nano malzemeler, büyük ölçekli malzemelere göre daha büyük yüzeylere sahiptirler. Bu yüzden, malzemeleri kimyasal olarak daha reaktif hale getirmek, dayanım ve elektriksel özelliklerini etkilemektedirler. Malzemelerin özelliklerindeki bu olumlu gelişmeler nanoteknoloji yönünde yapılan çalışmaları arttırmaktadır.

Bu tezin amacı, elektrik ark oluşturarak (EAO) Al nanopartiküllerin sentezini gerçekleştirmek ve yapılan ön çalışmalarla tasarımı ve imalatı gerçekleştirilen EAO sisteminde Al nanopartikül sentezi için en uygun ortam, akım gibi değişkenleri araştırmaktır. Ayrıca ön çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, en uygun şartlarda yüksek saflıkta Al nanopartiküllerin sentezlenmesi hedeflenmiştir.

Çalışmalarda elde edilen Al nano partiküller, alüminyum oksit şeklinde bazı yakıtların geliştirilmesinde kullanılabilirler. Alüminyum yüksek yüzey tepkime enerjisine ve iyi ısı iletkenliğine sahiptir. Alüminyum tozlarının boyutları küçüldükçe, yüzey alanları artmaktadır. Yüzey alanı büyük olan partiküllerle yanma etkisi artmaktadır (birim zamanda daha hızlı sıcaklık artışı). Bu da kullanılan yakıtın verimliliğini olumlu yönde etkilemektedir. Al tozları dolgu malzemesi olarakta kullanılabilir. Partikül boyutu küçük tozlar kullanılarak ısı iletkenliği, sertlik ve aşınma direnci

arttırılabilmektedir. Boyalarda gümüş rengini vermek için katılan alüminyum tozları nano boyutta kullanılarak daha iyi bir yüzey kalitesi sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra Alüminyum yüksek ısı iletkenliği sayesinde bilgisayarların işlemcilerinde ısı uzaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır, burada da nano boyutta yapılan ısı uzaklaştırıcıları daha iyi iletkenliğe sahip olacağından, soğutma işlemini daha verimli yapabilmektedir.

1.3 Hipotez

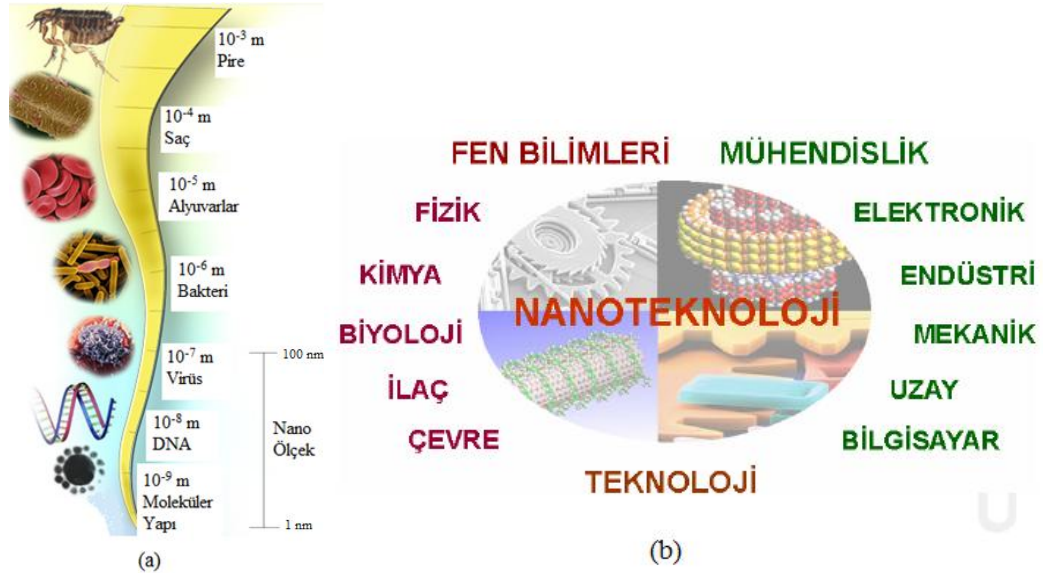
Ticari alanda kullanılan nanoteknoloji ürünleri her geçen gün aşama aşama geliştirilmektedir. Bu gelişme; mevcut ürünlerin daha küçük, verimli ve dayanıklı ürünler haline gelmesi doğrultusunda devam etmektedir. Geleceğin teknolojisi olan nanoteknolojiden geri kalmamak için bu teknolojinin temeli olan üretimden başlanmalıdır. Bu çalışmada, nanoteknolojinin temelini oluşturan nano partiküllerin üretimi amaçlanmaktadır.

Çalışmadan elde edilecek Al nanopartiküller iletişim, uzay araştırmaları (Uzay araçlarının yakıtlarında), elektrik-elektronik ve savunma sanayinde kullanıma uygun hale getirilebilecektir. Böylelikle elde edilen ürünler daha verimli, ekonomik, dayanıklı ve kullanışlı olacaktır.

NANOTEKNOLOJİ

2.1 Nanoteknoloji Tanımı

Nanoteknoloji, maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol edebilme ve yönlendirme bilimidir. Genel olarak, üzerine çalışılan maddenin bileşik yapısını değiştirerek, istenilen özelliği kazandırmaya yönelik çok küçük boyutlarda gerçekleştirilen tekniklerin bütünüdür. Nano teknoloji; birçok bilim ve mühendislik dallarında kullanılmaktadır (Şekil 2.1b). Bir nanometre; 10^{-9} m' ye denk gelmektedir ve şekil 2.1a' da nano ölçeğin doğada mevcut yapılar üzerindeki karşılaştırması gösterilmektedir [1], [3].



Şekil 2. 1 a) Bir nanometrenin örneklerle kıyaslanması b) Nano teknoloji uygulama alanları [2],[3]

Nanoteknoloji amaçlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Nanometre ölçekli yapıların analizi
- Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması
- Nanometre ölçekli yapıların imalatı
- Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi
- Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi [4]

2.2 Nanoteknoloji Kullanım Alanları

Nanoteknoloji, yavaş yavaş hayatımıza girmekte ve nanoteknolojinin etkileyemeyeceği bir endüstri kolu düşünmek neredeyse imkansız hale gelmektedir. Nanoteknoloji kullanım alanlarını sıralamak gerekirse;

- Otomotiv sektöründe (Nanofiltreli klimalar, çizilmeye karşı etkili ve parlak boyalar, su itici, kir tutmayan, kolay temizlenen ayna ve camlarda, metal nano kristaller, otomobil tamponlarına katılarak bu parçaların daha mukavim olmasını sağlayabileceği gibi, alüminyum katılarak bu tür malzemelerin yorulma direncini de arttırabilir...) [5].
- Beyaz eşyada (Nano-gümüş iç yüzeye sahip bakteri öldüren buzdolapları, nano yapılı polimer LCD televizyonlarda...)
- Nem, ısı, ozona dayanıklı ve ışıktan etkilenmeyen fotoğraf kağıdı.
- Cilt ürünleri (Zararlı UV ışınını geçirmeyen güneş kremi, kırıksıklıkları önleyen cilt kremleri...)
- Tekstil ürünlerinde (Zararlı UV ışınlarını geçirmeyen, su tutmayan ve hızlı kuruyan şortlar, antimikrobiyal çoraplarda, kir tutmayan ve kırıkmayan pantolonlarda...)
- Endüstriyel alandan (Mikrosensörlerin, mikromakinaların, optoelektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesi...)
- Medikal alanda (Mikro cerrahide (göz, beyin vb.), Diagnostik kitlerde, Bilimsel Araştırmalarda, Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, Mikroorganizmaların taşınması, İlaç salınım sistemleri, DNA modifikasyonu...) [2], [4].

2.3 Nanoteknolojinin Özellikleri

Malzemelerin özellikleri nano boyutlu ilaveler ile çok bariz şekilde değiştirilebilmektedir. 100 nm ve altı boyutlardaki seramik ve metal takviyeli kompozit malzemeler mevcut bilgilere göre tahmin edilenden çok daha dayanıklı olabilir. Mesela

10 nm boyutunda taneye sahip bir metal 2-3 mm taneye sahip bir metalden 7 kat daha dayanıklı, sert ve toktur. Bunun sebebi kuantum fiziği ile açıklanmaktadır; herhangi bir malzemenin kütleli özellikleri tüm atomları etkileyen quantum kuvvetlerinin sadece ortalamasıdır. Cisimlerin boyutu küçülürken, ortalamanın geçerli olmadığı bir noktaya ulaşmaktadır.

Malzemelerin özellikleri nano boyutta iki sebeple farklılık gösterebilmektedir:

- Nano malzemeler büyük ölçekli malzemelere göre daha büyük yüzeylere sahiptirler. Bu özellik malzemeleri kimyasal olarak daha reaktif hale getirmektedir (bazı durumlarda büyük boyutlu iken inert olan malzemeler, nano boyutta olunca reaktif hale gelirler), buda onların dayanım ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir.
- Kuantum etkileri; nano boyuttaki, özellikle daha düşük boyutta olanları, maddelerin optik, elektriksel ve manyetik davranışlarını kontrol etmeye başlayabilir.

Malzemeler bir boyutta mesela çok ince kaplama, iki boyutta nano teller ve nanotüpler veya üç boyutta nano parçacıklar olarak üretilebilirler.

Bu tip özelliklerin yanı sıra nanoteknoloji ile üretilen malzemelerin temeli nanopartiküllerden meydana gelmektedir [6].

NANOPARTİKÜLLER

3.1 Nanopartiküllerin Tanımı

Nanoboyutlu malzeme olarak tanımlanan yapılar; nanokristaller, nanopartiküller, nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar veya nano ince filmler gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılarından farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir.

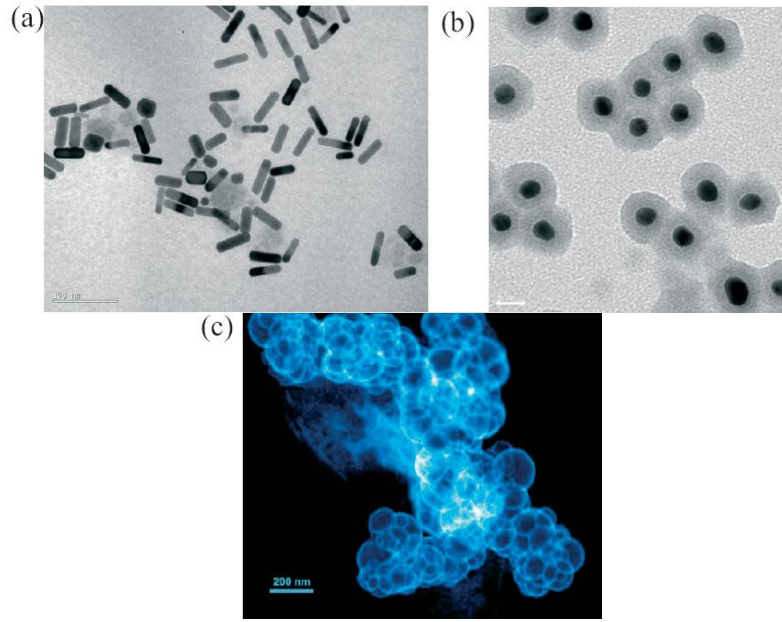
Boyutları 100 nm' nin altında olan tozlar, nanopartiküller olarak tanımlanmaktadır. Nanopartiküller; nanoboyutlu malzemelerin, dolayısıyla nanoteknolojinin temelini oluşturmaktadır [7].

3.2 Nanopartiküllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Nanopartiküller diğer ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Nanopartiküllerin tercih edilmesinin başlıca nedenleri ise; kuantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey/hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır. Nanopartikül sentezi bu yapıların sergiledikleri olağandışı özellikler sebebiyle yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeler ile birlikte süper iletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır. Bunların yanı sıra, nano partiküller kontrollü nanotaşıyıcılar, sensörler, nanomakinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir [7].

3.3 Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri

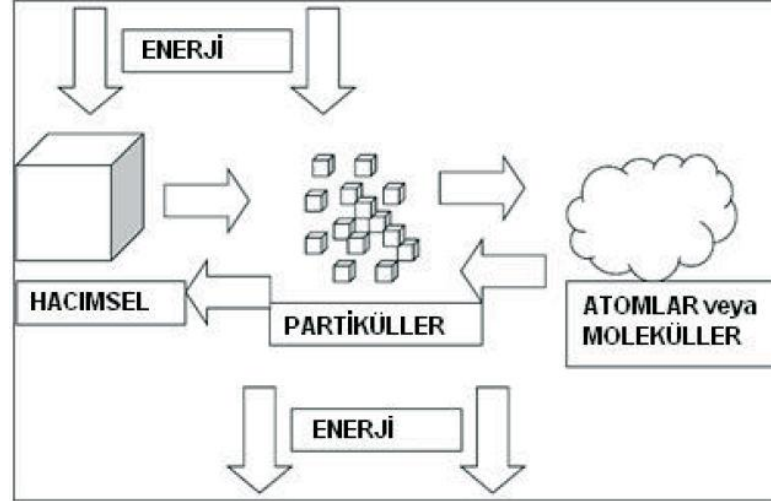
Nanoyapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsayan nanoteknoloji alanındaki yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım nanopartiküllerin üretimidir. Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen özelliklere sahip nanopartiküller hazırlanabilmektedir (Şekil 3.1) [7].



Şekil 3. 1 Nanopartiküllere ait elektron mikroskobu görüntüleri (a) Altın nanoçubuklar (b) Altın çekirdek, silika kabuk nanopartiküller (c) İç boşluklu platin nanopartiküller [7]

Nanopartiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; şekil 3.2’den de görülebileceği gibi aşağıdan yukarı “Bottom Up” ve yukarıdan aşağı “Top Down” olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları

kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3. 2 Nanopartikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar [7]

Nanokristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprej piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir.

Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayırım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [7].

METALİK NANOPARTİKÜLLER

4.1 Metalik Nanopartiküllerin Tanımı

Boyutları 100 nm' nin altında olan metalik tozlar, metalik nanopartikül olarak tanımlanmaktadır.

4.2 Metalik Nanopartiküllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları

Metalik nanopartiküller, boyutları küçük olduğu için yüksek yüzey alanına sahiptirler. Bu benzersiz özellik; tozların, geliştirilmiş kimyasal reaksiyona, daha hızlı sinterlenme kinetiğine, daha yüksek elektrik direncine, artmış magnetik mıknatıslama ve mikrodalga absorpsiyonuna sahip olmasını sağlamaktadır. Bu da metalik nanopartikülleri; katalizör, magnetik kayıt şeritleri, magnetik akışkan, katı roket yakıtı, mikrodalga absorpsiyonu, piller ve elektronik uygulamalar için en uygun malzeme haline getirmektedir [8].

4.3 Metalik Nanopartiküllerin Üretim Yöntemleri

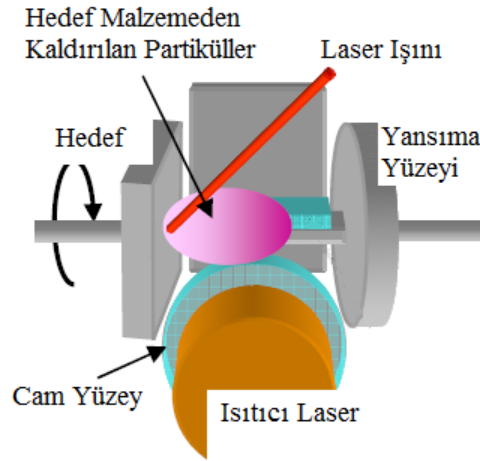
Metalik nano partiküllerin üretiminde kullanılan başlıca yöntemler;

- Lazer ile Yüzeyden Ergitme
- Tellerin Elektrik Patlaması ile Sentezleme (Tellerin kimsayal değişimi)
- Elektrik Arkı Oluşturarak Sentezleme

4.3.1 Lazer ile Yüzeyden Ergitme

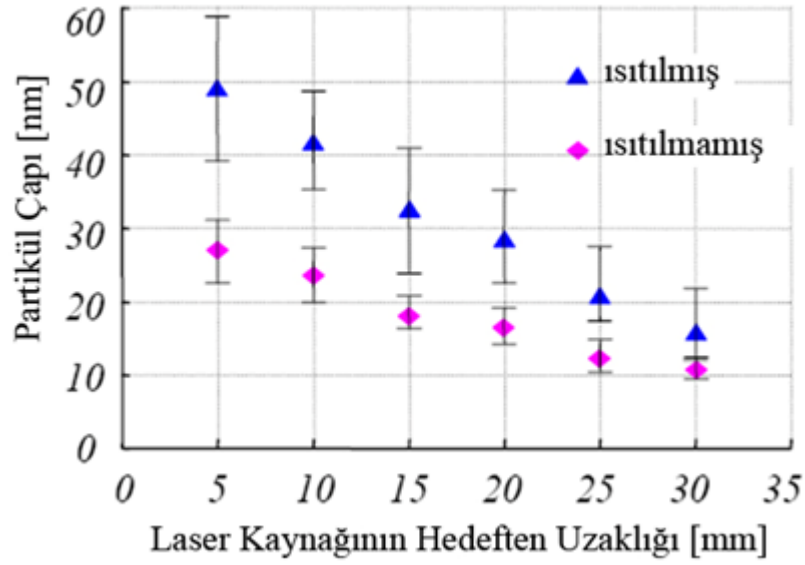
Bu yöntemde; şekil 4.1' de görüldüğü gibi koruyucu atmosferli bir oda da çalışılmaktadır. Elde edilecek olan metalik nano partiküller için, hedef bölgesine 2 mm kalınlığında metalik malzeme yerleştirilir. Daha sonra 45 ° lik açı ile lazer ışını

malzeme üzerine yollanır. Lazer ışını ile hedef malzeme üzerinden kaldırılan partiküller cam yüzey üzerine çöktürülmektedir. Böylelikle cam yüzey üzerinde mikron altı boyutta metalik tozlar birikmiş olur. Sistem de malzeme üzerine yollanan lazer ışını, YAG lazer kaynağından çıkmaktadır. Ayrıca ortamda bulunan koruyucu argon gazı, cw YAG lazeri (Neodyum katkılı Yitriyum-Aluminyum-Garnet ortama sahip bir katı hal lazeri) kullanılarak ısıtılabilir [10].



Şekil 4. 1 Lazer ile yüzeyden ergitme sistemi [9]

Bu yöntemle 10-50 nm boyutunda metalik nano partiküller elde edilebilir. Nano partiküllerin çapları ortamdaki argon gazının sıcaklığı ve lazer kaynağı ile hedef malzeme arasındaki mesafeye göre değişiklik göstermektedir. Bu değişiklik şekil 4.2’ de görülmektedir. İçerideki argon gazı 110 °C ye ısıtıldığında partikül çapı artmakta, lazer kaynağının hedef malzemeye uzaklığı arttığında ise partikül çapında düşüş meydana gelmektedir.



Şekil 4. 2 Ortam sıcaklığının ve lazer mesafesinin partikül çapına etkisi [9]

Cam yüzey üzerinde biriken film kalınlığı ise; içerdeki gazın sıcaklığına ve birikim yapılacak yüzeyin alanına göre değişiklik göstermektedir. Gaz sıcaklığı arttığında, cam yüzey üzerinde biriken film kalınlığı artmakta, birikim yapılacak yüzeyin alanının artması ile de film kalınlığı azalmaktadır [9].

4.3.2 Tellerin Elektrik Patlaması ile Sentezleme

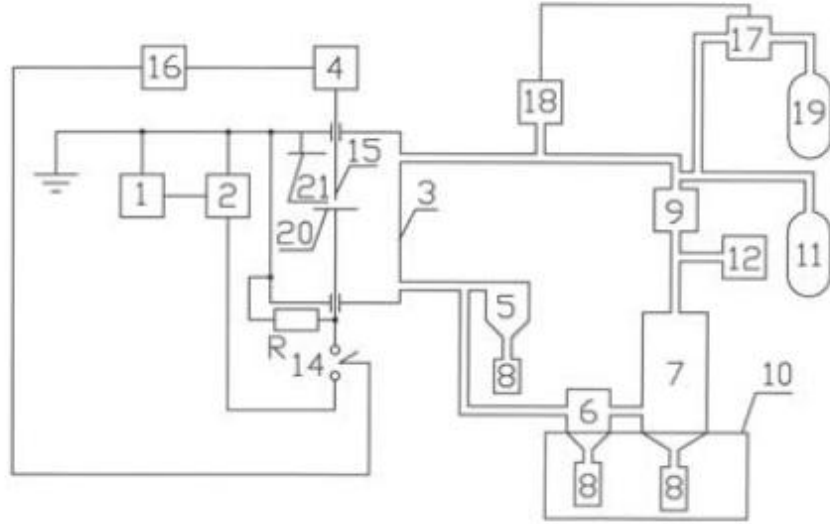
Tellerin elektrik patlaması ile metalik partikül sentezinde; koruyucu atmosfere sahip oda içersine güç kaynağına bağlı iki tel yerleştirilmekte ve tellere güç kaynağı ile akım verilmektedir. Telde yeterli akım yoğunluğu sağlandığında sensör tarafından devre tamamlayıcı anahtara titreşim yolları ve devrenin tamamlanması sağlanmaktadır. Devre tamamlandığında iki tel arasında akım boşalması meydana gelir. Güçlü akım titreşimleri tellerin ısınarak patlamasına (ani meydana gelen kimyasal değişim) neden olur. Sistemde fan yardımı ile dolaşan gaz üretilmiş tozların taşınmasını sağlar. Gaz sırasıyla; tutuculardan, siklonlardan, elektrik ve mekanik kumaş filtrelerden geçerek silolara yerleşir. En kaba toz taneleri tutucularda toplanırken, en iyi toz taneleri ise filtrelerde tutulur. Filtrelerden sonra gaz tekrardan patlama odasına döner. Oksitler hazırlanırken, oksijen her patlama sonrasında oksijen sensörü ile çalışan gaz içersinden alınır. Sensör, çalışan gaz içersindeki oksijen konsantrasyonunu ve oksijen akışını sağlayan elektrik motorunu kontrol eder. Bu şekilde sistemde istenilen düzeyde oksijen

konsantrasyonu bulunur. Sistemde oksijenin yanı sıra nitrojen de kullanılmaktadır. Şekil 4.3 ve 4.4’ de sentezlemede kullanılan cihaz ve düzeneği gösterilmektedir.

Sistemdeki vakum pompasının yardımı ile patlama odasında çalışma basıncı 50 Pa’ dır. Patlama odasına yerleştirilen teller 0,3-0,8 mm çapında ve 30-250 mm uzunluğunda olmalıdır. Bu yöntemle saatte 50-100 g metalik nano toz üretimi sağlanmakta ve ortalama tane boyutu 20-100 nm arasında değişmektedir [11].



Şekil 4. 3 Sentezlemede kullanılan cihaz [12]

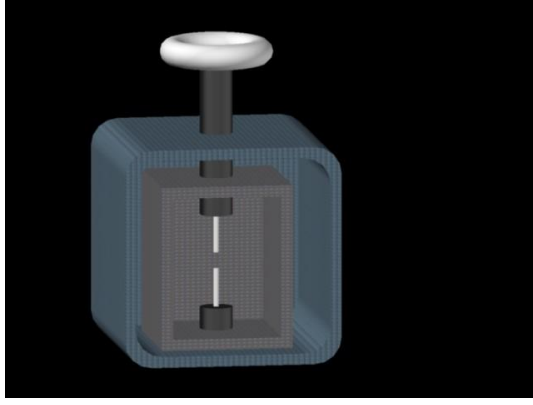


Şekil 4. 4 Cihazın düzeneği [11]

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Yüksek voltaj yükleme cihazı | 11. Nitrojen tankı |
| 2. Güç kaynağı | 12. Vakum pompası |
| 3. Patlama odası | 14. Devre tamamlayıcı anahtar |
| 4. Tellerin beslendiği mekanizma | 15. Tel |
| 5. Tutucular | 16. Sensör |
| 6. Siklon | 17. Oksijen akışını kontrol eden elektrik motoru |
| 7. Elektrik ve mekanik filtreler | 18. Oksijen sensörü |
| 8. Silolar | 19. Oksijen tankı |
| 9. Fan | 20. Tel |
| 10. Tozların saklama kutusu [11] | |

4.3.3 Elektrik Arkı Oluşturarak Sentezleme

EAO sentezlemede; başlangıçta birbirini ile temasta olan iki elektrot soğutma sıvısı ile dolu bir kap içersine yerleştirilir.(Şekil 4.5) İki elektrot arasında yüksek akım yoğunluğu uygulanır ve birbirinden belirli bir mesafeye uzaklaştırıldığı zaman aralarında ark meydana gelir. Bu ark sonucunda oluşan ısı, elektrotların damlacıklar halinde erimesine veya buharlaşmasına neden olur. Damlacıklar veya buharın hızlı bir şekilde soğutulması sonucu boyutları $1\ \mu\text{m}$ ' nin altında metalik partiküller sentezlenmiş olur. Bu yöntemle, nano boyutlu metalik tozlar yaklaşık 1 g/dakika hızla üretilabilmektedir.



Şekil 4. 5 Düzeneğin şematik görünüşü

İşlem kademeleri;

- i)Aralarında boşluk kalacak şekilde birinci ve ikinci elektrotlar soğutma sıvısı içersine yerleştirilirler,
- ii)Elektrik akımı, elektrik arkı oluşturmak için elektrotlara verilir,
- iii)İki elektrot arasındaki mesafe ile ilişkili olarak kontrol edilen sabit ark ile, en az bir elektrottaki malzemenin eriyerek yada buharlaşarak damlacık halinde kopması sağlanır.
- iv)Su verme (soğutma) ile damlacıklar; soğutma sıvı içersinde mikron altı boyutta tozları oluştururlar.

Sistemde; metal (Fe, Al, Ti...), metal alaşımları (TiAl, düşük karbonlu çelik, paslanmaz çelik, dökme demir, Cu-Ni, Cu-Sn...), oksitler (TiO₂, SnO₂...) ve soy metal (Au, Pt, Ag ...) elektrotlar kullanılabilir [8].

EAO sentezlemenin, daha iyi anlaşılabilmesi için plazmayı incelemek gerekmektedir.

BÖLÜM 5

PLAZMA

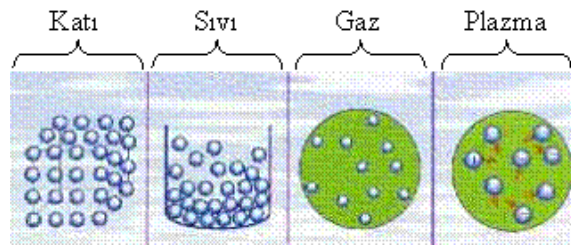
Maddenin kendine has özellikleri bulunan katı, sıvı, gaz ve plazma hali olmak üzere dört hali vardır. Bu haller arasındaki esas fark sahip oldukları enerjidir. Yani maddenin herhangi bir konumundaki (hal) enerjisini değiştirmek suretiyle maddeyi diğer bir konuma geçirmek mümkündür. Şekil 5.1’ de gösterildiği gibi katı halden gaz haline doğru atomlar uzaklıklar artmaktadır. Plazma halinde ise atomlar iyonlaşır ve sürekli olarak birbirleri ile çarpışırlar. Örneğin, katı haldeki bir maddeye belirli, o maddeye özel bir enerji vermek suretiyle sıvı, sıvı hale de belirli bir enerji vererek gaz ve gaz hale de belirli bir enerji vererek plazma haline geçmek mümkündür. Bu işlemin tersi yapılarak, yani verilen bu enerjiler geri toplanarak tekrar plazma halinden gaz, sıvı ve katı hale geçmek mümkündür.

$\text{Katı} + E_1 = \text{Sıvı}$ (Ergitme)

$\text{Sıvı} + E_2 = \text{Gaz}$ (Buharlaştırma)

$\text{Gaz} + E_3 = \text{Plazma}$ (İyonize etme)

O halde bu hallerden en küçük enerji konumunda olan katı ve en büyük enerji konumunda olanı da plazma halidir [13], [14].



Şekil 5. 1 Maddenin hallerinde atomlar arası uzaklık [14]

5.1 Plazmanın Tanımı

Plazma iyonlaştırılmış bir gaz olup farklı özellikleri ile maddenin “dördüncü hali” adını almıştır. İyonlaşma; en az bir elektronunu kaybeden atom ya da molekülün pozitif yüklü iyon haline dönüşmesidir. Gaz halde iken yeterince enerji verildiğinde iyonlaşma defalarca tekrarlanır bunun sonucunda serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya başlar. Fakat bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Plazma, içerisinde bu iyon, elektron, uyarılmış atom, foton ve nötral atom veya molekülleri içeren bir karışımdır [13]

5.2 Plazma Karışımını Meydana Getiren Elemanlar

a)Nötral atom ve nötral mülkül: İçerdikleri pozitif yüklerin sayısı, negatif yüklerin sayısına eşit olan atom ve moleküllerdir. Nötral bir moleküle, o elemente özel ayrışma enerjisinden (E_d) daha büyük bir enerji verilirse, bu molekül atomlarına ayrışır, yani disose olur. Bu olaya disosyasyon denir.

b)İyon: İçerdiği (+) yük sayısı, (-) yük sayısından yada (-) yük sayısı, (+) yük sayısından büyük olan atomlardır. Nötral bir atoma, o elemente özel bir iyonizasyon enerjisinden (E) daha büyük bir enerji verildiği zaman, bu atom en az bir elektronunu (negatif yükünü) kaybeder ve iyon haline geçer, yani iyonize olur. Bu olaya iyonizasyon denir. Tabiatı ve teknikte iyonizasyon çeşitli yollarla gerçekleşir. Bunlardan önemlileri;

1. Termik iyonizasyon
2. Işın iyonizasyonu,
3. Elektrik boşalması ile iyonizasyon,
4. Çarpışma iyonizasyonudur.

Atom bir elektron kaybederse bir, n elektron kaybederse n katlı iyonizasyon ortaya çıkar. Bir atomdan ilk elektronu çıkarmak için gerekli enerji, daha sonraki çıkarılacak elektronlar için gerekli enerjiden daha küçüktür.

c)Elektron: Atomunun negatif yükü olup, değeri $e = 1.6.10^{-19}$ Coulomb' dur.

d)Foton: Enerji yüklü ışın parçacığdır. Işın enerjisi taşıyıcısıdır.

e)Uyarılmış Atom: Üzerine iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji almış, elektron kaybetmemiş atomdur. Bu atoma o elementin iyonizasyon enerjisinden daha küçük bir enerji verilirse, bu atomun çevresindeki elektronlar atomu terketmeyip, bunlardan bir veya bir kaç yörünge değiştirir. Yani bir üst enerji seviyesine geçer. Böylece atom uyarılmış hale gelmektedir [13], [14].

5.3 Plazma Konumuna Geçiş

Bir atoma iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji verilirse atom iyonize olur. Bu işlem eğer bir gaz kütlesi için gerçekleştirilirse plazma elde edilmiş olur. Plazma için gerekli olan enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Buna göre pratikte plazmanın elde ediliş şekillerini şu şekilde sınıflandırabilmektedir:

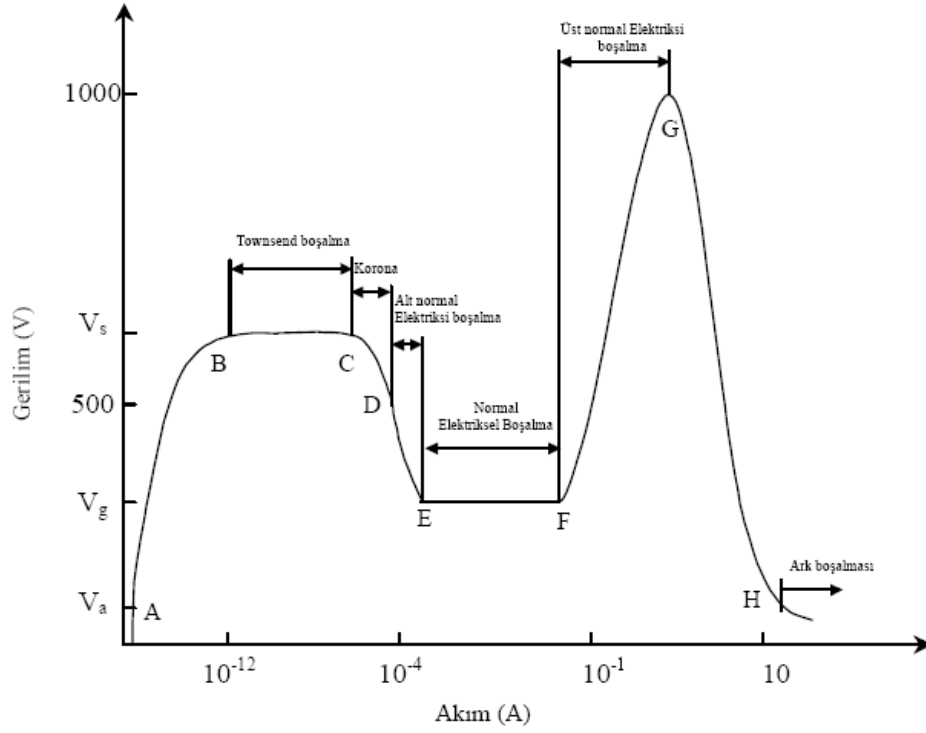
- a) Isı enerjisi vererek plazma elde etme
 - Plazma fırını
 - Q Makinası
 - Kimyasal reaksiyon ısıyla plazma eldesi
- b) Kompresyon (sıkıştırma) ile plazma elde etme (mekanik)
 - Balistik kompresör
 - Mekanik impuls dalgası tüpü
 - Elektromagnetik impuls dalgası tüpü
 - Magnetik kompresyon ile plazma eldesi
- c) Işınla plazma elde etme
 - Elektron ışını ile plazma eldesi
 - Lazer ışını ile plazma eldesi
- d) Elektrik boşalmasıyla plazma elde etme
 - Glow deşarjı (Glimm boşalması) ile plazma eldesi
 - Elektrik arkı ile plazma eldesi
 - Korona boşalması ile plazma eldesi
 - Elektrik atlaması ile plazma eldesi.

Pratikte en çok kullanılan, elektrik boşalmasıyla plazma elde edilmesidir. Plazmanın mekanizmasını bilmek için öncelikle elektrik boşalma mekanizmasını bilmek gerekmektedir [13].

5.3.1 Elektrik Boşalma Mekanizması

Bir elektrik gerilim kaynağı, gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasına bağlanırsa belirli şartlar gerçekleştirildiği takdirde, uygulanan gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise, bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve bu iki iletken plaka arasında bir elektrik akımı akmaktadır. Burada akımın büyüklüğüne göre ortaya çıkan elektrik boşalması sistemleri sınıflandırılmaktadır. Eğer bu akımın

şiddeti 10 amperden büyük ise elde edilen sistem elektrik arkı adını almaktadır. Şekil 5.2’ de farklı elektrik boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği gösterilmektedir [15].



Şekil 5. 2 Farklı elektrik boşalma tiplerinin voltaj-akım karakteristiği [15]

Bir gaz içindeki atom ve moleküller sürekli hareket halindedir. Bu hareketin hızı ve yönü istatistik kanunlarına göre belirlenmektedir. Bir gaz içerisindeki bir parçacığın ortalama hızı ve gazın sıcaklığı arasında şöyle bir bağıntı bulunmaktadır:

$$\frac{1}{2} . m . V^2_{ort} = \frac{3}{2} . k . T = W \quad (5.1)$$

Burada;

$k = 1.380\,658(12) \times 10^{-23}$ J/K (Boltzmann sabiti)

m = Parçacığın kütlesi

T = Gazın sıcaklığı

W = Parçacığın enerjisi

1. eşitlikten parçacığın hızı;

$$V = \left(\frac{3 . k . T}{m} \right)^{-2} \quad (5.2)$$

Yukarda gazlar için verilen bağıntı plazma ve plazma içerisindeki parçacıklar için de geçerlidir.

Azot gazı plazması içerisindeki elektrik yüklü parçacıklar (iyon, elektron) için:

$$m_{iyon} = 48.10^{-24} \text{ g.}$$

$$m_{elektron} = 9.10^{-28} \text{ g'dır.}$$

Bir elektronun kütlesi bir iyonla nazaran çok küçüktür. Bu nedenle hızları da çok farklıdır. Zira bu parçacıkların elektrik yükleri aynı olduğundan bunlara elektrik ve manyetik alan dolayısıyla etkiyen kuvvet aynıdır.

Ayrıca elektronlar ile iyonların ortalama serbest yol uzunlukları farklı olup;

$$\lambda_{el} > \lambda_{iyon} \text{ 'dur.}$$

Çünkü hacimleri farklı olduğundan plazma içerisinde diğer parçacıklara çarpmadan alabildikleri yollar da farklıdır.

Normal halde gazlar yalıtkandır. Ancak gaz iyonize edilirse (plazma) iletken olmaktadır. Elektrik arkında da iki kutup arasındaki gaz iyonize olduktan sonra akım akar ve ark ortaya çıkmaktadır. Bir atomun iyonize olması demek, çekirdeğinin etrafındaki elektronlardan en az birini kaybedip pozitif yüklü hale gelmesi demektir. Bunun için atoma o atomun iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerjiyi vermek gerekmektedir.

Bir elektrik arkında, üreticinin artı kutbunun bağlandığı iletken anot, eksi kutbunun bağlandığı iletken katot adı verilmektedir. Anot ile katot arasına tatbik eden elektrik gerilimi sonucu anot ile katot arasında, değeri aşağıdaki gibi verilen bir elektrik alanı oluşmaktadır:

$$E = \frac{U}{I} \text{ (Volt/cm)} \quad (5.3)$$

U = Anot - Katot arasına uygulanan gerilim

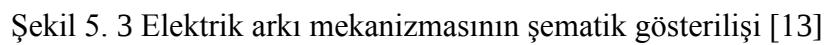
I = Anot - Katot arası uzaklık

Bu elektrik alanı ark içerisindeki yüklü parçacıklara değeri $F = Q \cdot e$ ile verilen bir kuvvet uygulanmaktadır. Bu kuvvet elektron ve tek katlı iyonize olmuş (bir elektron kaybetmiş) atomlar (iyonlar) için:

$$F_e = -q \cdot E$$

$$F_{iyon} = +q \cdot E \quad (5.4)$$

a) Katı malzeme üzerine elektrik alanı şiddeti uygulanarak
b) Katı malzemeye ısı enerjisi vererek
c) Katı malzemeye elektron yükleyerek
d) Işın enerjisi uygulayarak



21

üzerinde enerji almaları, kopup ark içerisine karışmalarına neden olur. Elektrik arkı kendi kendine devam edebilen bir elektrik boşalmasıdır.

Bu tür bir elektrik boşalması için iki koşul vardır:

- a) Gaz atomların çarpışma yoluyla iyonizasyonu,
- b) Pozitif iyonların katot üzerine gelerek (bombardıman) bu yüzeyden elektron koparmaları (sekonder elektron emisyonu, parçacık bombardımanına eşittir) [13]

Çarpışma iyonizasyonu için gerekli şartlar:

İyonizasyon için önce çarpışmanın elastik olmayan bir çarpışma olması, yani çarpan elektronun kendi kinetik enerjisini çarptığına aktarması (vermesi) gerekmektedir. Elastik çarpışmada elektron, enerjisinin çok az bir kısmını çarptığı atoma vermektedir. Enerjinin büyüklüğü açısından gerekli şart ise,

$$X \cdot |E| > U_j \quad (5.5)$$

Burada;

X: Ortalama serbest yol uzunluğu, bir parçacığın (atom, iyon, elektron vs.) bir gaz ortamı içerisinde hiçbir kütleye çarpmadan alabildiği yoldur. Bir elektronun serbest yol uzunluğu bir iyonunkinden daha büyüktür. Zira elektronun kütlesi çok küçük olduğundan gazı oluşturan parçacıklar arasında çarpışmadan daha fazla yol alabilmektedir. Elektronun serbest yol uzunluğu büyük olduğundan çarpışmadan önceki hızı ve dolayısıyla kinetik enerjisi ($|E| \leq 1/2 mV^2$, m = kütle, V = hız)'de büyük olup çarpışma iyonizasyonu için elverişlidir. Gazlar veya plazma içinde ortalama serbest yol veya hızdan söz edilebilir. Çünkü buradaki kütlelerin hareketi her parça için sabit olmayıp, istatistik kanunlarına göre belirlenir.

E : Ark içindeki elektrik alanı şiddeti

U_j : İyonizasyon gerilimi, kendi kendine devam edebilen bir elektrik boşalmasının stabil olabilmesi için katottan çıkan bir elektron anoda giderken yolda çarpışma ile o kadar çok iyon ortaya çıkarmalıdır ki, bunlardan en az biri katoda geldiği zaman katottan bir elektron çıkarabilsin (sekonder emisyon = kütle bombardımanı emisyonu). İyonizasyon gerilimi U_i , öyle bir gerilimdir ki, bir elektronun bir atomu iyonize edebilmesi için gerekli kinetik enerjiyi ($e \cdot U_j$) (bu iyonizasyon enerjisine eşittir) alana kadar bu gerilimi (yolu) katetmesi gerekir. Çizelge 5.1'de bazı elementlere ait disosyasyon ve iyonizasyon enerjileri verilmiştir. Her elementin ayrı bir iyonizasyon enerjisi olup, gazlarda bu yaklaşık 15 eV ve metallerde ise 7 eV civarındadır [13]

Çizelge 5. 1 Bazı elementlere ait disosyasyon ve iyonizasyon enerjileri [13]

Element	Disosyasyon enerjisi	İyonizasyon enerjisi
CO ₂	4,3	14,4
H ₂	4,476	13,59
O ₂	5,08	13,61
Ar		15,76
He		24,58
K		4,34
Na		5,14
Li		5,39
Al		5,98
Ca		6,11
Mg		7,6
Cu		7,67
Fe		7,83
F		17,5

Bir elektrik arkında anot ve katot önünde yüklü parçacıklar birikmektedir. Anot önünde elektronlar, katot önünde iyonlar bir bulut şeklinde birikir. Anot önünde biriken elektronlar, anoda giden elektronlara bir direnç gösterirler ve bu direnç nedeniyle o bölgede plazma bölgesine nazaran daha yüksek elektrik alanı oluşmaktadır. Zira aynı cins yükler birbirini iteceğinden, anoda ulaşmak isteyen elektronlar, bulut içinden geçerken daha bir yol takip ederler ve aynı zamanda katot-anot yönündeki hızları da düşmektedir. Bunun sonucu direnç o bölgede artmaktadır. Katot önünde iyonlar için durum aynıdır. Bu farklılıklar elektrik arkını, ark boyunca elektrik alanı yönünden üç bölgeye ayırır.

- 1) Anod bölgesi
- 2) Katod bölgesi

3) Plazma bölgesi

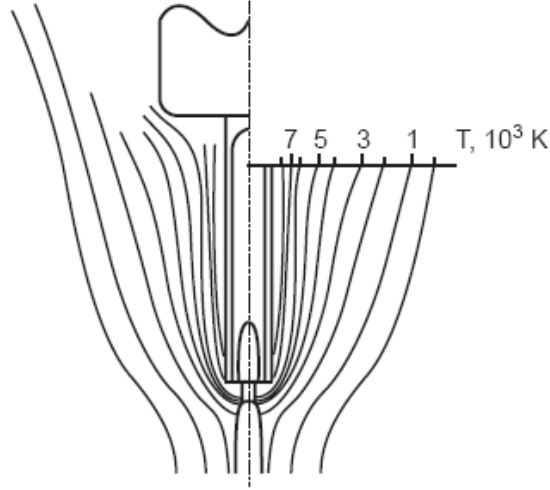
Katot ve anot bölgesi çok kısa ve plazma bölgesi ortada uzunca bir bölgedir. Bu bölgelere ait gerilim düşümlerini U_A , U_K ve U_P ile gösterilirse, bu gerilimlerin toplamı ark gerilimine eşit olmaktadır. Burada $U_K > U_A$ ’dır. Elektronlar anot’a ulaştığında hızlarının yüksek olması nedeniyle kinetik enerjileri de yükselmektedir. Bu enerji anoda aktarıldığından oluşan sıcaklık katoda göre daha yüksektir. Bunun neticesi olarak yanma, katotta bir leke halinde olmasına karşın, anotta bir krater şeklindedir. Plazma bölgesinde ise maddenin dördüncü hali olan plazma bulunur. Maddenin diğer hallerinde olduğu gibi, plazma halinin de kendine has özellikleri vardır [13].

5.3.2 Ark Boşaltımlarının Sınıflandırılması

Ark başladığında, doğru akım boşaltımı ile kendi sürecini desteklemekte ve katotta az miktarda voltaj düşmesi gerçekleşmektedir (yaklaşık olarak 10 V). Yoğun termiyonik ve alan emisyonu ile ark katotları elektron yaymaktadır. Ark katotları boşaltma akımı ile ısı enerjisi olarak yüksek sıcaklıklara ulaşabilmektedir. Buda elektrotların erozyonuna ve buharlaşmasına sebep olmaktadır. En klasik ark boşalması galvanik arktır (Şekil 5.4). Buda atmosferik havada olan karbon elektrot arkıdır. Ark deşarjları ilk defa bu formda bulunmuştur. Katot ve anot katman voltajları galvanik arkta 10 V’ tur.

Arklar, termal ve yarı-termal rejimle desteklenmektedir: Alan emisyonları termal arklarda, katot emisyonu ise yarı-termal rejimde termiyoniktir. İndirgenmiş elektrik alanı (E/p); termal arklarda düşük, yarı-termal arklarda daha yüksektir. Toplam ark voltajı düşük olup 10-30 V arasında değişmektedir. Bu plazma parametre sınırları çizelge 5.2’ de gösterilmektedir.

Yüksek basınç altında termal arkların oluşturulması daha yoğun enerji gerektirir; bu arklar daha fazla akım, akım yoğunluğu ve birim uzunluğa enerji kullanılmaktadır. Düşük katot düşme voltajlı birçok elektrik boşaltımı genellikle ark boşaltımı olarak anılmaktadır. Bu ark boşaltımı; katot prensibi ve pozitif sütun mekanizması ile sınıflandırılır [16].



Şekil 5. 4 200 A'lik bir akımda karbon elektrot arkındaki sıcaklık dağılımı [16]

Sıcak termiyonik arkı; ark içerisindeki katotun tamamı 3000 K sıcaklığa sahiptir. Buda termiyonik emisyon ile yüksek akıma neden olmaktadır. Fakat akım büyük bir katot üzerine dağıtılır ve yoğunluğu azaltılmış olur (10^2 - 10^4 A/cm²). Sadece karbon, tungsten, molibden gibi dayanıklı malzemeler bu yüksek sıcaklığa dayanabilmektedir. Sıcak termiyonik katotlar yüksek sıcaklıklara ısıtılarak da çıkarılabilmektedir. Bu katotlar düşük basınçlardaki arklarda kullanılır. Bu tip ark deşarjlarında katotlar termiyonik emisyon sıcaklığını düşürmeye yardımcı olmaktadır (aktifleştirir).

Sıcak katot noktaları ile ark; katot düşük ergime sıcaklıkları olan metallerden olursa (bakır, demir, gümüş) yüksek sıcaklıklardaki emisyonu kalıcı olarak destekleyememektedir. Elektrik akımı hızlı hareket etmekte ve katot yüzeyinde yok olmaktadır. Kısmi ve kısa ısınma ile katot malzemesi buharlaşmakta, geri kalanı ise soğuk kalmaktadır (Noktadaki akım yoğunluğu 10^4 - 10^7 A/cm²). Sıcak noktalardaki elektron emisyon mekanizması termiyonik emisyon alanıdır. Bu alan; düşük ergime sıcaklığındaki katotların yanı sıra refrakter metallerde düşük akım ve basınçlarda da olabilmektedir.

Vakum Arkları; katot noktaları ile çalışan, düşük basınçlı bu arklar özeldir çünkü çalışma akışkanı olan gaz faz, elektrot malzemesinin erozyonu ve buharlaşmasıyla sağlanmaktadır. Bu tür arklar; yüksek akım elektrik donanımları, yüksek akım vakum devre kesicileri ve anahtarlarda önemlidir.

Çizelge 5. 2 Termal ve yarı-termal ark boşaltım parametreleri [16]

Plazma boşaltma parametreleri	Termal ark boşaltımı	Yarı-termal ark
Gaz basıncı	0,1-100 atm	10^{-3} -100 Torr
Ark akımı	30 A-30 kA	1-30 A
Katot akım yoğunluğu	10^4 - 10^7 A/cm ²	10^2 - 10^4 A/cm ²
Voltaj	10-100 V	10-100 V
Birim uzunluğa uygulanan güç	>1 kW/cm	<1 kW/cm
Elektron yoğunluğu	10^{15} - 10^{19} cm ⁻³	10^{14} - 10^{15} cm ⁻³
Gaz sıcaklığı	1-10eV	300-6000 K
Elektron sıcaklığı	1-10eV	0,2-2 eV

Yüksek basınç ark boşaltımı; bir plazma arkının pozitif kolonu yarı dengede iken basınç 0,1-0,5 atmosferi geçmektedir. Aynı zamanda termal arklar yüksek basınçlarda (10 atm) faaliyet göstermektedirler. Bu yoğunluktaki bir plazma, boşaltım gücünün büyük bir kısmını (%80-90) radyasyona çevirmektedir.

Düşük basınç ark boşaltımı; düşük basınçta (10^{-3} -1 Torr), pozitif kolon dengede olmayan bir plazma oluşturmaktadır. Bu ark boşaltımında katotlar düşük akımlarda (0,1–1 A) geçişi sağlayabilecek, düşük ergime noktasına sahip metallerden oluşmaktadır. Plazma sırasında, bu geçişler kararsız ve keskin olup sıcak katot noktalarının oluşmasına neden olmaktadır. Uygulanan akım arttırıldığında voltaj ve elektrik alanı kritik voltaj düşüş noktasına gelene kadar düşmektedir. Geçiş, sıcak anot noktalarının yoğun buharlaşması ile birlikte olmaktadır [16]

5.3.3 Ark Boşaltımında Katot ve Anot Tabakaları

Ark sırasındaki iyon bombardımanı; termiyonik emisyonu rağmen katotun ısınmasına ve yüzeyden elektron kaybına neden olmaktadır. İkincil elektron emisyonu iyon başına

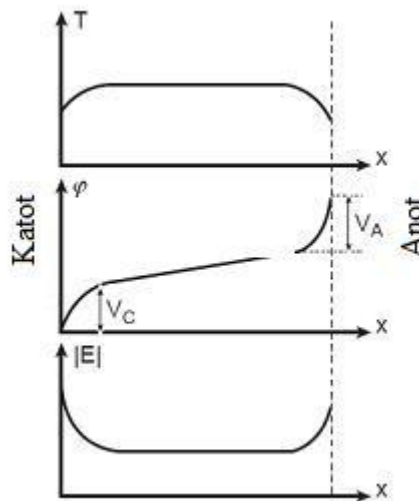
$\gamma \approx 0.01$ elektron üretirken, termiyonik emisyon daha fazla üretmektedir. ($\gamma_{\text{eff}} = 2-9$). Glow deşarjında katot yanındaki elektron akımının (S) bir bölümü çok küçüktür;

$$\frac{\gamma}{\gamma + 1} \approx 0,01 \quad (5.6)$$

fakat arkın katot tabakasındaki,

$$S = \frac{\gamma_{\text{eff}}}{\gamma_{\text{eff}}} \approx 0,7 - 0,9 \quad (5.7)$$

Termiyonik emisyonun olabilmesi için gerekli katot sıcaklığı, katot tabakasinda oluşturulan iyon yoğunluğu ile sağlanmaktadır. Katot yakınındaki gaz sıcaklığı, katot yüzeyi ile aynı sıcaklıktadır ve pozitif kolondan en az iki kat daha azdır. (Şekil 5.5) Bu durumda termal iyonizasyon gerekli iyonizasyon derecesi sağlayamaz ve ek olarak termal olmayan iyonizasyon gerekmektedir. Bu katot yakınında, çalışma fonksiyonunu düşüren ve elektron emisyonunu uyarak (harekete geçirerek) emisyon alanına katkıda bulunan yüksek elektrik alanına yol açmaktadır. Katot çevresindeki bu yoğun iyonizasyon, katmanda yüksek bir iyon konsantrasyonuna ve yüksek elektrik alanı sağlayan pozitif alan şarjına sebep olmaktadır. Katottan anoda doğru boşaltım sırasında ark parametreleri dağılımı (sıcaklık, voltaj, elektrik alanı) şekil 5.5’ de gösterilmektedir.



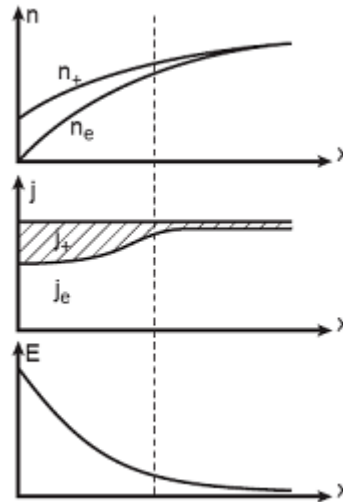
Şekil 5. 5 Ark boşaltımında katottan anoda doğru sıcaklık, gerilim ve elektrik alanı dağılımı [16]

Katot tabakasının yapısı şekil 5.6' da gösterilmektedir. Yüksek elektrik alanına sahip geniş pozitif şarj boşluğu ve katot voltajının çoğu, katot tarafından dar katman içine yerleştirilmektedir. Bu katman ortalama serbest yörüngeden daha kısadır ve katot tabakasının çarpışmasız alanı olarak bilinmektedir. Katot katmanının daha uzun yarı nötr alanı ise çarpışmasız dar katman ile pozitif kolon arasında bulunmaktadır. Buradaki elektrik alanı çok yüksek değildir fakat iyonizasyon yoğundur çünkü elektronlar çarpışmasız katmanda aldıkları yüksek enerjiyi saklamaktadırlar. Akım ve enerjiyi katota taşıyan çoğu iyon burada üretilmektedir. Elektron ve iyon akımları çarpışmasız katmanda basittir, bu katmanda şarj parçacıklarının kaynağı bulunmamaktadır. Katot katmanındaki elektron parçacıklarının akımları pozitif kolonda $S \approx 0.7-0.9$ dan 1' e çıkmaktadır. Katot katmanındaki plazma yoğunluğu pozitif kolon doğrultusunda büyümektedir. Çarpışmasız alandaki toplam akım yoğunluğu j , elektron akım yoğunluğu j_e ve iyon akım yoğunluğu j_+ :

$$j_e = S \cdot j = n_e e v_e, j_+ = (1-S) j = n_+ e v_+ \quad (5.8)$$

Katot da $V=0$ ve çarpışmasız katmanda $V=V_c$ (m ve M elektronların ve iyonların kütlesi; n_e ve n_+ elektronların ve iyonların şarj yoğunluğu) olarak varsayılırsa; elektron (v_e) ve iyon hızları (v_+) gerilim fonksiyonu olarak tanımlanır (V),

$$v_e = \sqrt{2eV / m} \quad v_+ = \sqrt{2e(V_c - V) / M} \quad (5.9)$$



Şekil 5. 6 Ark boşaltımında katot tabakasındaki şarj yoğunluğu, elektrik akımı ve elektrik alanı dağılımı [16]

(5.8) ve (5.9) nolu denklemler temel olarak alınır, çarpışmasız katmanda gerilim (V) için Poisson eşitliği;

$$-\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{e}{\epsilon_0} (n_+ - n_e) = \frac{j}{\epsilon_0 \sqrt{2e}} \left(\frac{(1-S)\sqrt{M}}{\sqrt{V_c - V}} - \frac{S\sqrt{m}}{\sqrt{V}} \right) \quad (5.10)$$

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = \frac{1}{2} \frac{d E^2}{dV} \quad (5.11)$$

(5.11) eşitliğini göz önüne alırsak, $V = V_c$ iken sınır durumunu $E \approx 0$ varsayarsak Poisson eşitliği birleştirilebilir. Sonuç olarak katot yakınındaki elektrik alanı, akım yoğunluğu ve katot voltaj düşüşü (V_c) arasındaki ilişki, aşağıdaki denklemle tanımlanmaktadır:

$$E_c^2 = \frac{4j}{\epsilon_0 \sqrt{2e}} (1-S) \sqrt{M} - S \sqrt{m} \sqrt{V_c} \quad (5.12)$$

$S = 0,7 - 0,9$ göz önüne alınarak rakamsal olarak aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$E_c, \text{ V/cm} = 5 \cdot 10^3 \cdot A^{1/4} (1-S)^{1/2} (V_c, \text{ V})^{1/4} (j, \text{ A/cm}^2)^{1/2} \quad (5.13)$$

Burada; iyonların atomik kütlesi A olarak tanımlanmaktadır, örnek olarak nitrojen içinde ark deşarjında ($A=28$), sıcak katotlar için tipik akım yoğunluğu değeri ($j = 3 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$), katot voltaj düşmesi ($V_c = 10 \text{ V}$), (13)' e göre $S = 0.8$ için katot yakınındaki elektrik alanı $E_c = 5.7 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ dir. Katot tabakasının çarpışmasız alan uzunluğu ise $\Delta l = 4 V_c / 3 E_c$ dir. Rakamsal olarak çarpışmasız katman uzunluğu yaklaşık $\Delta l \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ dir.

Arklar; difüzyon bağlantısı ya da anot noktaları ile anoda bağlanabilir. Akım yoğunluğu yaklaşık 100 A/cm^2 iken anotun büyük alanında difüzyon bağlantısı oluşur. Anot noktaları küçük ve homojen olmayan anotlarda oluşur, noktalardaki akım yoğunluğu $10^4 - 10^5 \text{ A/cm}^2$ dir. Noktaların sayısı akım ve basınçla artmaktadır. Anot noktaları numune içinde hareket edebilmekte ve düzenlenebilmektedir. Anottaki voltaj düşmesi iki bileşenden oluşmaktadır. İlk bileşen; iyonları iten anot yakınındaki negatif

şarj boşluğu ile ilişkilidir. Bu voltaj düşüşü bölgedeki iyon akım boşluklarını dengelemek için bazı ek elektron üretimlerini uyarmaktadır. İkinci voltaj bileşeni arkdeşarjı geometrisi ile ilgilidir. Eğer anot yüzeyi pozitif kolondan küçük olursa, elektrot yakınındaki akım sadece elektronlardan sağlanmaktadır. Bu, elektrot yakınında yüksek elektrik alanları ve ek bir anot voltaj düşüşü gerektirmektedir. Her elektron anoda yaklaşık 10 eV bir enerji taşımaktadır, böylelikle anot noktalarına enerji akışı $10^4 - 10^5$ A/cm² için $10^5 - 10^6$ W/cm²'dir. Vakum metal arklarında, anot noktalarındaki sıcaklık 3000 K ve bir karbon arkında 4000 K' dir [16].

5.3.4 Ark Boşaltımında Katot Noktaları

Yeterli değerlerde akım sağlandığında katot noktaları akım merkezlerinde (katot üzerinde oluşur) yer alır fakat katodun tamamı ısınmaz. Düşük ark akımları katot noktalarına neden olmaktadır. Bu akımlar küçük bir alana yoğunlaştığında sadece gerekli elektron emisyonunu sağlamaktadır. Katot noktaları düşük gaz basınçlarında belirlemektedir (<1 Torr). Katottan elde edilen metal buharı atomları; katoda enerji taşıyan pozitif iyonları üretir ve elektron emisyonunu sağlamaktadır. Yeterli buharlaşmayı sağlamak için (basınç 1 Tor'dan küçükken) noktalardaki akım konsantrasyonu 1–10 A olmalıdır. Ark boşaltımında katot noktalarının tipik karakteristikleri çizelge 5.3' de gösterilmektedir [16].

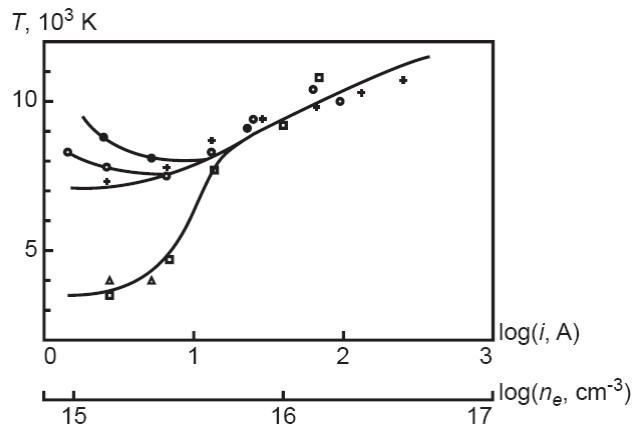
Çizelge 5. 3 Ark boşaltımında katot noktalarının tipik karakteristikleri [16]

Katot Malzemesi	Cu	Hg	Fe	W	Ag	Zn
Noktadan geçen minimum akım (A)	1,6	0,07	1,5	1,6	1,2	0,3
Noktadan geçen ortalama akım (A)	100	1	80	200	80	10
Akım yoğunluğu (A/cm ²)	10^4 - 10^8	10^4 - 10^6	10^7	10^4 - 10^6	-	$3 \cdot 10^4$
Katot voltaj düşüşü (V)	18	9	18	20	14	10
100-200 A'de özel korozyon (g/C)	10^{-4}	-	-	10^{-4}	10^{-4}	-
Buhar jet hızı (10^5 cm/s)	1,5	1	0,9	3	0,9	0,4

İlk biçim verilmiş katot noktaları çok küçüktür (10^{-4} - 10^{-2}) ve çok hızlı hareket etmektedirler (10^3 - 10^4 cm/s). Bu birincil noktalar termal değildir ve katot yüzeyindeki küçük çıkıntılara akım yerleşimiyle oluşan mikro patlamalarla meydana gelmektedir. 3000 K ve daha yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 10^{-4} s sonra küçük birincil noktalar birleşerek büyük noktaları oluştururlar (10^{-3} - 10^{-2} cm). Bu noktalar yoğun termal erozyonu ve daha yavaş hareketi sağlamaktadır (10-100 cm/s). Tek bir nokta üzerindeki tipik akım 1-300 A dir. Akımın büyümesi katot noktalarının bölünmesine sebep olmaktadır. Tek bir noktadaki minimum akım yaklaşık $I_{\min} \approx 0,1$ -1 A' dir. Buda aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$I_{\min}, A \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot T_{\text{kaynama}}(K) \cdot \sqrt{\lambda, W/cm \cdot K} \quad (5.14)$$

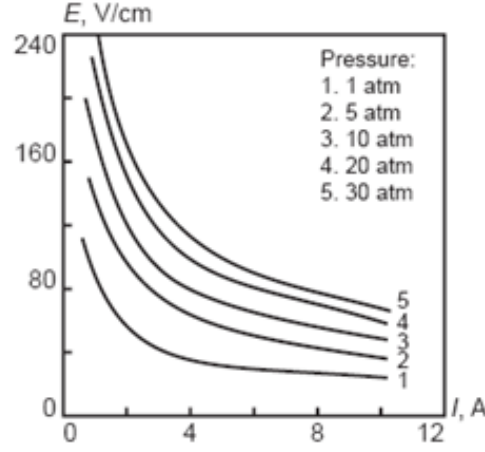
Burada, $T_{\text{kaynama}}(K)$ katot malzemesinin kaynama sıcaklığı ve λ (W/cm . K) ısı iletim katsayısıdır. Katot noktaları; metal buharının yoğun püskürtme kaynağıdır. 10 elektronun emisyonu yaklaşık bir atom ablasyonuna karşılık gelmektedir. Metal buharı püskürtme hızı 10^5 - 10^6 cm/s' ye ulaşmaktadır. Katot noktalarındaki veri karakterizasyonu çizelge 5.3' de gösterilmektedir. Katot noktalarındaki akım yoğunluğu yüksek seviyelere ulaşabilir. Bu akım yoğunluğu sadece geliştirilmiş termiyonik alan emisyonu ile sağlanmaktadır. Buda, güçlü elektrik alanı yerleşimi ve devamında katot yüzeyindeki mikro çıkıntıların patlamasıyla ilişkilidir [17], [18].



Şekil 5. 7 Ar içersinde pozitif kolondaki sıcaklık dağılımı [16]

Şekil 5.7' de Argon ortamda pozitif kolondaki sıcaklık dağılımı gösterilmektedir. Basınç 1 atmosferdir. Grafikteki “●” sembolü elektron sıcaklığını (T_e), “o” ortamda

yüksek hareket durumunda etkin sıcaklığı (T_w), “+” elektron yoğunluğu ile bağıntılı iyon sıcaklığını (T_i), “□” ortamda düşük hareket durumunda etkin sıcaklığı (T_d) ve “Δ” sistemde dönen gaz sıcaklığını ifade etmektedir.



Şekil 5. 8 Hava ortamında farklı basınçlarda pozitif kolondaki akım-voltaj karakteristiği [16]

5.4 Plazmanın Özellikleri

a) Plazma dış ortama karşı elektrik olarak nötr'dür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin (iyonların yükleri) sayısı, negatif yüklerin (elektronlar) sayısına eşittir. Plazma içerisindeki parçacıkların (elektron, iyon, atom veya molekül) miktarı, eğer plazma içinde termik denge mevcut ise Eggert-Saha denklemi ile hesaplanmaktadır [13].

$$\frac{N_e \cdot N_i}{N_a} = \frac{g_e \cdot g_i}{g_a} \left(\frac{mT}{2\pi h} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-I}{T} \right) \quad (5.15)$$

N_e : elektronların yoğunluk numarası

N_i : iyonların yoğunluk numarası

N_a : atomların yoğunluk numarası

g_e : elektronların istatistiksel ağırlığı

g_i : iyonların istatistiksel ağırlığı

g_a : atomların istatistiksel ağırlığı

m : elektron kütlesi

T : sıcaklık

h : Planck-sabiti

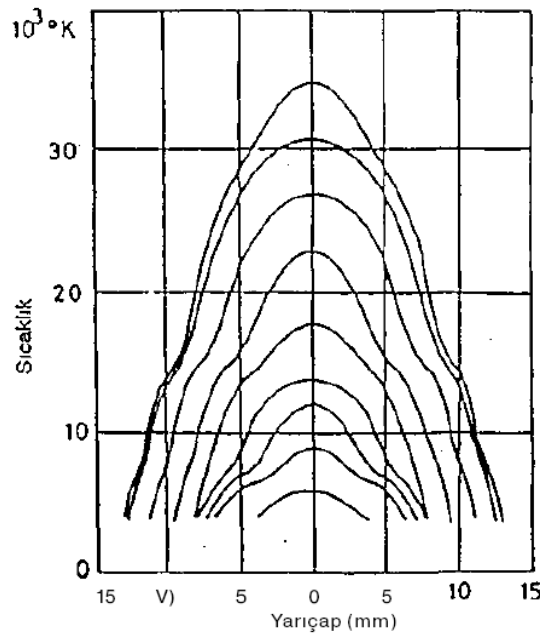
I : iyonizasyon potansiyeli [16]

b) Plazma içerisinde ayrışma, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan yeniden yapılanma olayları sürekli meydana gelmektedir. Bu olaylar kendi aralarında plazma içerisinde bir dinamik denge halinde bulunmaktadırlar. İyonizasyon-yeniden yapılanma döngüsü Saha-Eggert denklemine göre sağlanmaktadır.

c) Plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Plazma içerisindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de taşımaktadırlar. Plazma içerisindeki hızlarının yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rol oynamaktadır.

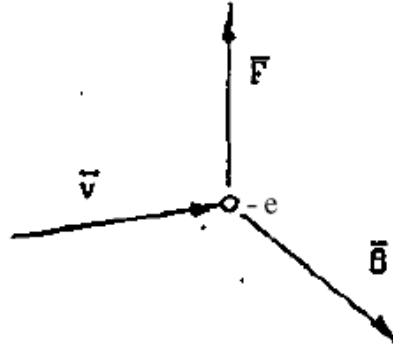
d) Plazma rotasyon simetrik bir yapıya sahiptir. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katottan çıkıp, anoda kadar kendini devam ettiren plazma akışıdır.

e) Plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, iyonizasyon derecesi (iyonize olmuş atom sayısının, toplam atom sayısına oranı) ve plazma çıkış hızı (elektron hızı) plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde, dışa doğru bu değerler hızla azalmaktadır. Şekil 5.9' de plazma sıcaklığının radyal yönde değişimi görülmektedir. Plazma sıcaklığı akım şiddeti ve plazma kesitine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin örtülü elektrot kaynağında 5500°K , TIG kaynağında 22000°K , kesme üfleçlerinde $40000-50000^{\circ}\text{K}$ ve çekirdek füzyonu generatörlerinde $100-200$ milyon $^{\circ}\text{K}$ civarında seyretmektedir [13], [14]



Şekil 5. 9 Serbest atmosferde yanan (dengelenmemiş) azot plazmasında radyal yönde sıcaklık değişimi [13]

f) Plazmaya elektrik ve manyetik alanla etki edilebilmektedir. Elektrik ve manyetik alan içerisindeki bir yüklü parçacığa etkiyen kuvvet $\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q (\vec{V} \times \vec{B})$ olarak verilmektedir. Burada $q.E$ elektrik alanının yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet olup, bu kuvvetin oluşması yüklü parçacığın hareketli olmasını gerektirmemektedir. Bu kuvvet yüklü parçacıkların anot-katot doğrultusunda hareketini (enerjisini), dolayısıyla plazma akış hızını meydana getirmektedir. $q(\vec{V} \times \vec{B})$ ise, $\vec{B}$ indüksiyonuna sahip bir manyetik alan içerisindeki V hızına sahip bir q yüküne etkiyen kuvvettir. Bu Lorentz-kuvveti olarak bilinmektedir. Lorentz-Kuvveti daima hız yönüne diktir. Bu nedenle elektrik alanının aksine magnetik alan, yüklü parçacığın enerjisine etki etmemektedir. Sadece yüklü parçacığın hızının yönünü değiştirmektedir. Hızın büyüklüğüne bir etkisi yoktur. Şekil 5.10' da negatif yüke sahip bir parçacık (elektron) üzerine etkiyen Lorentz-Kuvveti $\vec{F} = -e(\vec{V} \times \vec{B})$ görülmektedir. Sonuçta gerek elektrik, gerekse magnetik alan, yüklü parçacıklara etki etmektedir. Plazma da çoğunlukla yüklü parçacıklardan meydana geldiği için, her iki alanda plazmaya etki etmektedir.



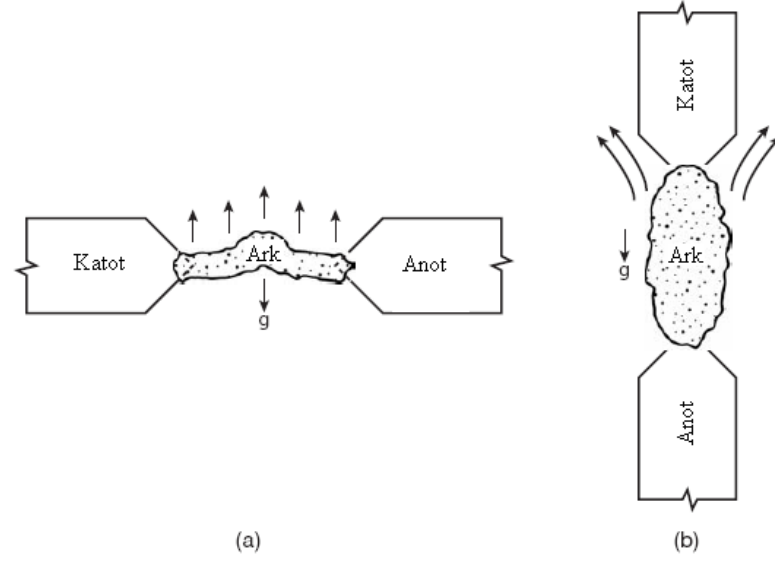
Şekil 5. 10 Manyetik Alan İçinde Hareketli Bir Elektrona Etkiyen Lorentz-Kuvveti [13]

g) Plazmayı magnetik ve termik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını sınırsız bir şekilde yükseltmek mümkündür [13].

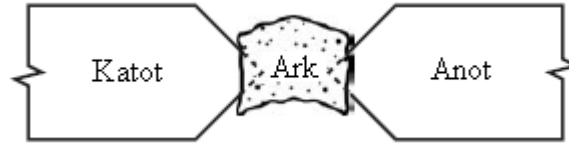
5.5 Plazma Prosesinde ve Plazma Kimyasında Uygulanan Ark Boşaltım Ayarları

Serbest yanma lineer arkları; iki elektrot arasında yanma olan en sade aksinel simetrik elektrik yanma arklarıdır. Bunlar yatay ve dikey ayarlanmış olarak şekil 5.11' de gösterilmektedir. Sir Humphrey Davy 19. Yüzyılda ilk olarak yatay arklara dikkat etmiştir. Eğer serbest yanma arkı dikeyse, katot üst kısma yerleştirilmelidir. Eğer ark uzunluğu çaptan kısa ise (Şekil 5.12), tıkanık ark deşarjı meydana gelmektedir. Bu tip

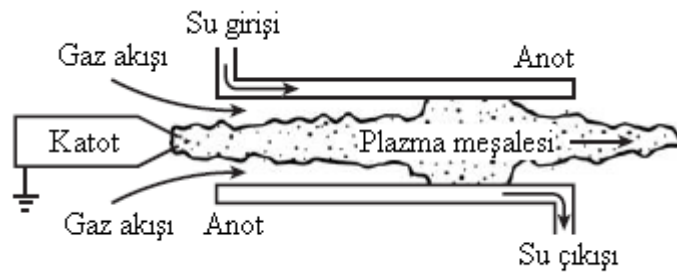
boşaltımlarda elektrotlar arasındaki mesafe yaklaşık 1 mm dir; voltaj, anot ve katot düşüşlerini içermektedir [16].



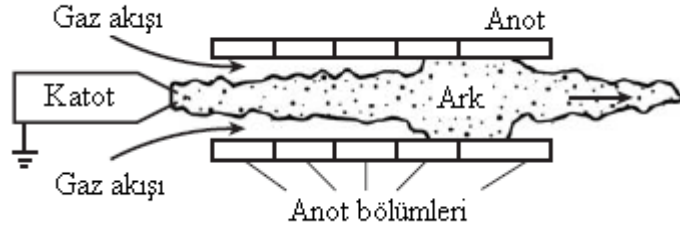
Şekil 5. 11 Serbest yanma ark boşaltımlarının (a) yatay ve (b) dikey kurulumları [16]



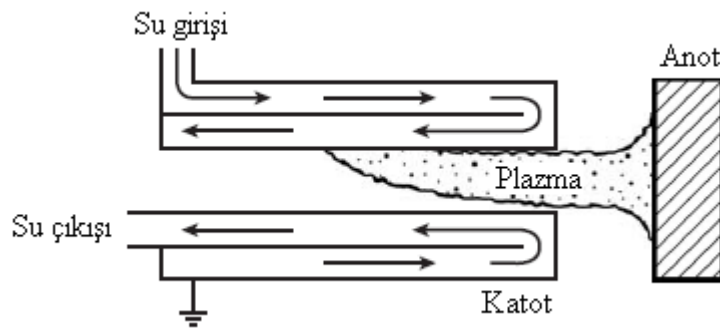
Şekil 5. 12 Dengelenmiş tıkanık ark boşaltımı [16]



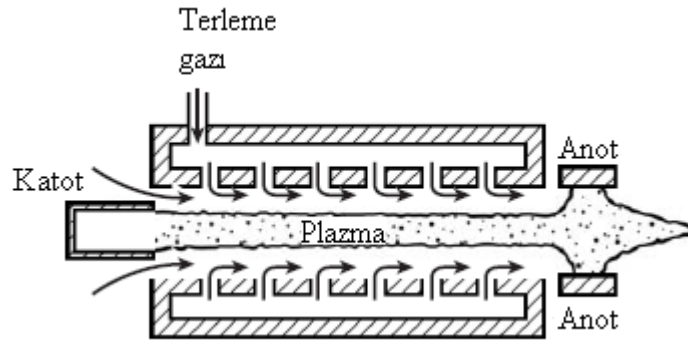
Şekil 5. 13 Duvar ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü [16]



Şekil 5. 14 Duvar ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü (Parçalara ayrılmış anot) [16]



Şekil 5. 15 Transfer edilmiş ark boşaltımının şematik görünüşü [16]



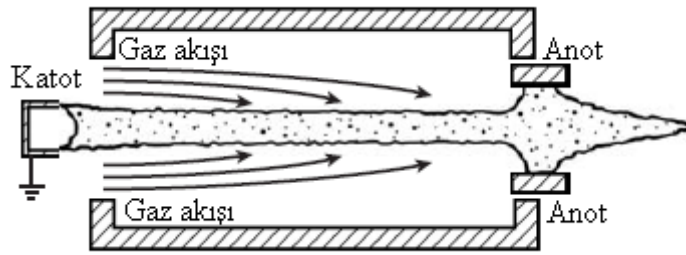
Şekil 5. 16 Terleme il dengelenmiş arkın şematik görünüşü [16]

Duvar ile dengelenmiş lineer arklar geniş olarak gaz ısıtmada kullanılmaktadır. Duvar ile dengelenmiş tek anotlu ark şematik olarak şekil 5.13' de gösterilmektedir. Bu kurulumda, katot eksensel ve anot ise içi boş eşeksenlidir. Ark eksensel simetrikdir.

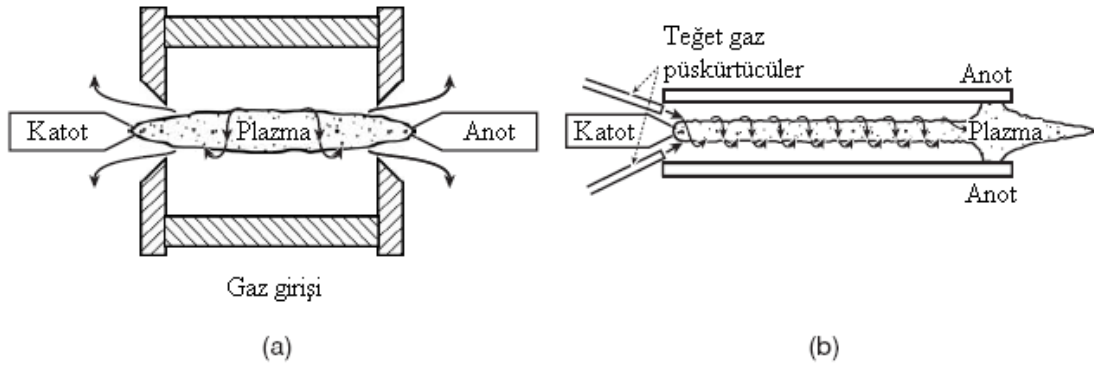
Ark, eksen boyunca her hangi bir noktadan anoda eklenebiliyorsa; daha iyi bir boşaltım sağlanır, buda parçalara ayrılmış anodun duvar ile dengelenmiş ark kurulumu olarak adlandırılmaktadır (Şekil 5.14). Bu sistemdeki anot duvarları su soğutmalıdır ve

elektiriksel olarak bölünüp izole edilmiştir. Bu tip bir kurulum eksensel voltajda lineer bir azalma sağlamaktadır. Ark daha geniş ve uzak bir anot bölümüne bağlanmaktadır. Su soğutmalı aktarılmış arklar (tükenmeyen katotlu) şekil 5.15’ de gösterilmiştir. Elektron üretimi içi boş katot duvarlarında alan emisyonu ile sağlanmaktadır. Buda mega watt gücündeki aktarılmış arkların binlerce saat faaliyet göstermesine izin vermektedir. Elektrik devresi, dış anoda ark transferi ile tamamlanmaktadır, bu anot malzemesi iletkenidir. Ark katot yüzeyi üzerinde ilerleyebilir, bu ilerleme kullanım ömrünü arttırmaktadır.

Akış ile dengelenmiş lineer arklar; boşalma ekseninde, ark kanallarına radyal soğutma suyu veya gazı verilerek dengelenmektedir. Bu yapılanma şekil 5.16’ da gösterilmiştir. Bu genellikle dengelenmiş terleme arkı olarak adlandırılır. Bu boşaltım, parçalanmış duvar ile dengelenmiş arklara benzer fakat soğutma akışkanının; halkalı yuvalar boyunca bölmeler arasında terlemesi, iç bölümlerin ömrünü uzatmaktadır. Başka bir lineer ark kurulumu yüksek boşaltım gücü sağlamaktadır, buna eşeksenli gaz akışı ile dengelenmiş ark denir (Şekil 5.17). Bu kurulumda anot ana plazma kanalından uzağa yerleştirilmektedir. Ark kanalı bir duvar yerine arkın dış yüzeyindeki eşeksenli bir gaz akışı ile dengelenmektedir. Eşeksenli akış, katmanlı olursa boşaltım odasının duvarları ısıtılmadan etkili bir dengeleme sağlanabilmektedir.



Şekil 5. 17 Eşeksenli gaz akışı ile dengelenmiş arkın şematik görünüşü [16]



Şekil 5. 18 Gaz akışının boşaltım etrafında dönmesi ile dengelenmiş arklar [16]

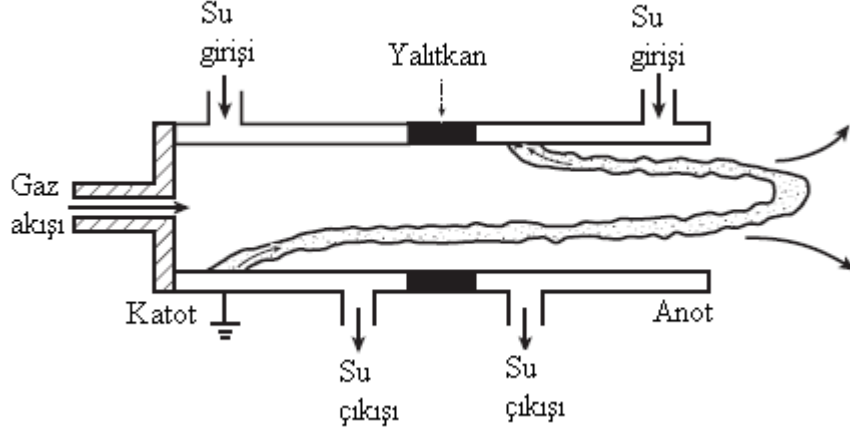
Akış ark sütunu (kolonu) etrafında dönerek dengeleme sağlanmaktadır. Boşaltım etrafında dönme ile dengelenmiş arklar için farklı kurulumlar şekil 5.18 (a) ve (b)' de gösterilmiştir. Ark kanalları boşaltım etrafında dönen gaz akışı ile dengelenmektedir. Gaz özel teget püskürtücülerden sisteme gönderilir. Boşaltım etrafında dönen gaz akışı ark kenarlarını soğutur ve ark kolonunu ile boşaltım boşluğu arasında sınır oluşturmaktadır.

Duvar ile dengelenmiş, transfer edilmeyen ve lineer olmayan arklar şekil 5.19' de gösterilmektedir. Bu arklar; yalıtkan ile ayrılmış soğutma suyu içine, oyuk silindirik katot ve eşeksenli anodun yerleştirilmesinden oluşmaktadır. Manyetik ($I \times B$) kuvvetler ark kaynağını elektrotların etrafında döndürmektedir. Buda elektrot ömrünü uzatır. Katot üzerindeki elektron üretimi alan emisyonu ile sağlanmaktadır. Transfer edilemeyen arkların eksenel simetrik biçimi plazma meşalesi veya ark püskürtmesi olarak bilinmektedir (Şekil 5.20). Ark konik bir boşlukta anotta üretilir ve gaz akışı ile dışarı ittirilmektedir. Isıtılmış gaz akışı çok yüksek sıcaklıktadır ve ark püskürtmesi bazen süpersonik hızlarda meydana gelmektedir.

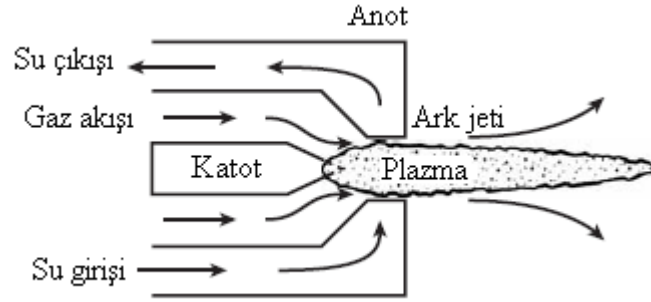
Manyetik alan ile dengelenmiş arklar şekil 5.21 (a) ve (b)' de gösterilmektedir. Dış eksenli manyetik alan $I \times B$ kuvvetlerini sağlamaktadır. Bu kuvvetler arkın dönmesine sebep olur ve anodu yüksek ısınmalardan korumaktadır.

Şekil 5.21 (a) duvar ve manyetik dengeleme ile sağlanan ark

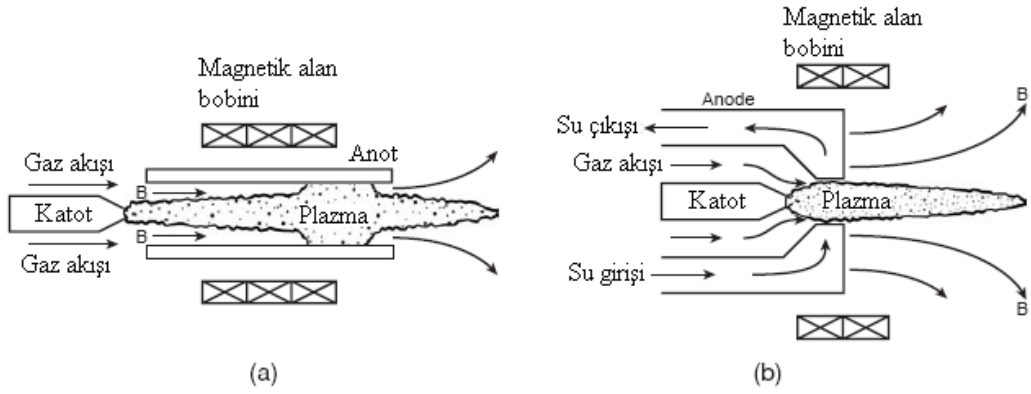
Şekil 5.21 (b) manyetik dengelenmiş plazma meşalesini göstermektedir. Manyetik dengeleme; duvar ve aerodinamik dengeleme için gerekli bir ektir [16].



Şekil 5. 19 Transfer edilmeyen ark boşaltımının şematik görünüşü [16]



Şekil 5. 20 Plazma meşalesinin şematik görünüşü [16]



Şekil 5. 21 Manyetik dengelenmiş farklı ark kurulumları (a,b) [16]

NANOPARTİKÜLLERİN ELEKTRİK ARK OLUŞTURMA (EAO) YÖNTEMİ İLE SENTEZİ LİTERATÜR ÖZETİ

Literatürdeki deneysel çalışmalar bölümünde; elektrik arkı oluşturularak sentezlenmiş Al ve diğer metalik nano partiküllerin, üretim koşullarının optimize edilmesi amacıyla yapılmış araştırmalara yer verilmektedir. Bu çalışmalarda üretilen nano partiküllerin karakterizasyon işlemleri ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

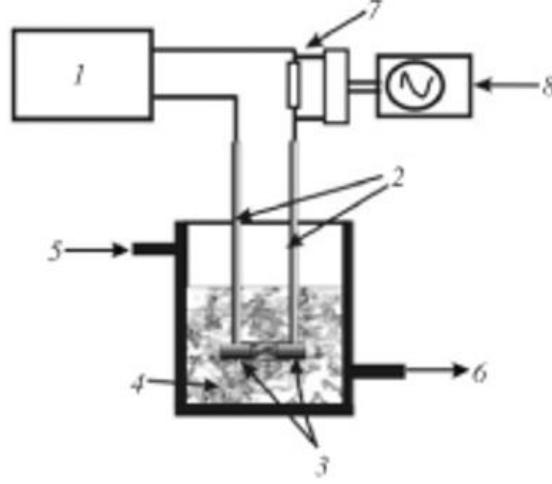
6.1 Bir Sıvı İçerisinde Elektrik Boşaltımı ile Nano Partikül Sentezi

Bu çalışmada, Cu-, WC-, ZnO- içeren nano partiküllerin, bir sıvı içerisinde elde edilmesi için elektrik boşaltımı kullanılmaktadır. Nano partiküllerin morfolojileri TEM analizi ile incelenmektedir.

Deneysel kısmı; elektrik boşaltımı yöntemi ile nano partikül sentezinden meydana gelmektedir. Kurulum şeması şekil 6.1’ de gösterilmektedir. Kurulum; boşaltım jeneratörü, elektrotlar, sentezin taşınacağı cam kap ve soğutma sistemi olmak üzere 4 temel elemandan oluşmaktadır. Boşaltım, sıvı içerisine (3 cm derinlik) yerleştirilmiş elektrotlar arasında gerçekleşmektedir. Sentezleme 100 ml sıvı içerisinde tamamlanmaktadır. Elektrotlar 6 mm çapında grafit, tungsten ve çinko çubuklardan oluşmaktadır. Bakır elektrotun enine kesiti 2x4 mm’ dir. Çalışma sıvısı olarak 0,001 M konsantrasyona sahip CuCl_2 , etil alkol ve saf su kullanılmaktadır. Elektrotlar arasındaki en uygun mesafe 0,3 mm’ dir. Boşaltım jeneratörü “kıvılcım” ve “ark” ayarları ile AC ve DC boşaltımı üretebilmektedir. DC boşaltımını sağlamak için bir diyot köprüsü kullanılmaktadır.

Kıvılcım deşarjı için gerekli en yüksek akım 60 A’ dir ve yarım boyda en yüksek deşarj süresi 30 μs n’ dir. Ark deşarjı için en yüksek akım 10 A, süre ise 4 msn’ dir. Sentezde 200V ve 260 V elektrotlara uygulanmaktadır (AC ve DC boşaltımı için). Örnekler

koloidal çözelti nano partiküller olarak elde edilmektedir. Sıvının buharlaştırılması ile nano tozlar açığa çıkmaktadır.



Şekil 6. 1 Nano partikül sentezi için deneysel düzenek kurulum şeması 1)Deşarj jeneratörü, 2)Elektrot tutucular, 3)Elektrotlar, 4)Çalışma sıvısı, 5) ve 6) Soğutucu sıvısı giriş ve çıkışı, 7) ve 8) Direnç ve elektrik titreşimlerini kayıt eden aygıt [19]

TEM çalışmaları için az miktarda sıvı (5 μ L) pipet yardımı ile bakır bölmeye alınır. Bakır bölmeler önce butilasetat ($C_6H_{12}O_2$) tabanlı yapışkan bileşenle kaplanır. Daha sonra yapışkan yüzey üzerine amorf karbon film ile sabitlenmektedir. Sentezlenmiş nano partiküllerin mikroskopik resimleri LEO 906E mikroskobu ile alınmaktadır. Cihaz 120 kV ile çalıştırılmaktadır. Elde edilen nano partiküller x-ışını kırınımı ($2\theta = 15-100^\circ$ bölgesinde) ile incelenmektedir [19].

Elektrik ark oluşturularak Cu-, WC- ve ZnO- içeren toplam 14 örnek elde edilmiştir. Sentezleme için deneysel koşullar çizelge 6.1' de gösterilmektedir. Elektrik boşaltımını sağlamak için Cu-C (grafit), W-C (grafit) ve Zn-Zn elektrot çiftleri kullanılmıştır. Çalışma sıvısı olarak; karbon kabuklu bakır içeren nano partiküller için $CuCl_2$ sulu çözeltisi; tungsten karbür nano partikül sentezi için etil alkol; çinko oksit nano partikülleri için ise su kullanılmıştır.

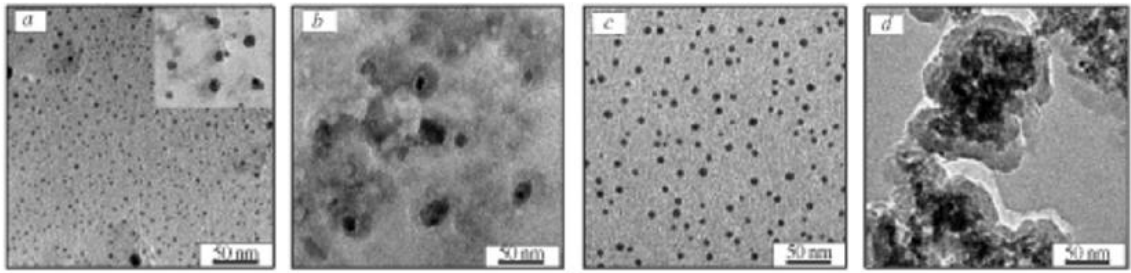
Çizelge 6. 1 Nano partikül sentezinde koşullar ve verimlilik [19]

Örnek no	Elektrot Malzemesi	Tip,en yüksek akım,deşarj süresi	Çalışma sıvısı	Sentezlenen kolloidalin rengi	Sentez verimliliği (mg/dk)
1	Cu C	AC kıvılcım, 60 A,30 µsn	CuCl ₂ sulu çözeltisi	Sarı	5,9
2	Cu C	AC ark, 10 A, 4 msn	CuCl ₂ sulu çözeltisi	Sarı	2,5
3	Cu (katot), C (anot)	DC kıvılcım, 60 A, 30 µsn	CuCl ₂ sulu çözeltisi	Hafif Sarımsı kahverengi	2,1
4	Cu (anot), C (katot)	DC kıvılcım, 60 A, 30 µsn	CuCl ₂ sulu çözeltisi	Sarı-Yeşil	6,9
5	Cu (katot), C (anot)	DC ark, 10 A, 4 msn	CuCl ₂ sulu çözeltisi	Koyu gri	1,9
6	Cu (anot), C (katot)	DC ark, 10 A, 4 msn	CuCl ₂ sulu çözeltisi	Sarı-Yeşil	3,3
7	W C	AC kıvılcım, 60 A, 30 µsn	C ₂ H ₅ OH	Siyah	2,5
8	W C	AC ark, 10 A, 4 msn	C ₂ H ₅ OH	Siyah	0,2
9	W (katot), C (anot)	DC kıvılcım, 60 A, 30 µsn	C ₂ H ₅ OH	Siyah	1,2
10	W (anot), C (katot)	DC kıvılcım, 60 A, 30 µsn	C ₂ H ₅ OH	Siyah	2,1
11	W (katot), C (anot)	DC ark, 10 A, 4 msn	C ₂ H ₅ OH	Siyah	0,1
12	W (anot), C (katot)	DC ark, 10 A, 4 msn	C ₂ H ₅ OH	Siyah	0,2
13	Zn Zn	AC kıvılcım, 60 A, 30 µsn	H ₂ O	Hafif mavi-gri	40,8
14	Zn Zn	AC ark, 10 A, 4 msn	H ₂ O	Hafif mavi-gri	31,8

Çizelge 6.1’ de gösterildiği gibi, nano partikül sentezinde en yüksek verimlilik bakır ve grafit elektrotlar arasında 6,9 mg/dk, tungsten ve grafit elektrotlar arasında 2,5 mg/dk, çinko elektrotları arasında ise 40,8 mg/dk’ dır. Genel olarak, nano partikül sentezinde verimlilik, kıvılcım boşaltımı kullanıldığında daha fazladır. Bu kural AC ve DC

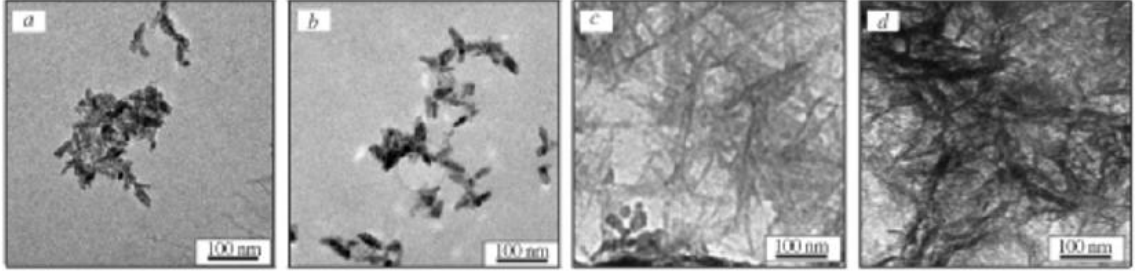
boşaltımlarında aynı kutupsal özelliğe sahip metalik ve grafit elektrotlar kullanıldığında geçerlidir. Aynı zamanda hem kıvılcım hem de ark boşaltımında metalik ve grafit elektrotlar kullanılırsa metalik elektrot anot olarak bağlandığında verimlilik daha yüksektir.

Boşaltım sıvı içerisinde gerçekleşirken, elektrotlardan buharlaşan malzemelerden meydana gelen hava kabarcıkları çıkmaktadır. Sentez başladıktan 20-30 sn sonra sıvı rengi değişmekte ve saydamlığı azalmaktadır. Örneğin, grafit-bakır elektrotlar arasında gerçekleşen arkta sıvının rengi sarı-yeşilden koyu griye doğru değişiklik göstermektedir.



Şekil 6. 2 Bakır ve grafit elektrot kullanılarak sentezlenen örnekler, kıvılcım boşaltımı (a), ark boşaltımı (b) TEM görüntüleri. Tungsten ve grafit elektrot kullanılarak sentezlenen örnekler AC kıvılcım (c), ark boşaltımı (d) TEM görüntüleri [19]

TEM sentezlenen nano malzemelerin morfolojisinin incelenmesinde kullanılmaktadır. Metalik (Cu, W) ve grafit elektrotların arasında AC kıvılcım ve ark boşaltımı ile sentezlenen örneklerin görüntüleri şekil 6.2' de gösterilmektedir. Cu-C (şekil 6.2 a) ve W-C (şekil 6.2 c) elektrotlar kullanılarak kıvılcım boşaltımı ile sentezlenmiş örnekler çok ince küresel partiküllere sahiptir (2-7 nm). Ark boşaltımı ile elde edilen örnekler (şekil 6.2 (b), (d)) ise daha büyük küresel partiküllere sahiptir (20 nm veya daha fazla). AC ark boşaltımı ile sentezlenen partiküller tipik çekirdek kabuğu yapısına sahiptir (Şekil 6.2 (b) ve (d) TEM görüntülerinde, çekirdekler açık gri tabaka ile sarılmıştır, karbon kabuk). Bakır içeren nano partiküller için çekirdekler 25 nm' den büyük değildir ve kabuklu partikül boyutu ≤ 50 nm' dir (şekil 6.2 b). WC- içeren nano partiküllerde büyük topaklaşmalar gözlenmektedir. Tungsten-grafit ve bakır elektrot katot olarak kullanıldığında bakır-grafit elektrotlar arasında DC ark boşaltımlarında çekirdek-kabuk tipi yapılar gözlenmektedir.



Şekil 6. 3 Çinko elektrot kullanılarak sentezlenen örnekler, (a) ve (c) kıvılcım boşaltımı; (b) ve (d) ark boşaltımı TEM örnekleri [19]

Nano partiküllerin morfolojisi sadece boşaltım parametrelerine bağlı değildir. Malzemenin kimyasal bileşimi de önemli bir etkidir. Nano partiküller bakır ve tungsten karbür içerdiklerinde çoğunlukla küresel şekle sahiptirler. ZnO- içeren nano partiküller ise iğnesel veya elipsoit şekildedir (şekil 6.3). Şekil 6.3’ de su içerisinde çinko elektrotlar arasında kıvılcım ve ark boşaltımı sağlanarak elde edilen örneklerin TEM görüntüleri gösterilmektedir. İğnelerin uzunluğu 150-200 nm ve genişliği 10-15 nm’ dir. Elipsoit nano partiküller gözlenmektedir. Topaklaşma nedeniyle partiküllerin boyutunu belirlemek zordur. Elipsoit nano partiküllerin lineer boyutlarına göre partikül boyutunun 8-15 nm (genişlik) ve 40-50 nm (uzunluk) arasında değişiklik gösterdiği tahmin edilmektedir [19].

Bu çalışmada analiz sonuçlarından elde edilen verilere göre; sıvı içerisinde elektrik boşaltımı kullanılarak elde edilen nano yapılar belirli fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Cu- ve WC- içeren nano partikülleri elde edilmesi için sıvı içerisinde elektrik boşaltımı yöntemini kullanılmıştır. Elde edilen nano partiküller küresel şekle sahip olup en küçüğün çapı 2 nm’ dir. İğne şeklindeki partiküllerin ise boyu 200 nm, eni ise 15 nm’ ye kadar değişmektedir. ZnO içeren elipsoit yapıların boyu 50 nm, eni ise 15 nm’ ye kadar değişiklik göstermektedir.

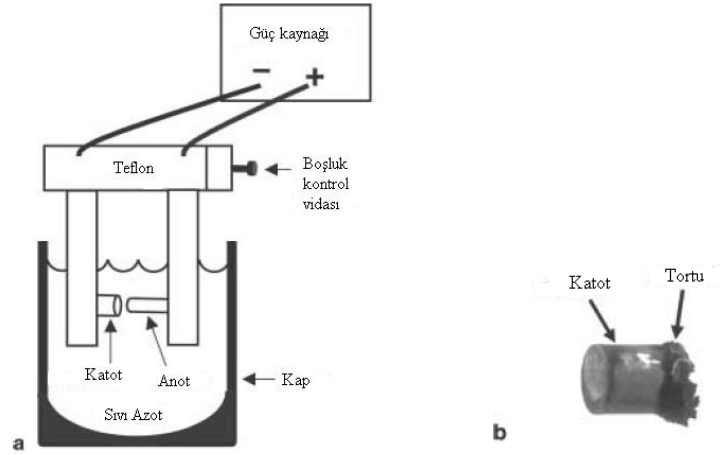
Bir metalik ve bir grafit elektrot arasında uygulanan boşaltım ile sentezlenmiş olan nano partiküllerin morfolojisi ve oluştuğu bileşimler; akım büyüklüğü ve süresi ile oynanarak değiştirilebilmektedir. Bu boşaltımlarda en yüksek 10 A akım ve 4 msn süre ile, çekirdek-kabuk tipi nano partiküller üretilmektedir. İki çinko elektrot kullanılarak sentezlenen nano partiküllerde; akım 60 A’ den 10 A’ e kadar, uygulama süresi 30 msn’ den 4 msn’ ye kadar değişiklik gösterse bile morfoloji ve bileşim içeriğinde değişiklik olmamaktadır [19].

6.2 Sıvı Azot İçerisinde Ark Boşaltımı ile Çok Duvarlı Karbon Nanotüplerin Sentezi

Bu araştırmada; çok duvarlı nanotüplerin (MWNTs), azot sıvısı içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenmesi anlatılmaktadır. Vakum ve soğutma sistemi yerine sıvı azot kullanılarak düşük maliyetlerde MWNTs üretilmektedir. Reaksiyon ürünleri %70 oranında MWNT içerebilir. Auger spektroskopisi analiz sonuçlarında MWNTs' de azota rastlanmamaktadır.

Ark boşaltımı yöntemiyle üretilen karbon nanotüpler (CNTs) yüksek kristallik özelliğine sahiptir. Geleneksel ark boşaltımı yöntemi, vakum ortamını ve verimli bir soğutma sistemini gerektirmektedir. Olk ve Ishigami geliştirmiş olduğu yöntem ise sıvı azot ile dolu bir bölmede ark boşaltımı ile CNTs sentezlenmesidir. Sistemde bulunan sıvı azot elektrotların istenmeyen gazlarla kirlenmesini ve sıcaklıklarının düşmesini sağlamaktadır. Bunun dışında CNTs bölme duvarlarına yapışmazlar ve temiz CNT örnekleri elde edilebilir. Reaksiyon ürünlerindeki CNTs in içeriği en fazla %70 oranındadır. Bu yüzden bu yöntem yüksek kristalli CNTs' in üretimi için ekonomik bir yoldur [20]

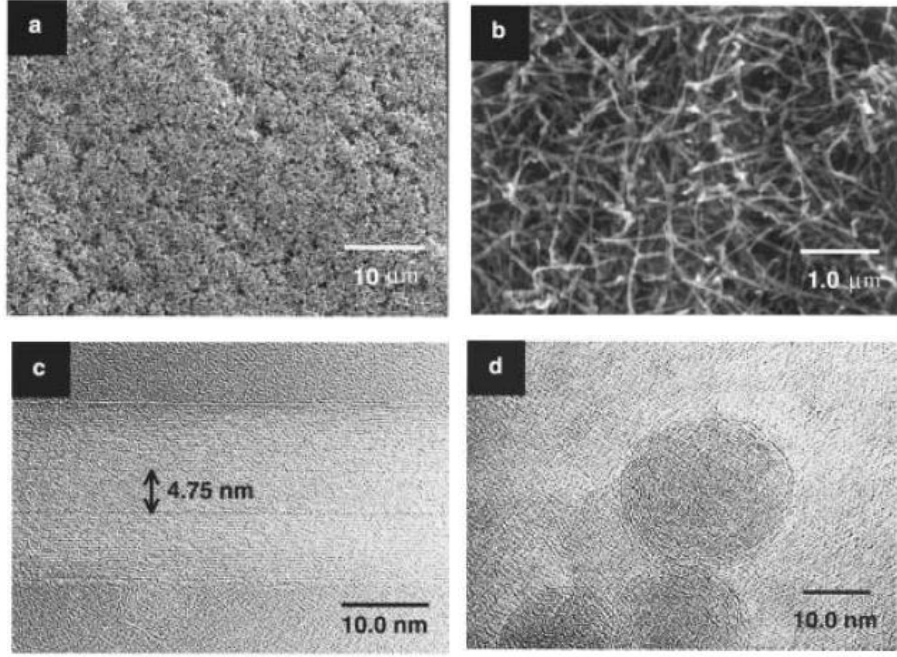
Deneysel kısmı; çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNTs) ark boşaltımı tekniği ile üretilmesini incelemektedir. Bu teknikte vakum yerine sıvı azot kullanılmaktadır. Şekil 6.4 (a) 'da deneyde kullanılan gereçler şematik olarak gösterilmektedir. Doğru akım, güç kaynağı ile cihaza uygulanmaktadır. Anot 8 mm çapında, katot ise 10 mm çapında saf karbondan meydana gelmektedir. Şişe şeklindeki kap sıvı azot ile doldurulur ve elektrotlar içerisine daldırılır. Voltaj 20 V – 27,5 V arasında, elektrotlar arasındaki mesafe ise anot ve katot arasında ark oluşacak şekilde ayarlanmaktadır. Elektrotlar arasında ark 1 mm den daha az bir mesafede gerçekleşmektedir ve 80 A den daha fazla bir akım oluşmaktadır.



Şekil 6. 4 a) Cihazın şematik çizimi, b) Katot üzerine yapışan zengin MWNTs' in şekli [20]

Oluşan ark boşaltımı sonucunda karbon, anottan buharlaşarak katoda yerleşmektedir. Ark boşaltımı bittikten sonra sıvı azot boşaltılarak, katot üzerinde biriken karbon malzemeler, analiz edilmek için alınmaktadır. Şekil 6.4 (b)' de katot üzerindeki çökelmeleri gösterilmektedir.

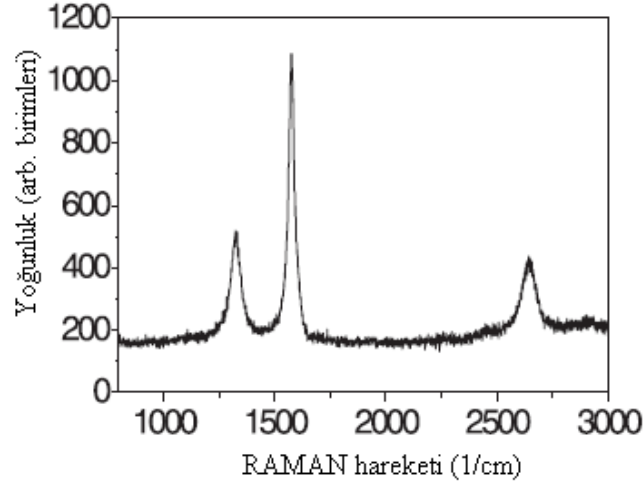
Katot üzerindeki MWNTs'in morfolojisi emisyon alan mikroskobu (FE-SEM) ile gözlenmektedir. Numuneler en az 1 saat kurutucuda kurutulur ve daha sonra FE-SEM incelemesi için Pt ile kaplanmaktadır. İvmelenme voltajı 8 kV' dur. MWNTs' in duvar yapısı TEM' de incelenmektedir. Sentezlenen karbon tortuları bir harç kullanılarak etil alkol içerisinde dağıtılır ve TEM e aktarılır. TEM incelemesi 200 keV' da yapılmaktadır. Yüzey morfolojisi ve duvar yapısı şekil 6.5' de gösterilmektedir.



Şekil 6. 5 Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenmiş MWNTs (27,5 V) a) Düşük büyütmede SEM görüntüsü b) Yüksek büyütmede SEM görüntüsü c) MWNT TEM görüntüsü d) Halka şeklindeki karbon partiküllerinin TEM görüntüsü [20]

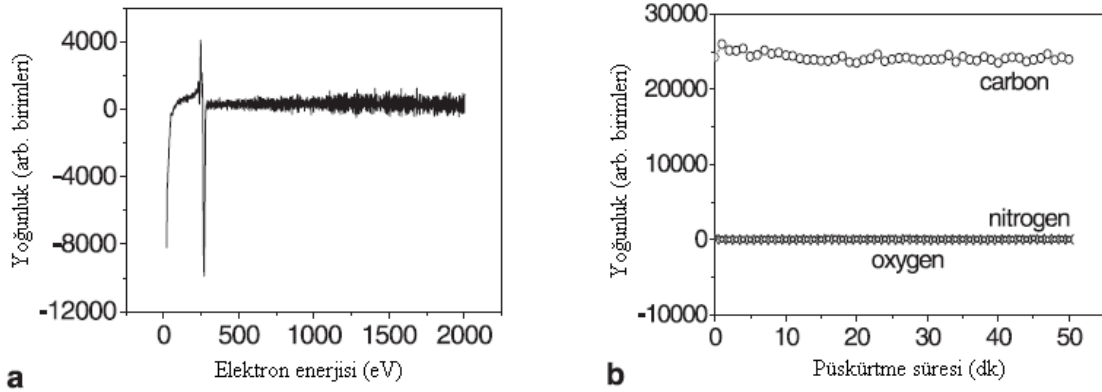
Partiküllerin etrafındaki lifli yapılar SEM ile görüntülenmektedir (Şekil 6.5 (a) ve (b)). Şekil 6.5 (c) ve (d)' de MWNTs ve karbon halkaları görülmektedir. Şekil 6.5' de gösterilen örnekler 27,5 V DC' de sentezlenmektedir. Açık bir şekilde, MWNTs miktarı karbon partiküllerinden daha fazladır. MWNTS' in çapı 20-50 nm ve boyları birkaç μm ' dir.

Karbon katmanının kristalliği Raman spektroskopu ile belirlenmektedir. Şekil 6.6 karbon katmanına ait Raman spektrumlarının birinci ve ikinci basamak piklerini göstermektedir. Birinci pik basamağı (1575.2 cm^{-1} , G-band) grafit tabakalı yapıyı temsil etmektedir. Düzensiz uyarılmış pikler (1331.6 cm^{-1} , D-band) ise hatalı yapıyı göstermektedir. Yoğunluk oranı pik alanlarından hesaplanmaktadır ve ($I_{1331,6\text{ cm}^{-1}} / I_{1575,2\text{ cm}^{-1}}$) 0,4204' dür. Pik alanı ürün pik boyu ve yarı pik genişliğinden hesaplanır.



Şekil 6. 6 Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenmiş karbon katmanının Raman spektrumu [20]

Auger elektron spektroskopisi ile karbon tabakasının yüzeydeki ve iç kısmındaki atom bileşeni analiz edilmektedir. Şekil 6.7 (a)' da gösterildiği gibi saf karbon elementine bağlı olarak 270 eV' da sadece bir keskin pik gözlenmektedir. Şekil 6.7 (b) görüldüğü gibi karbon tortusunun içerisinde herhangi bir bileşen gözlenmemektedir ve saf karbondan meydana gelmektedir. Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenen MWNTs, azot içermemektedir [20].



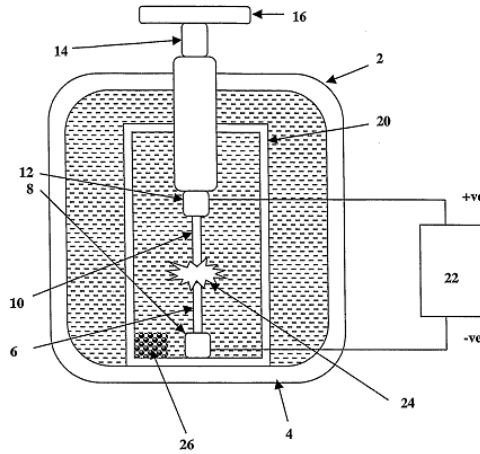
Şekil 6. 7 Sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile üretilmiş karbon tabakasının Auger elektron spektroskopisi (27,5 V) a) İlk üretilmiş Raman spektrumu b) Karbon tabakasının derin kesiti (kazıma oranı : 24 Å/dakika) [20]

Sonuç olarak, sıvı azot içerisinde ark boşaltımı ile yüksek saflıkta MWNTs sentezlenmektedir. Bu teknik yüksek saflıkta büyük ölçekli MWNTs sentezlenmesinde pratik bir yöntem olabilir. Büyük olasılıkla grafit çubuk katalizör kullanılarak aynı cihaz ile tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNTs) de sentezlenebilir [20].

6.3 Sıvı Azot İçerisinde Elektrik Arkı Oluşturarak Nano Partikül Sentezi

Bu çalışmada; metalik nano partiküllerin, azot sıvısı içerisinde ark boşaltımı ile sentezlenmesi anlatılmaktadır. Sentezlenen nano partiküllerin morfolojileri, TEM analizi ile incelenmektedir.

Deneysel kısmı; sıvı azot içerisinde elektrik arkı oluşturma yöntemi ile metalik nano partikül sentezinden meydana gelmektedir. Kurulum şeması şekil 6.8' de gösterilmektedir. Cihaz ısı koruyucu duvara (4) sahip bir kaptan (2) meydana gelmektedir. Elektrotlar (6 ve 10), bakır bloklara (8 ve 12) takılıdır. (10) ile gösterilmiş elektrot, kabın üzerinde bulunan çubuk (14) ile elle ayar kafasına (16) bağlıdır. Ayar kafasının döndürülmesi ile çubuk (14) vida gibi (10) nolu elektrotun aşağı yukarı oynamasını sağlamaktadır. Anot (10) ile katot (6) arasındaki konum bir yapı (20) ile sağlamlaştırılır. DC güç sağlayıcısı (22) 90 A e kadar güç sağlar ve kabın dışındadır. Elektrik bağlantısı; anot ve katodun bağlı olduğu bakır bloklardan geçmektedir.



Şekil 6. 8 Cihazın kurulum şeması [8]

Kullanımda, anot ve katot birbirine temas edecek şekilde ayarlanır. Kap sıvı azotla doldurulur ve kapatılır. Isıl denge sağlandıktan sonra elektrotlara DC akımı verilir. İki elektrot arasında elektrik arkı oluşana kadar ayar kafası çevrilir ve elektrotların birbirinden uzaklaşması sağlanır. Sistemde ilk olarak elektrik arkı oluşmaktadır. Daha sonra anot yada katodun yüzeyinden ergime yada buharlaşma başlar. Bu ergime yada buharlaşma damlacıklara dönüşür. Su verme işlemi (sıvı azot) ile damlacıklar mikron altı tozlar halinde (26) çökerler. Sonuç olarak anot ve katot arasındaki mesafe anottan malzeme taşınımı sayesinde artar bu yüzden ark dengesizleşir. Tozların devamlı üretimi sırasında anot, ayar kafası yardımı ile aşağı indirilerek ark dengesi sağlanır. Buda anot

ve katot arasındaki aralığın dengede kalmasını ve dolayısıyla oluşan arkın (24) kararlı olmasını sağlamaktadır. İşlem tamamlandıktan sonra, elektrotlar kap içerisinde çıkarılır. Nano partikülleri içeren sıvı azot depolama kabına dökülür ve sıvı azotun buharlaşması ile nano partiküller elde edilir [8].

Bu çalışmada, değişik elektrot çiftleri (titanyum-tungsten, demir-tungsten, alüminyum-tungsten, gri dökme demir-gri dökme demir) üzerinde çalışılmıştır. Farklı sürelerde değişik akımlar uygulanarak nano partiküller elde edilmiştir.

Örnek 1:

Anot: 6 mm çapında titanyum çubuk

Katot: 3 mm çapında tungsten çubuk

60 A' lik akım 40 sn boyunca uygulanmaktadır. İşlem sonunda 1 g TiN tozu elde edilmektedir. TEM incelemeleri, tanelerin ortalama boyutunun 40 nm olduğunu göstermektedir. Partiküller yığın şeklinde bulunmaktadır (Şekil 6.9).

Örnek 2:

Anot: 6 mm çapında titanium çubuk

Katot : 3 mm çapında tungsten çubuk

40 A' lik akım 40 sn boyunca uygulanmaktadır. İşlem sonunda 1 g Ti tozu elde edilmektedir. TEM incelemeleri, tanelerin ortalama boyutunun 90 nm olduğunu göstermektedir. Partiküller yığın şeklinde bulunmaktadır (Şekil 6.10).



Şekil 6. 9 Elde edilen TiN tozunun TEM görüntüsü [8]



Şekil 6. 10 Elde edilen Ti tozunun TEM görüntüsü [8]

Örnek 3:

Anot 6 mm çapında demir çubuk

Katot 3 mm çapında tungsten çubuk

60 A' lik akım 40 sn boyunca uygulanmaktadır. İşlem sonunda 1 g demir tozu elde edilmektedir. TEM incelemeleri, tanelerin ortalama boyutunun 60 nm olduğunu göstermektedir (Şekil 6.11).



Şekil 6. 11 Elde edilen Fe tozunun TEM görüntüsü [8]

Örnek 4:

Anot 6 mm çapında Al çubuk

Katot 3 mm çapında tungsten çubuk

40 A' lik akım 30 sn boyunca uygulanmaktadır. İşlem sonunda 3 g Al tozu elde edilmektedir. TEM incelemeleri, tanelerin ortalama boyutunun 100 nm olduğunu göstermektedir.

Örnek 5:

Anot 3 mm çapında Fe-2,5 %C (gri dökme demir) çubuk

Katot 6 mm çapında Fe-2. 5% C (gri dökme demir) çubuk

60 A' lik akım 1 sn uygulanmaktadır. İşlem sonunda 1 g dökme demir tozu elde edilmektedir. SEM incelemeleri, partiküllerin %20' sinin 1 μm ' den daha küçük olduğunu belirlenmektedir. Taneciklerin büyük bir kısmı küresel yapıya sahiptir.

Bu çalışmadan elde edilen verilere göre partikül büyüklüğü, dağılım ve morfoloji; akım yoğunluğu, ark süresi, elektrot durumları, elektrot hareketi, elektrot malzemesi, sıcaklık ve doğal soğutma sıvısı değişimi ile kontrol edilebilmektedir. Örneğin; dökme demir düşük ergime noktasına sahiptir. Bu yüzden elektrotlarda büyük hacimsel ergimeler meydana gelmektedir. Büyük hacimde ergiyen malzemeler hızlı bir şekilde su verme işlemine tabi tutulamaz. Böylelikle örnek 5' de olduğu gibi partiküllerin %20' si 1 μm ' den küçüktür.

Ark akımın düşürülmesi (aynı zamanda sıcaklığında) ile hacimsel ergime azalırken, su verme oranı artmaktadır. Bu yüzden 1 μm çapındaki partiküllerin oranının da arttığı gözlenmektedir [8].

6.4 Ark Oluşturarak Al Nano Partikül Sentezinde Çarpışma Ortamı ve Akımın Etkisi

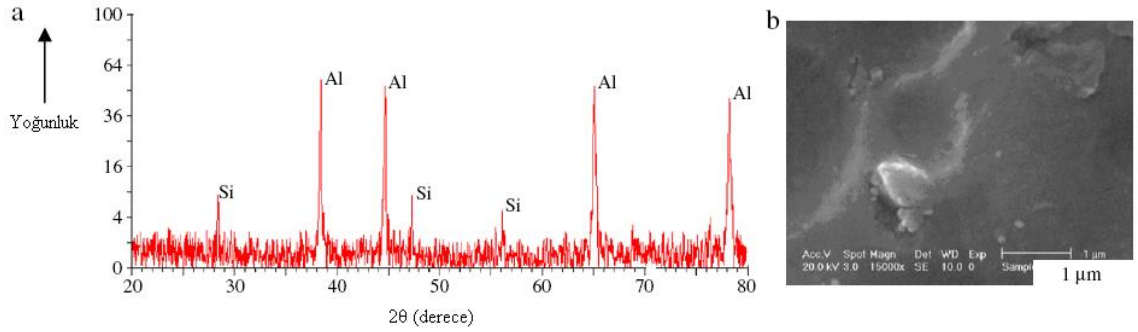
Al nano partikül üretiminde, arkı en iyi şekilde kullanmak için 6 farklı ortamda (etilen glikol, saf su, sıvı azot, gaz azot, ayçiçeği yağı ve musluk suyu), 3 farklı akımda (50, 100 ve 150 A/cm) araştırmalar yapılmıştır. Araştırmaların amacı; en iyi ark boşalmasını sağlamak ve bununla beraber yüksek verimlilikte (%91,5), saf ve küçük boyutlarda (26,6 nm) Al nano partiküllerinin (Nps) üretimini gerçekleştirmektir.

Deneysel kısmı; DC ark boşaltımı tekniği kullanılarak yüksek yoğunluktaki akım (50-150 A/cm²) atlaması ile metal çubuğun patlamasından meydana gelmektedir. Bu yüzden ark boşaltımı deneylerde yüksek yoğunlukta (%95,5), 2 mm çapında ve 40 mm uzunluğunda Al çubuklar kullanılmaktadır. Katot çubuk sabit, anot ise hareketlidir. Ark boşaltımı; etilen glikol (EG), saf su, sıvı azot, gaz azot, musluk suyu ve ayçiçeği yağı içerisinde gerçekleşmektedir. Bu ortamlar düşük patlama riskini önlemektedir. Aynı

zamanda sıvı ortam buharlaşmış alüminyumun katı nano yapılara dönüşmesinde büyük rol oynamaktadır. Ark boşaltımı anodun katottan yavaşça ayrılmasıyla başlamaktadır. Sonuç olarak; sürekli boşaltım akımının sağlanması için katot-anot boşluğu 1 mm civarında tutulmaktadır (25 V). Elektrotları birbirinden ayırmak voltajın artmasını sağlamaktadır. Sabit boşaltım sağlandığında, üretilen voltajlar ve akımlar kaydedilmektedir. Orta seviyede bir ark oluşturmak için iki elektrot arasındaki en iyi açı 85° dir. Ark yöntemi sırasında, su ve etilen glikol içerisinde plazma buharlaşması veya anot çözülmesine bağlı olarak gaz kabarcıkları oluşmaktadır. Bu gaz kabarcıkları yoğunlaşma ortamı olarak davranırlar ve son ürünü su ve etilen glikol yüzeyine taşırlar. Nano yapıların karakterizasyonu, Holland Philips Xpert Xray toz dağılım (XRD) difraktometresi ($\text{CuK}=0,9$; ışınım, $\lambda= 0,154056$ nm, tarama hızı $2^{\circ}/\text{dakika}$ 20° den 80° 'ye kadar (2θ)) ile yapılmaktadır. Ek olarak; partikül şekli ve morfolojisi Holland Philips XL30 mikroskobunun tarama elektron mikroskopisi (SEM) ile belirlenmektedir (ivmelenme voltajı 20kV). Örneklerin sitokiyometri (tepkir ve tepkenlerin, tepkimeyi gerçekleştirmesi için ısıdevingen ve varlıkdevingen koşullara bağlı oranları) ve kimyasal bileşimi enerji-dağılım X-ışını spektroskopisi (EDX) ile belirlenmektedir. Örneklerin yapısal karakterizasyonu X-ışını difraksiyonu (XRD) kullanılarak yapılmaktadır. Ortalama tane boyutu ve tanelerin difraksiyon piki ile olan özelliklerini hesaplamak için Scherrer eşitliği kullanılmaktadır. Termal gravimetrik ve farklı termal analizler (TGA-DTA) (PL, Termal Bilimler STA 1500, UK) Al Nps'inin termal bozulma ve oksidasyon davranışının karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Bu teknik; inert (Ar) veya oksitleyici atmosferlerde, oda sıcaklığından 800°C ' ye ($10^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$ oranla) kadar uygulanmaktadır [22]

Alüminyum nano partiküllerin (Al Nps) DC ark oluşturularak üretimi için 2 mm çapında, 40 mm uzunluğunda, %95,5 saflıkta Al elektrotlar kullanılmaktadır. Bu kullanılan elektrotlar doğrudan Al Nps' ine çevrilmektedir. 50, 100, 150 A farklı ortamlarda (EG, saf su, sıvı azot, gaz azot, musluk suyu ve ayçiçeği yağı) uygulanmaktadır. Ark boşaltımı meydana gelmeden önce alüminyum elektrotların XRD örnekleri (Si izleri görülmektedir) ve SEM görüntüsü (herhangi bir nano yapıya rastlanmamaktadır) şekil 6.12' de gösterilmektedir. Farklı ortamlarda ark boşaltımından sonra elde edilen SEM ve XRD örneklerine göre nano partiküllerin boyutları, morfolojisi ve kimyasal bileşimi şekil 6.13 ve 6.14' de gösterilmektedir. 50 A akımda farklı ortamlarda elde edilen nano partiküllerin boyutu: etilen glikol içerisinde 26,6 nm

(şekil 6.13 a), saf su içerisinde 30 nm (şekil 6.13 b), sıvı azot içerisinde 30,8 nm (şekil 6.13 c), gaz azot içerisinde 33,1 nm (şekil 6.13 d), ayçiçeği yağı içerisinde 34,9 nm (şekil 6.13 e) ve musluk suyu içerisinde (şekil 6.13 f) 40,9 nm' dir. Bu örnekler Al Nps' in boyutunun ortama bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Aynı zamanda partikül boyutu ve yayılma kararlılığı arasında da ilişki vardır. Sıvı içerisinde, ortamda yayılma kararlılığı derecesi çökelme derecesinin görsel incelenmesi sonucu belirlenmektedir. Saf su içerisinde nano partiküller çok iyi dağılmaktadır (yüksek kararlı), ayrı ayrı yoğun bir şekilde dibe çökmektedir (şekil 6.13 b). Musluk suyu içerisinde partiküller iyi dağılmamaktadır (düşük kararlılık), kümeler halinde çökmekte ve daha fazla miktarda çökelti oluşturmaktadır (şekil 6.13 f). Aynı zamanda; saf suyun düşük viskozitesi ve musluk suyunun safsızlığı nano partiküllerin dağılma kabiliyetinde açık farklılıklar yaratmaktadır.



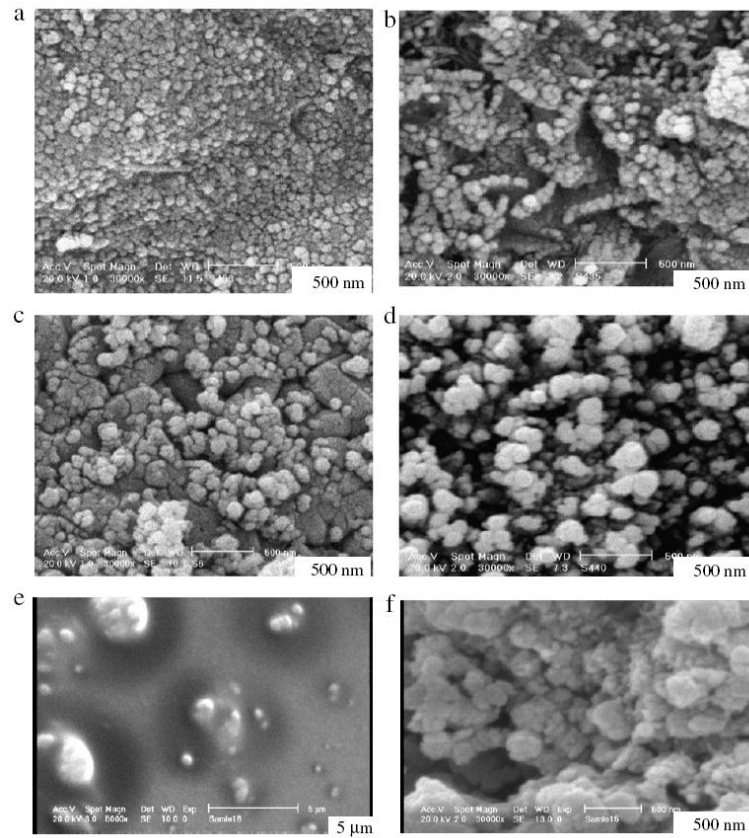
Şekil 6. 12 Ark boşaltımı olmadan önce alüminyum elektrotlarının XRD örnekleri (a) ve SEM görüntüsü (b) [22]

Saf su içerisinde dağılmanın etkisi gözlenmektedir (30 nm boyunda küçük Al Nps) ve musluk suyu içerisinde düşük dağılmalar görülmektedir (40,9 nm boyutunda daha büyük Al Nps). Bu sonuçlardan; EG' ün Al Nps' ini korozyondan koruduğu çıkarılmaktadır (Şekil 6.15).

Çizelge 6.2' deki veriler; Al nano partiküllerinin verimi ile ortam ilişkisini göstermektedir. Başlangıç elektrotlarında Si izleri olmasına rağmen, düşük oranları nedeniyle EDX element analizinde tespit edilememektedir (XRD ile yapılmaktadır) [22].

Çizelge 6. 2 Farklı ortamlarda 50A/cm² akımla üretilen Al Nps' inin, başlangıç Al elektrotları ile karşılaştırılması için yapılmış EDX element analizi [22]

Element/Ortam	Ağırlık %	Atomik %
Başlangıç Al	95,5	93,19
Al/etilen glikol	91,5	93,93
Al/saf su	90,2	90,76
Al/sıvı azot	87,5	88,00
Al/gaz azot	85,4	84,89
Al/ayçiçeği yağı	83,1	83,52
Al/musluk suyu	82,2	80,75

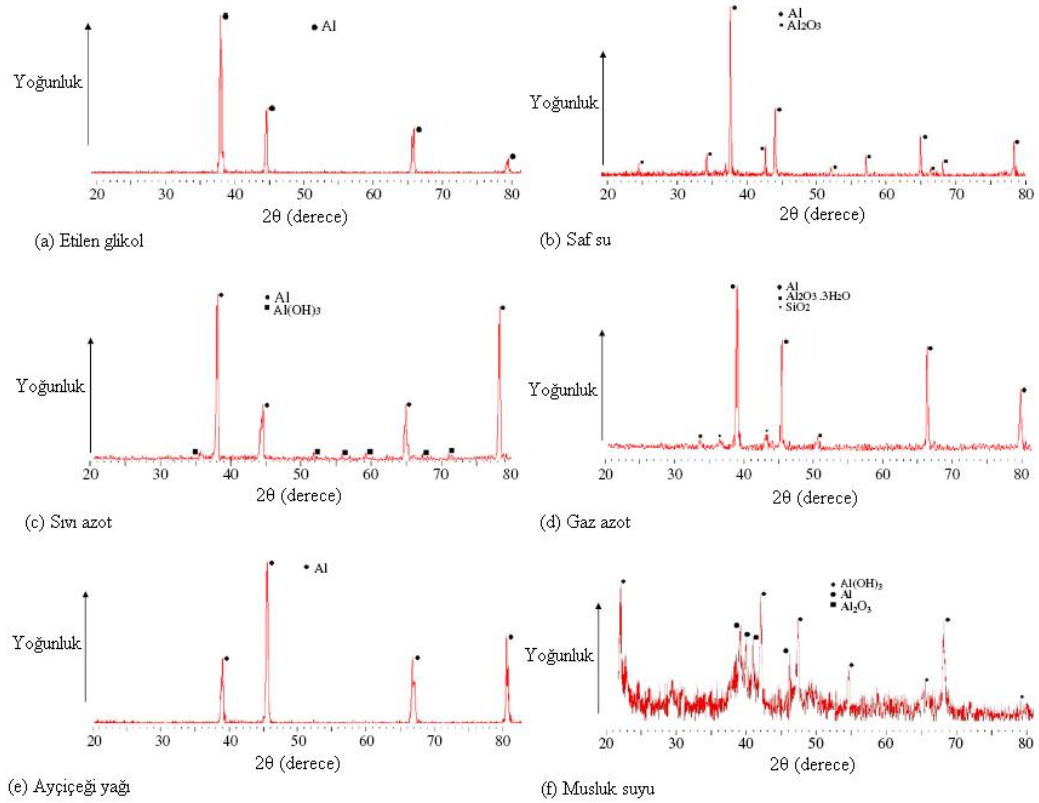


Şekil 6. 13 Farklı ortamlarda ark boşaltımına maruz kalan Al elektrotların SEM görüntüleri: Etilen glikol (a), saf su (b), sıvı azot (c), gaz azot (d), ayçiçeği yağı (e) ve musluk suyu (f) [22]

Etilen glikol; en saf, en verimli, en küçük (26,6 nm), havada kararlı ve küresel morfolojiye sahip Al Nps' inin üretimi için uygun bir ortamdır (şekil 6.13 a ve 6.14 a). Ark boşaltımı ile başlangıç elektrot çubukları gri talaşlara döner ve EG üzerinde yüzmektedir. Ortam nano partiküllerin rengine, bileşimine, boyutuna ve şekline etki etmektedir. Topaklaşmayı önlemek ve çekirdek büyümesini düşürmek için EG' nin

kaplama özelliğinden yararlanılabilir, ayrıca bu organik kaplama gibi de kullanılabilir (şekil 6.15). EG, Al Nps' ini kimyasal olarak etkiler, partikül yüzeyini oksijene karşı korur ve havada bırakıldığında kendi kendine yanmasını önler. Böylelikle EG; küçük ve küresel morfolojiye sahip Al Nps' in dağılmasında rol oynamaktadır.

Yüzey gerilimini azaltan madde ve stabilizatör olmadan Al Nps' i etilen glikol molekülleri tarafından sarılmaktadır. Böylelikle bir alüminyum koloidal yapısı bozulmadan 190 °C' ye kadar ısıtılabilir. Musluk suyu içerisinde; Al Nps' i (40,9 nm) ile birlikte nano alümina (Al_2O_3 , 49,8 nm) ve nanobayerit ($Al(OH)_3$, 50,2 nm) da üretilmektedir (şekil 6.13f ve 6.14f). Üç farklı nano ürünün elde edilmesinin yanı sıra; su içerisinde partiküllerin topaklaşması veya partiküllerin yapışarak küçük kümeler halinde toplanma eğilimi vardır.

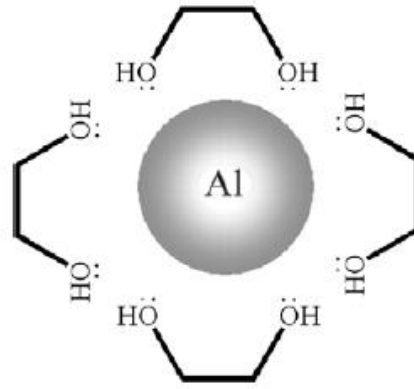


Şekil 6. 14 Farklı ortamlarda ark boşaltımına maruz kalan Al elektrotların XRD örneklerinin karşılaştırılması [22]

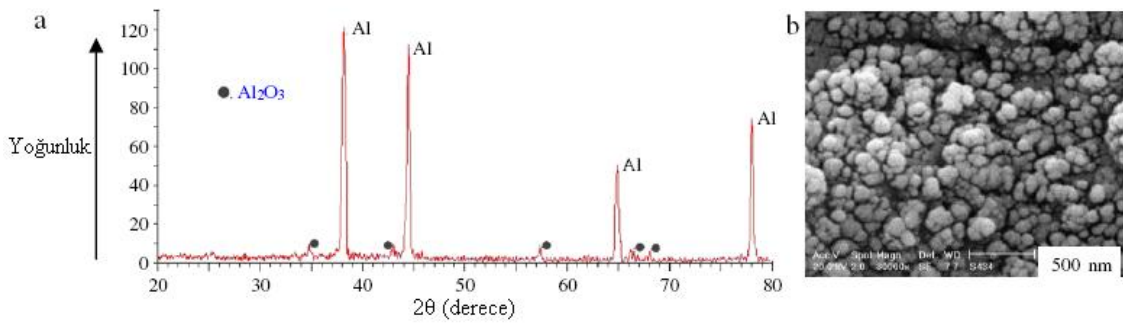
Bu eğilim nano partiküllerin dağılmasını ve etkili kullanımını zorlaştırmaktadır. Buna rağmen gri Al Nps ürünleri kolaylıkla koyu nano oksit tozlarından (Al_2O_3 ; $\text{Al}(\text{OH})_3$) ayrılabilir.

Oda sıcaklığında metal oksitlerin oluşması Al Nps' in su ile reaksiyona girebileceğini göstermektedir. İnce alüminyum partikülleri ile su arasındaki etkileşim kimyasal analizlerde zorluk yaratmaktadır. Yine de nano partiküller su içerisinde elde edilebilir fakat partiküllerin tek tek dağılma şansı azdır. Bunun sebebi; Al Nps' inin sıvı içerisinde yüksek yüzey enerjisine sahip olmasıdır. XRD örnekleri, $2\theta = 37,60^\circ$; $40,57^\circ$ de yüksek yoğunlukta pikler ((201) ve (000)) göstermektedir. Bu pikler $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve Al_2O_3 ' ye aittir (Şekil 6.14 f). Meydana gelen Al Np oksitleri; $\text{Al}(\text{OH})_3$ ve Al_2O_3 açısından monoklinik ve amorf kristallik yapıları incelenmektedir. Bu ayrılabilir Al Np oksitleri ($\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3) seramik ve alev geciktirici sanayinde önemlidir. Su içerisinde üretilmiş Al Nps' in EDX analizleri kütlece (% 82,2) ve atomsal (%80,75) olarak en düşük değerlere sahiptir.

Buna karşın musluk suyu ve saf su içerisinde ark üretimi incelendiği zaman, Al Nps' in saf su içerisinde daha yüksek verimde, saflıkta, daha iyi dağılmış ve küçük (10 nm daha küçük) oldukları gözlenmektedir. Ayrıca oluşan safsızlık (Al_2O_3) daha azdır (Şekil 6.13 b ve 6.14 b). Al Nps yüksek dengeye sahip olduğunda %0,5 nişasta kullanılmaktadır. Nişasta Al Nps' inin saf su içerisinde topaklaşmasını önlemektedir. Böylece yüksek dağılma kabiliyeti Al Nps' in ortalama boyutunu (20,1 nm) düşürmektedir. Aynı zamanda üretilen Al Nps' in saflığını (daha az Al_2O_3) arttırmaktadır. XRD ve SEM görüntüleri (50 A/cm^2 akımda) nişasta ve saf su ile karıştırılmış Al Nps' inin dar alana yayıldığını göstermektedir (Şekil 6.16 a ve b). Kullanılan en mükemmel ortam EG' dir. Saf (Al_2O_3 izlerine rastlanmamaktadır), verimli (%91,5) ve dağılmış Al Nps' i EG ortamında üretilmektedir. Aynı zamanda ortamlar içerisinde en küçük Al nano partiküller (26,6 nm) EG içerisinde elde edilmektedir (Şekil 6.13 ve 6.14).



Şekil 6. 15 Al Nps' i etilen glikol ile kaplanmasının şematik görünüşü [22]



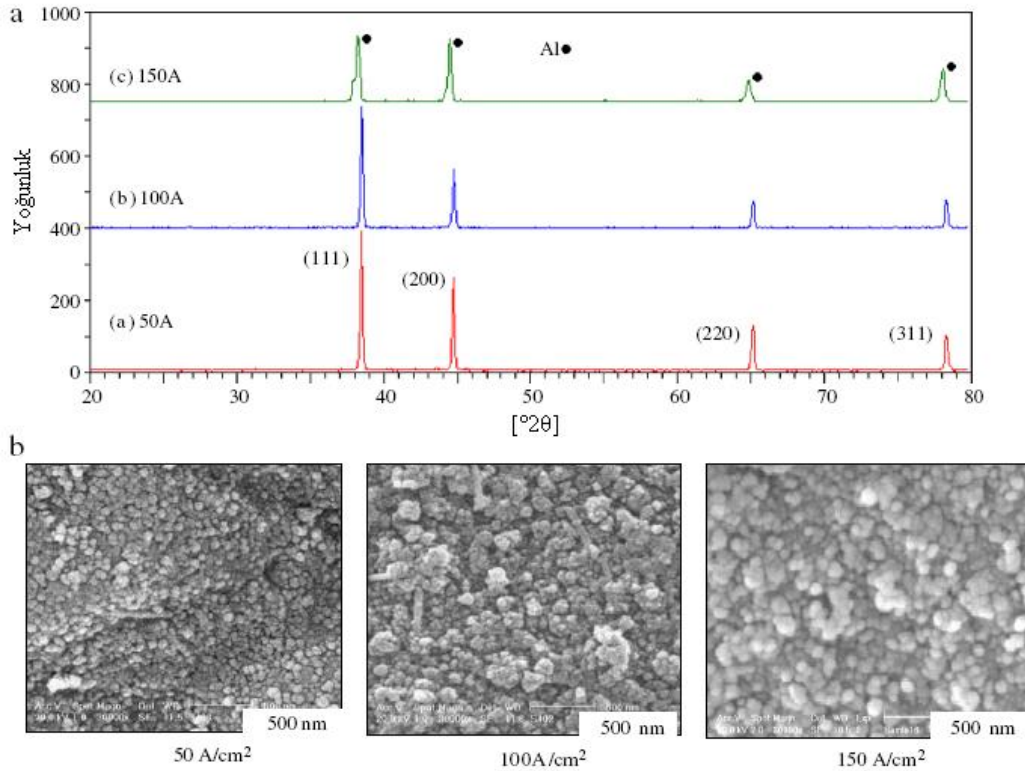
Şekil 6. 16 % 0,5 nişasta içeren saf su içerisinde 50 A/cm² akımla üretilmiş Al Nps' in (a) XRD örnekleri ve (b) SEM görüntüleri [22]

Gaz azot içerisinde daha az dağılma ve daha fazla topaklaşma olmaktadır. Al Nps' le beraber $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve SiO_2 safsızlık elemanları da üretilmektedir (Şekil 6.13 d ve 6.14 d). Elde edilen nano partiküllerin ortalama boyutu 33,1 nm' dir. Gaz azot içerisinde elde edilen Al Nps' in XRD örneği, etilen glikol ile aynıdır (Şekil 6.14 d). Ark boşaltımından sonra, gri Al Nps' i daha hafif partiküllerle bir araya gelir. Ark sonrası gri tozların oluşması, Al elektrotların tamamen nano ürünlere dönüşmediğini göstermektedir. Gaz azot ortamını sıvı azot ile karşılaştırsak; sıvı azot içerisinde üretilen Al Nps' i daha küçük boyuta sahiptir (Şekil 6.13 c ve 6.14 c). Aynı zamanda Al Nps' in içerisinde $\text{Al}(\text{OH})_3$ izlerine rastlanmaktadır. Sıvı azot içerisindeki üretim verimliliği gaz azota göre daha azdır. Bunun sebebi çok düşük derecelerde taneciklerin biçimlenmesi, atomizasyon ve buharlaşma basamaklarının gecikmesidir.

Ayçiçeği yağı içerisinde düşük verimde 34,9 nm boyutunda Al Nps' i elde edilmektedir (Şekil 6.13 e ve 6.14 e). Oksijen ve alüminyum olmayan içerikler düşük oranlarda olduğu için, XRD ve EDX ile kesin olarak tespit edilememektedir (Şekil 6.13 e, Çizelge

6.2). Yüksek vizkoziteye sahip ayçiçek yağı; oluşan Al Nps' inin kalitesini ve miktarını etkilemektedir. Bu yüzden; ayçiçek yağı, Al Nps sentezi için iyi bir ortam değildir.

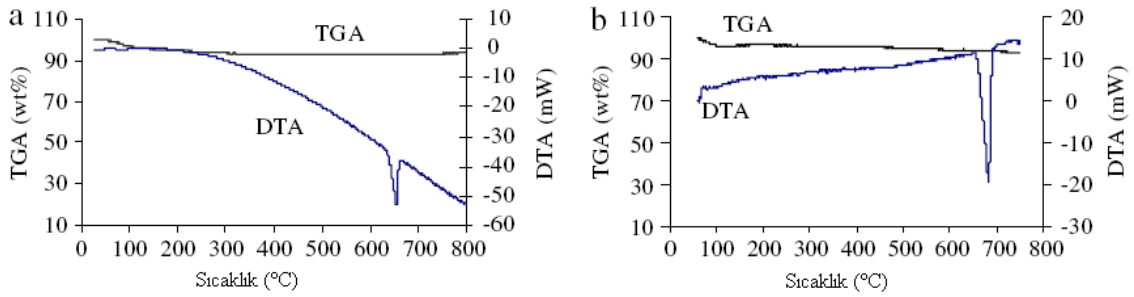
SEM görüntülerini ele alırsak; etilen glikol içerisinde Al Nps' in boyutu ve morfolojisi akımla doğru orantılı olarak değişmektedir (Şekil 6.17). Akım 50 A/cm^2 iken elde edilen Al Nps' in boyutu $26,6 \text{ nm}$, 100 A/cm^2 iken $64,9 \text{ nm}$ ve 150 A/cm^2 akımda $72,5 \text{ nm}$ ' dir. Bunun sebebi alüminyum atomlarının 150 A/cm^2 akımda yüksek buharlaşma oranına sahip olmasıdır. 50 A/cm^2 akımda elde edilen ürün; 150 A/cm^2 akımda elde edilene göre daha iyi dağılmıştır. Bu yüzden ortam etkisine ek olarak, akımında partiküllerin boyuta ve morfolojisine etki ettiğini söyleyebiliriz. Bununla beraber her üç akım için alınan XRD örnekleri neredeyse birbirinin aynısıdır (Şekil 6.17). EDX verilerine göre; en yüksek kütle ve atomik değerler etilen glikol içerisinde elde edilmektedir (Çizelge 6.1). Ortam ne olursa olsun, 4 XRD piki elde edilmektedir. Bu pikler, kübik yüzey merkezli al Nps' ini oluşturan Miller indisleri ((111), (200), (220) ve (311)) ile ilişkili olup alüminyumun karakteristik ($2\theta = 38,38^\circ; 44,65^\circ; 65,13^\circ$ ve $78,21^\circ$) özellikleridir [22]



Şekil 6. 17 50, 100, 150 A/cm^2 akımlarda etilen glikol içerisinde elde edilmiş Al Nps' inin XRD örnekleri (a) ve SEM görüntüleri (b) [22]

Parçalanma kinetiği ve termal kararlılık, ön ısıtma yapılmış 6 mg alüminyum nano partiküllerinin TGA-DTA grafiklerinden çıkarılmaktadır (ark üretimi için etilen glikol

seçilmiştir). Bu ön ısıtma sırasında 120 °C’ de hızlı kütle kaybı görülmektedir. Bunun sebebi arta kalan su içeriğinin buharlaşmasıdır. Bu buharlaşma sırasında küçük endotermik pikleri gösteren %3,8’ lik kütle kaybı olmaktadır (Şekil 6.18). Daha sonra 550 °C’ de etilen glikol tabakasının yok edilmesine bağlı olarak kademeli kütle kaybı meydana gelmektedir. Argon gazı ve havada yapılmış TGA-DTA ölçümlerinde önemli bir farklılık görülmemektedir. Her iki ortamda da Al Nps’ i kararlıdır. Buna rağmen, Ar ortamında kütle kaybı daha belirgindir (Şekil 6.18 b). EG ortamında üretilen Al Nps’ de oksidasyon davranışı tespit edilmemektedir (TGA-DTA). Bunun yanı sıra, 25-800 °C aralığında Al Nps’ de ~ %7 kütle kaybı olduğu TGA ile belirlenmektedir. Buda Al Nps’ inin hava ve Ar ortamında termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç EDX sonuçları (kütlece %= 91,5) ile uyushmaktadır (Çizelge 6.2). Her iki ortamda da (hava ve Ar) , 656 °C’ de Al Nps’ inin ergimesine bağlı olarak DTA’ da güçlü bir endotermik pik görülmektedir.



Şekil 6. 18 Etilen glikol içerisinde üretilmiş Al Nps’ inin TGA-DTA grafikleri; 25-800 °C aralığında (10 °C /dakika hızla) (a) hava (oksitlenme), (b) Ar (inert) [22]

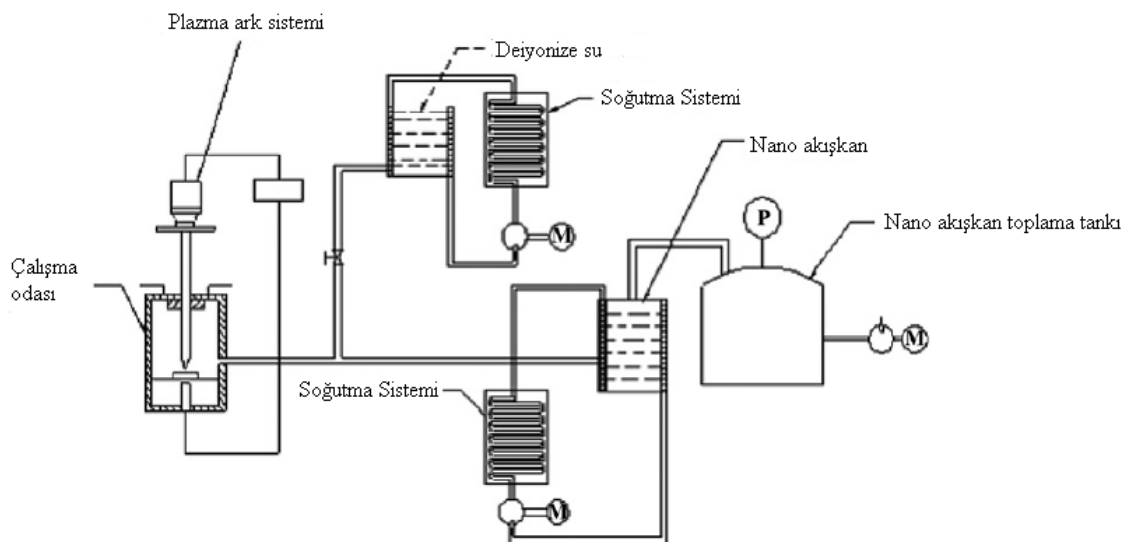
Sonuç olarak, Al Nps’ in oluşumu 6 farklı ortamda (etilen glikol, saf su, sıvı azot, gaz azot, ayçiçeği yağı ve musluk suyu) karşılaştırılmaktadır. Nano partiküllerin karakterizasyonu XRD ile yapılmaktadır (kübik yüzey merkezli yapı). Bu da, ark boşaltımı ile üretilen Al Nps’ de, ortamın; kimyasal bileşimi, partikül boyutunu ve kristal yapısını etkileyen bir faktör olduğunu göstermektedir. Buna ek olarak; uygulanan akım Al Nps’ inin verimini etkilemektedir. Al Nps’ in boyutu ortamın dağılma kabiliyetiyle orantılıdır. Al Nps’ in boyutu küçüldükçe, dağılma kararlılığı artmaktadır. Organik bir çözelti olan etilen glikol, saf ve en iyi şekilde dağılmış küçük boyutta (26,6 nm) Al Nps’ inin üretimi için en uygun ortamdır. Bunun yanı sıra, en az dağılma ve bununla bağlantılı olarak en büyük boyutta (40,9 nm) Al Nps’ i musluk suyu içerisinde elde edilmektedir. Bu iki uç örneğin dışında; saf su (30 nm), sıvı azot (30,8 nm), gaz azot (33,1 nm) ve ayçiçeği yağı (34,9 nm) içerisinde de Al Nps’ i üretilmektedir.

Musluk suyu içerisinde; çok miktarda yeni nano alüminyum oksitleri ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 50,2 nm, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 49,8 nm) elde edilmektedir. Bu çalışmaya göre; DC ark yöntemi, diğer yöntemlere göre daha ucuz ve çevreye zararı daha az olan bir yöntemdir. Aynı zamanda bu yöntem daha basit ve yüksek saflıkta Al Np hazırlanması için elverişlidir [22].

6.5 Plazma Arkı ile Al₂O₃ Nano Akışkan Üretimi

Bu çalışma, modifiye edilmiş plazma ark sistemi ile yüksek kararlılığa sahip Al_2O_3 nano akışkanın sentezlenmesini açıklamaktadır. Bu sistem plazma ark sistemi ile yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çalışılmasının sebebi metali ısıtmak ve buharlaştırmaktır.

Bu araştırmada; plazma ark boşaltım sistemi (ısıtma kaynağı olarak), vakum odası ve toplama sistemi nano akışkan elde etmek için geliştirilmektedir. Düzenegın şematik görüntüsü şekil 6.19’ da gösterilmektedir. Bu üretim sistemi, nano partiküller için kullanılan plazma boşaltımı sisteminden farklıdır. Bir başka deyişle; geleneksel plazma ark sistemi metalik nano partikülleri doğrudan toplama odasında toplar ve daha sonra toplama odası yüzeyinden bu tozlar kazınarak toplanır. Bu çalışmanın en büyük farkı, metalik nano tozları doğrudan deiyonize suyun içinde nano akışkan olarak toplamasıdır.



Şekil 6. 19 DüzenegİN şematik görüntüsü [21]

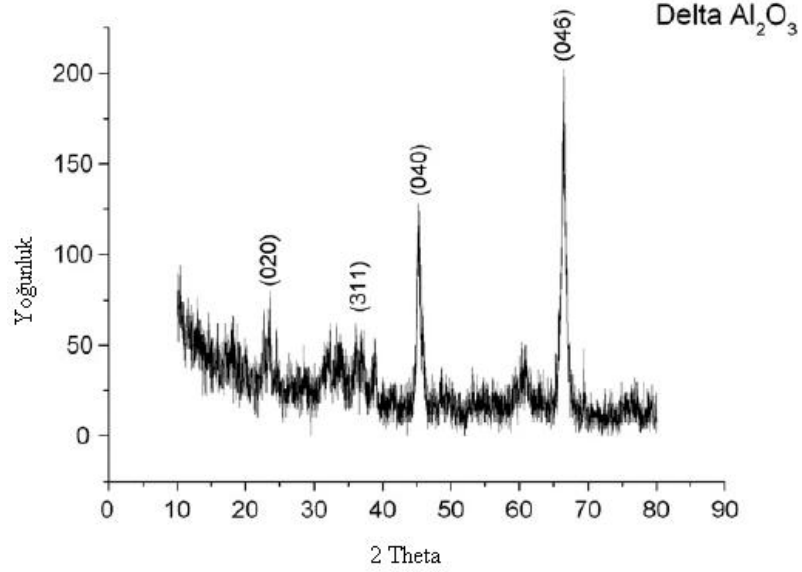
Deneysel çalışmada kullanılan en önemli ekipmanlar; bir plazma ark boşaltım sistemi, nano akışkan toplama sistemi, soğutma düzeneği ve basınç kontrol sistemidir. Plazma ark boşaltım sisteminin en önemli görevi, yüksek enerjili plazma ark boşaltımı ile ürettiği yüksek ısı sayesinde metalin aniden buharlaşmasını sağlamaktır. Aynı zamanda

yapılan işlem; farklı çalışma akımları, plazma gazı ve koruyucu gazın akış hızı ile kontrol edilebilmektedir. Basınç kontrol sistemi, çalışma odası, ana gövde ve toplama odası arasındaki basınç farkını yaratmak için kullanılır. Bu basınç farkı oluşan çekirdeklerin çalışma odasından toplama odasına yönelmesini sağlamaktadır. Nano akışkanın toplanması sırasında; nano akışkan toplama sistemi ve soğutma dolaşım sistemi, deiyonize suyu ön yoğunlaştırma yaparak düşük sıcaklıklarda kalmasını sağlar. Buda partiküllerin büyümesini ve kümeleşmesi engeller.

Öncelikle pota içerisindeki bütün alüminyum plazma arkı (15000 °C) ile buharlaşma sıcaklığına kadar ısıtılır ve alüminyum buharlaştırılır. Bu noktada, vakum pompası çalışma odası ile toplama odası arasında basınç farkı yaratarak sürekli eriyen ve buharlaşan metalin yüzeyden ayrılmasını sağlar. Aynı zamanda deiyonize su ile dolu tank boru ile sisteme bağlıdır. Ön yoğunlaşmış sıvı boru içerisine akarak buharlaşmış metal ile karışır ve daha sonra onu boşaltım odasından uzaklaştırır. Düşük sıcaklıktaki deiyonize su metal buharını yoğunlaştırarak nano partikül haline getirir ve bu nano akışkan düşük sıcaklıklarda biriktirme tankında toplanır ve incelenmeye hazırdır.

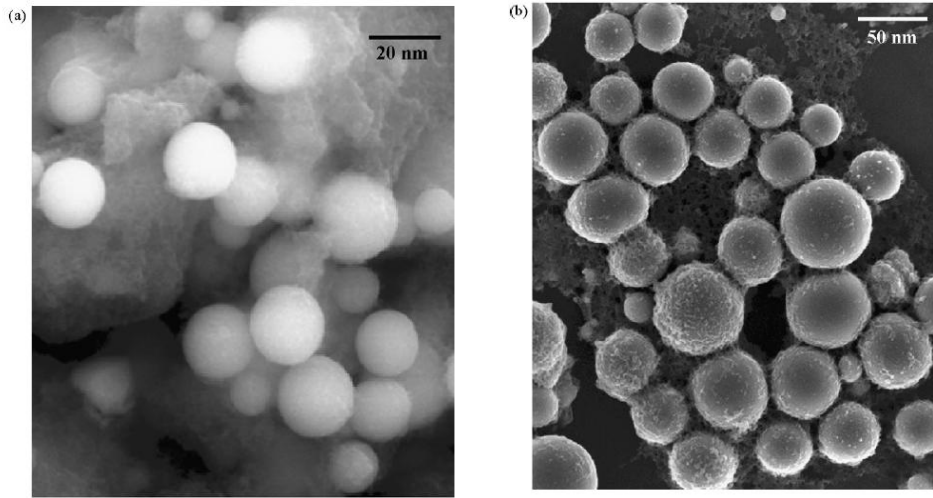
Elde edilen nano akışkanların mikro yapısal özellikleri transmisyon elektron mikroskobu (TEM, JEOL JSM-1200EX2) ve emisyon alan tarama elektron mikroskobunda (FESEM, EM0093) karakterize edilmektedir. Partikül süspansiyonu uygun sıcaklıklarda ısıtılarak kuru nano partikül tozları elde edilmektedir. Kristal faz, X-ışını difraksiyonu (XRD, MAC-MXP18) kullanılarak belirlenmektedir. Al_2O_3 nano akışkanlarının zeta potansiyeli, zeta potansiyel analiz cihazı (Zeta Plus, Brookhaven Instruments Co.) kullanılarak ölçülmektedir. Nano partiküllerin boyut dağılımı dinamik ışık dağılımı (Horiba-LB500) ile ölçülmektedir. Nano partiküllerin optik özelliklerini analiz etmek için görünür ultraviole (UV-Vis) spektrofotometre (UV-500, U-2001) kullanılmaktadır. Aynı zamanda, farklı Al_2O_3 partikül boyutu ve miktarına sahip nano akışkanlarda yakıt ısı verme testleri yapılmaktadır (yakıt ısı verme test cihazı ile) [18].

X-ışını difraksiyonu elde edilen nano partiküllerin kristal fazını belirlemek için kullanılmaktadır. Toz difraksiyon standart verileri ile kontrol edildikten sonra XRD örnekleri karşılaştırılmaktadır. Üretilen Al_2O_3 partiküllerinin kristal yapısı şekil 6.20' de gösterilmektedir. Akımın, üretilen nano partiküller üzerindeki etkisini görmek için bütün parametreler (vakum basıncı 9,2 Torr, toplayıcı sıcaklığı 1 °C, inert gaz Ar ...) sabitlenmektedir. Akım 25 A, 35 A, 50 A, 65 A, ve 75 A olarak ayarlanmaktadır. 50 A ve 75 A akımda üretilen Al_2O_3 görüntüleri şekil 6.21' de görülmektedir.



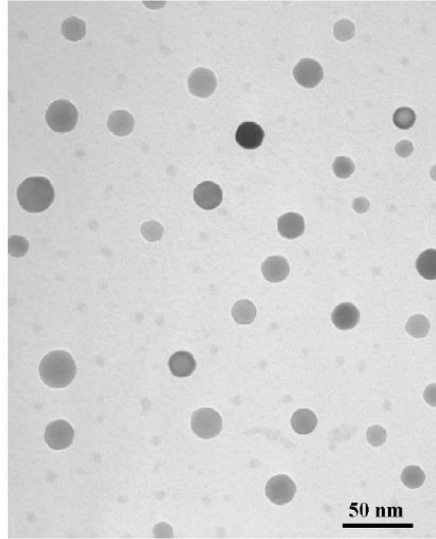
Şekil 6. 20 Planlanan sistem ile hazırlanan Al_2O_3 XRD örneği [21]

Üretilmiş Al_2O_3 partiküllerinin boyutu FE-SEM görüntülerinden Midfun Protech 2500 optik ölçme sistemi ile ölçülmektedir. Şekil 6.21 (a)' da partikül boyutunun yaklaşık 20 nm olduğu görülmektedir ve şekil 6.21 (b)' de yaklaşık 70 nm' dir. Ayrıca şekil 6.21' de gösterilen nano partiküller iyi bir yuvarlıklığa ve boyut üniformluğuna sahiptir.



Şekil 6. 21 (a) 50 A ve (b) 75 A akımda üretilmiş Al_2O_3 partiküllerinin FE-SEM görüntüsü [21]

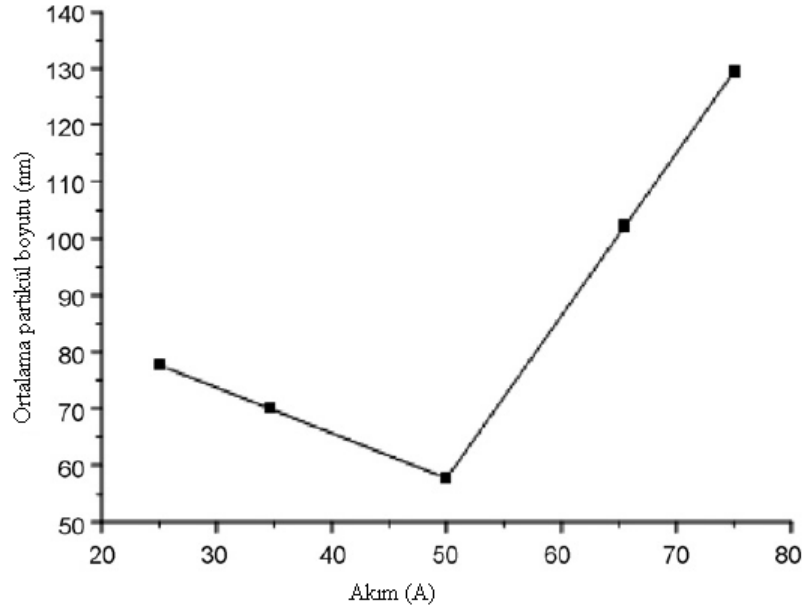
35 A akım kullanılarak hazırlanmış nano partikül süspansiyonunun TEM görüntüsü şekil 6.22' de gösterilmektedir. Şekil 6.22' de gösterilen nano akışkanlar iyi bir nano partikül dağılımına sahiptir ve partikül boyutu 25 nm' dir. Bu deneysel çalışma için, farklı akımlar kullanılarak akımın nano partikül üretiminin üzerindeki etkisi analiz edilebilir.



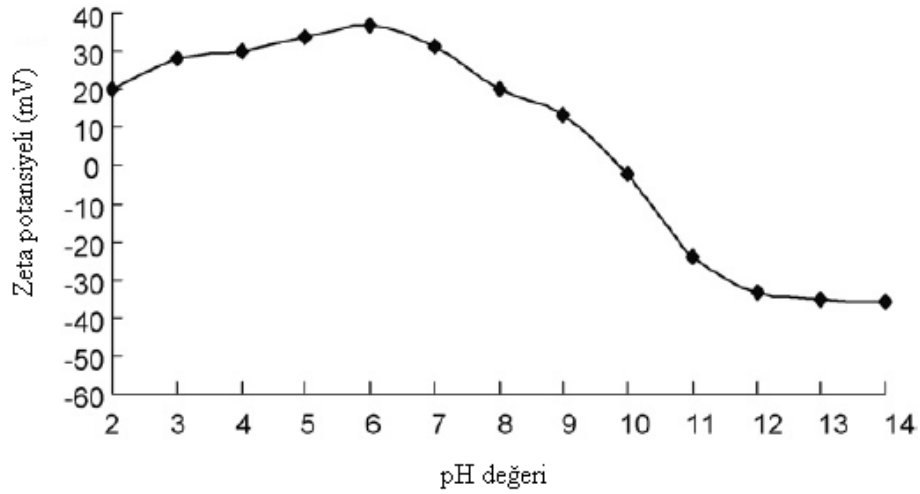
Şekil 6. 22 35 A akımda üretilmiş Al₂O₃ partiküllerinin TEM görüntüsü [21]

Şekil 6.23’ de farklı akımlarda (25 A, 35 A, 50 A, 65 A, ve 75 A) hazırlanmış nano partiküllerin ikincil partikül boyutu sonuçları gösterilmektedir. Alüminyum oksidin ortalama partikül boyutunun 57 nm olduğu görülmektedir. Bu da 50 A akımda elde edilmektedir. Görüldüğü üzere, akım 50 A’ den 25 A’ e düştüğünde ortalama partikül boyutu 57 nm’ den 80 nm’ ye çıkmaktadır. Uygulanan akım metal buharlaşmasına etki etmektedir. Akım kritik akımdan küçük olduğu zaman tek bir periyotta plazma arkı tarafından üretilen güç yetersizdir. Gerekli metal buharlaşma derinliğinin elde edilmesi için çoklu plazma ark periyotlarına ihtiyaç vardır. Fakat bu olayda buharlaşma bölgesini terk eden partiküller, kritik akımda terk edenlerden daha büyüktür. Buna ek olarak akım 50 A’ den 75 A’ e çıkarıldığında ortalama partikül boyutu 57 nm’ den 130 nm’ ye çıkmaktadır. Bu verilere göre, planlanan sentezleme sisteminde 50 A kritik akımdır. Ayrıca 75 A akımda hazırlanan partiküller kolaylıkla şişe dibine çökmektedir. 50 A veya daha az akım uygulanarak hazırlanan nano akışkanları karşılaştırsak çökelti daha zor gerçekleşmektedir. Şekil 6.23’ de gösterilen bütün ortalama partikül boyutları HORIBA LB500 partikül dağılımı analiz cihazı ile ölçülmektedir. Partikül boyut dağılımı analiz cihazı gerçek partikül boyutuna göre daha büyük okuma gerçekleştirmektedir. Cihazın dinamik ışık saçılma prensibine göre ölçüm yaptığı partikül boyutu ikincil partiküllerdir ve FESEM, TEM görüntüleri ile ölçümü yapılan birincil partiküllerden daha büyüktür. Al₂O₃ nano akışkanlarının pH değerleri HNO₃ ve NaOH çözeltileri ile ayarlanmaktadır ve daha sonra zeta potansiyelleri zeta potansiyel analiz cihazı ile ölçülmektedir. PH değeri 9,7 (izoelektrik noktası, i.e.p) olan Al₂O₃

nano akışkanı zeta potansiyeli sıfırdır ve şekil 6.24’ de gösterilmektedir. PH değeri 9,7’ den yüksek olduğunda partikül yüzeyleri negatif yükle yüklenmektedir.



Şekil 6. 23 Ortalama partikül boyutu ve akım arasındaki ilişki (Al_2O_3) [21]



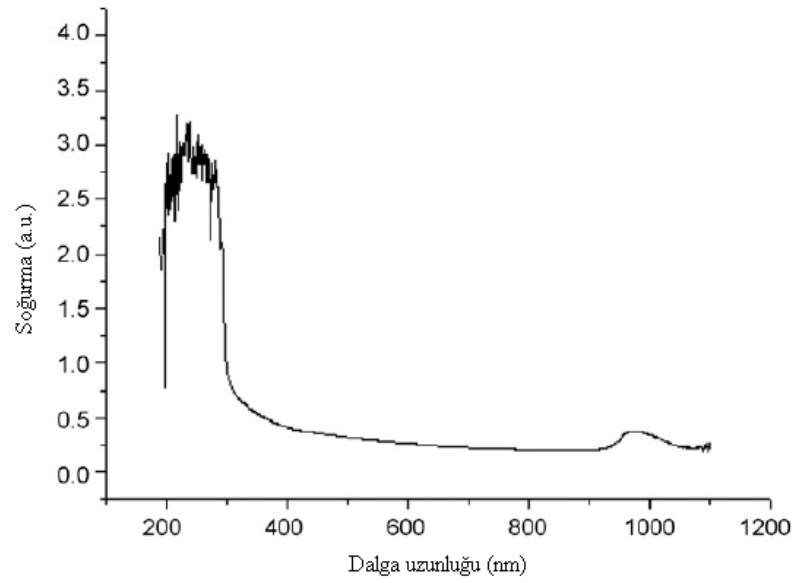
Şekil 6. 24 Farklı pH değerlerinde zeta potansiyeli [21]

Hazırlanan Al_2O_3 nano akışkanlarının orjinal pH değeri 5’ dir. Buda izoelektrik noktasındaki pH değerinden düşüktür. PH değeri izoelektrik noktasından (pH 9,7) ne kadar uzak olursa, Al_2O_3 partiküllerinin topaklaşma eğilimi o kadar az olur. Hazırlanan Al_2O_3 nano akışkanının pH değeri ile i.e.p değeri arasında çok fark varsa süspansiyon daha kararlıdır ve hazırlanan Al_2O_3 nano akışkanının zeta potansiyeli 40 mV’ a çıkmaktadır. Bu yüzden asidik çözeltilerle pH değerini ayarlamadan önce nano akışkanın elektrostatik kararlılığa sahip olması gerekmektedir. Şarj edilmiş partiküller

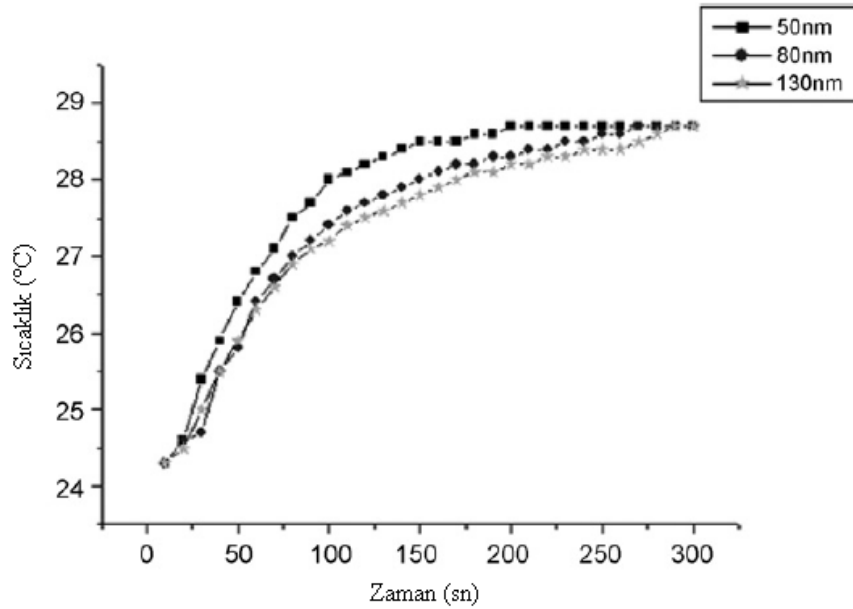
boyunca güçlü itici kuvvetler yüzeylerin birleşmesine sebep olabilir. Ayrıca nano akışkan 6 ay boyunca bekletildiğinde, hazırlanan Al_2O_3 nano akışkanının zeta potansiyeli 30 mV' dan daha yüksek değerlerde sabit tutulabilir. Bu yöntemle hazırlanmış nano akışkanlar 6 aydan daha uzun bir süre kararlı durabilirler. Alüminyum oksit çözeltisinin ışık absorpsiyonu, UV spektrofotometresi kullanılarak bulunabilir ve üretilen nano akışkan şekil 6.25' de görüldüğü gibi UV-Vis absorpsiyon spektrumu ile analiz edilebilir. Şekil 6.25' de görüldüğü gibi; üretilmiş Al_2O_3 nano akışkanı, dalga boyu uzunluğu 200-300 nm arasında iken UV enerjisini absorbe etmektedir.

Alüminyum yüksek yüzey tepkime enerjisine ve iyi ısı iletkenliğine sahiptir. Bazı yakıtların yanma etkisi alüminyum oksit eklenerek geliştirilebilir. Bu deneysel çalışmada, 92 oktan kurşunsuz benzinin ısı verme değerlerini test etmek için yakıt ısı verme değeri ölçüm cihazı kullanılmaktadır. Tozlar kullanılmadan önce kurutulur. Partikül süspansiyonunun filtre kağıdından geçirilmesi için bir vakum hunisi kullanılmaktadır ve süspansiyon düşük sıcaklıktaki bir fırına kurutulmak üzere alınır. Alüminyum oksit tozları 92 oktan kurşunsuz benzine karıştırıldıktan sonra yakıt ısı verme değeri ölçüm cihazına yerleştirilmektedir. Temel olarak çalışmanın teorisi karıştırılmış yakıtın yüksek basınçta yanması ve yanma ısı ile içeride bulunan suyun sıcaklığını arttırmasıdır. Su sıcaklığındaki artış yakıtın yanma etkisine bağlıdır. Bu deneysel çalışmadan iki temel durum ortaya çıkmaktadır.

Birinci çalışmada; farklı partikül boyutunda, aynı ağırlık ve konsantrasyona sahip alüminyum oksit tozlarının 92 oktan kurşunsuz benzin ile karışımı sonucunda oluşan yakıtın, yanma değerleri karşılaştırılmaktadır. Deneysel çalışmanın sonuçları şekil 6.26' de görülmektedir. Küçük partiküller yanma oranını arttırmaktadır, yani yanma etkisi artmaktadır (birim zamanda daha hızlı sıcaklık artışı). Şekil 6.26' de açık olarak sıcaklık değişimi görülmektedir. Ayrıca bitiş sıcaklığı ve ilk yakıt yanma sıcaklığından, yakıtın yanma ısı değerleri hesaplanabilmektedir. Hesaplamalara göre; farklı partikül boyutunda, aynı ağırlık ve konsantrasyona sahip alüminyum oksit tozları, benzin ile karışıp yandığında çok belirgin ısı değeri farkları göstermemektedir [21]



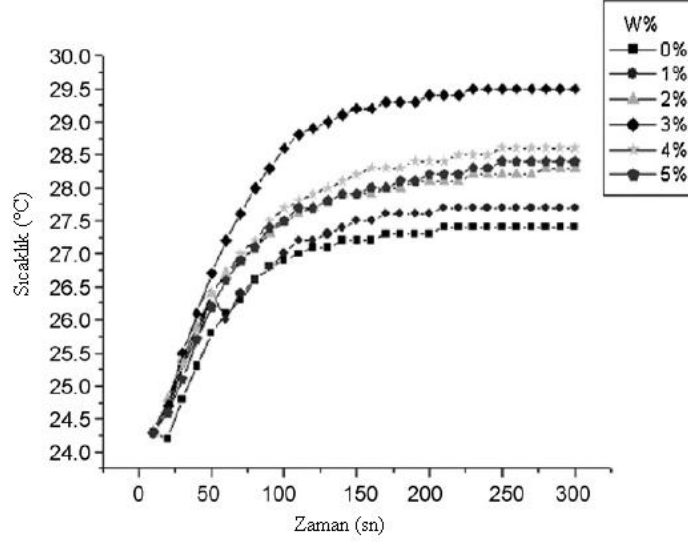
Şekil 6. 25 Al₂O₃ nano akışkanın UV-Vis absorpsiyon spektrumu [21]



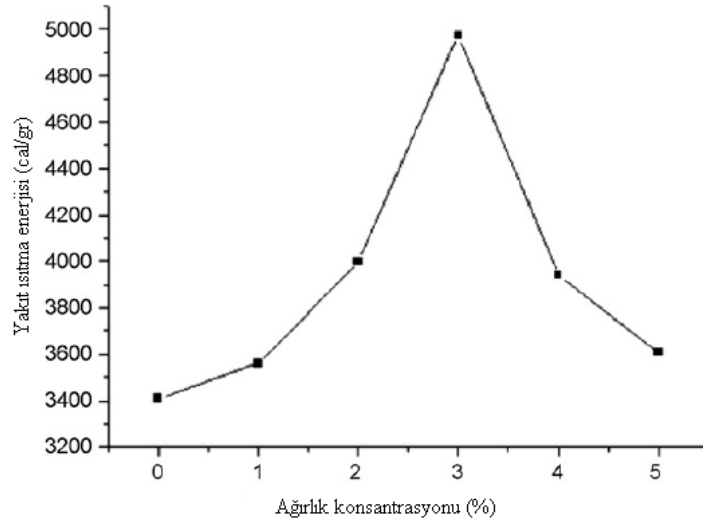
Şekil 6. 26 Farklı partikül boyutunda yanma sonuçları [21]

İkinci çalışmada ise; farklı konsantrasyon ve ağırlığa sahip fakat aynı ortalama partikül boyutunda alüminyum oksit kurşunsuz benzin ile karıştırılmaktadır. Deneysel çalışma sonuçları şekil 6.27’ de gösterilmektedir. Görüldüğü üzere yüzde ağırlık konsantrasyonu arttığında yakıt ısı değerleri de artmaktadır. Fakat son sıcaklık artışı konsantrasyon (%3) kritik noktaya ulaştığında ve yanma bittiğinde, durarak düşmeye başlamaktadır. Şekil 6.27 aynı zamanda yüzde ağırlık konsantrasyonu ile yakıt ısı değerleri arasındaki ilişkiyi açıkça göstermektedir.

Şekil 6.28’ da görüldüğü gibi; yakıt ısı enerjisi, alüminyum oksit nano tozlarının yüzde ağırlık konsantrasyonu artışı ile artmaktadır. Ağırlık konsantrasyonu %3 iken yakıt ısı enerjisi en iyi seviyededir ve konsantrasyondaki daha fazla artış ısı enerjisinde düşmeye neden olmaktadır. Bunun sebebi yanma işleminin tamamen gerçekleşmemesidir [21].



Şekil 6. 27 Farklı konsantrasyonlarda Al₂O₃ nano akışkanı için yanma sonuçları [21]



Şekil 6. 28 Yakıt ısı enerjisi ve ağırlık konsantrasyonu arasındaki ilişki [21]

Bu çalışmada; toplama ekipmanı ile geliştirilmiş ve dizayn edilmiş bir ark plazma sistemi kullanılmaktadır. Elde edilen sonuçlar:

- Bu yöntem ile hazırlanan nano akışkanlar 6 aydan daha uzun süre kararlı kalabilirler. Islak toplama yöntemi ile toplanan tozlar, kuru tozlara göre daha iyi dağılmaktadır.
- DeneySEL sonuçlara göre 50 A işlem akımı ve 1 °C toplama sıcaklığı en iyi deneySEL parametrelerdir. İkincil Al₂O₃ nano partiküllerinin boyutu 57 nm’ dir ve üretilen nano

partiküller iyi yuvarlıklığa sahiptir. Ek olarak; FE-SEM görüntüsü ortalama partikül boyutunun yaklaşık 20 nm olduğunu göstermektedir.

- Hazırlanan Al_2O_3 nano akışkanının zeta potansiyeli en fazla 40 mV' dur ve 6 ay boyunca saklandıklarında 30 mV' da kalmaktadır. Bundan dolayı; nano akışkanın pH değerini ayarlamak için çözeltiyi kullanmadan önce, nano akışkan elektrostatik olarak kararlı olmalıdır.

- Küçük partikül boyutuna sahip alüminyum oksit tozlarının 92 oktan kurşunsuz benzin ile karıştırıldığında daha yüksek yanma etkisi göstermektedir. Ağırlık konsantrasyon oranı %3 olduğunda, daha iyi yanma performansı elde edilebilir [21].

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümün ilk kısmında, çalışmada alüminyum nano partikül sentezi için kullanılan elektrik ark sisteminin tasarımı, deneylerde kullanılan düzenekler ve deneysel malzemeler tanımlanmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise elektrik ark sistemindeki çalışma parametrelerinin (ortam, akım, sıcaklık) sentezlenen partiküllerin boyutu ve verimlilik üzerine etkilerini incelemek amacı ile gerçekleştirilen ön çalışmalar açıklanmıştır. Son olarak bu veriler ışığında yüksek saflıkta alüminyum partiküllerin eldesi için gerçekleştirilen çalışmalara değinilmiştir.

7.1 Deneysel Düzenekler

Alüminyum nanopartikülün üretim aşamasında karakterizasyonuna kadar birçok deney düzeneği kullanılmıştır.

7.1.1 Elektrik Ark Oluşturma Cihazı Tasarımı

Cihaz; bir sıvı içerisinde EAO Al nanopartikül sentezi için (Şekil 7.1a) tasarlanmıştır. Cihaz; kontrol ünitesi, güç kaynağı ve elektrotlarla sentezin oluşacağı kabın bağlı olduğu ana gövde olmak üzere 3 kısımdan oluşmaktadır.

Kontrol ünitesi; otomatik ve manuel olmak üzere iki farklı çalışma şekline sahiptir. Otomatik çalışma şeklinde kontrol ünitesi iki elektrot arasında ark oluşuncaya kadar elektrotları birbirine otomatik olarak yaklaştırır ve ark oluştuğu sırada hareketi durdurur. Manuel kontrolde ise kullanıcıya elektrotlar arasındaki mesafeyi ayarlama opsiyonunu tanımaktadır. Ayrıca kontrol ünitesi akım ölçer cihazının göndermiş olduğu verileri bilgisayar ortamına taşıyabilmektedir.

Güç kaynağı; 200 A gücü destekleyen (380V) DC akımla çalışan bir güç kaynağıdır. Üzerinde değişik akımlarda çalışmayı sağlayan güç ayar seçeneği bulunmaktadır. Ana gövde; elektrodun hareketini sağlayan motor, eksen dışına çıkmasını engelleyen iki sensör ve sentezin olduğu fiberglass'dan (Şekil 7.1b) meydana gelmektedir.



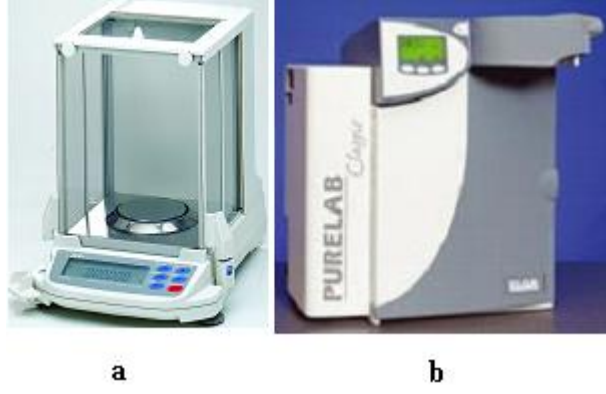
Şekil 7. 1 (a) Sentezlemede kullanılan cihaz (b) Cihazın ana gövdesi

7.1.2 Hassas terazi

Bu çalışmada kullanılan elektrotların ve sentezlenen partiküllerin tartım işlemleri için ± 2 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ (10°C - 30°C) hassasiyetinde tartım yapabilen hassas terazi (GR-202, AND) (Şekil 7.2a) kullanılmıştır.

7.1.3 Ultra Saf Su Cihazı

Soğutma sıvısı olarak kullanılan saf su Şekil 7.2b' de gösterilen Elga-Pure Lab E-25 ($18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) cihazından sağlanmıştır.



Şekil 7. 2 (a) Hassas terazi (b) Ultra saf su cihazı

7.1.4 Ultrasonik homojenizatör

Ortam sıvısı içerisinde sentezlenen alüminyum nanopartiküllerinin homojen bir şekilde dağılımı için Bandelin marka ultrasonik homojenizatör kullanılmıştır (Şekil 7.3). Bu cihaz homojenizasyon işlemini ses dalgası yayarak yapmaktadır. Numuneler 5 dakika boyunca homojenizatörde karıştırılmıştır.



Şekil 7. 3 Ultrasonik homojenizatör

7.1.5 Santrifüj

Soğutma sıvısı içerisinde elde edilen numunelerin ayrıştırılmasında şekil 7.4’ deki Sigma marka santrifüj kullanılmıştır. Numune tüplere yerleştirilerek santrifüjde 10000 rpm hızla döndürülmektedir. Bu dönüş esnasında merkez kaç kuvvetinin etkisi ile partiküller tüpün iç yüzeyine yapışarak sıvıdan ayrılmaktadır.



Şekil 7. 4 Santrifüj

7.1.6 Etüv

Numunelerin soğutma sıvısından tamamen ayrıştırılması için Binder marka etüv kullanılmıştır (Şekil7.5). Etüv sıcaklığı 100 °C olarak ayarlanmıştır.



Şekil 7. 5 Etüv

7.1.7 Zeta-Sizer

Partikül boyutu ölçümlerinde Lazer Parçacık Büyüklük Analizörü Zeta Sizer (MALVERN Zetasizer Nano Series Nano-S) cihazı kullanılmıştır (Şekil 7.6). Bu sistem de ölçüm için ışık saçılması (Dynamic Light Scattering, DLS) prensibi temel alınmaktadır.

Lazer kırınım tekniği, parçacıkların lazer ışınının önünden geçmesi ve parçacığın büyüklüğüyle ilgili bir açıyla saçılması temeline dayanmaktadır. Eğer tozun tane boyutu küçülürse saçılma açısı logaritmik olarak artmaktadır. Saçılma şiddeti parçacığın büyüklüğüyle ilişkilidir.

Büyük parçacıklar ışığı küçük açıyla kırar ve şiddeti fazladır, küçük parçacıklar ise büyük açıyla kırar ve şiddeti azdır. Kırınımına uğrayan ışın dedektör sisteminde algılanarak parçacık büyüklükleri saptanmaktadır.



Şekil 7. 6 Zeta-Sizer

7.1.8 Termal Analiz Cihazı

Al tozlarının termal karakterizasyonları; Perkin Elmer 6300 model TG-DTA analiz cihazında, 25-800°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızıyla, azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Numuneler platin potalarda analiz edilmiştir. Şekil 7.7' de termal analiz cihazı görülmektedir.



Şekil 7. 7 Perkin Elmer 6300 termal analiz cihazı

7.1.9 Yüzey Alanı Analizleri (BET)

Al tozlarının aktif yüzey alanı analizleri BET metoduyla belirlenmiş olup Şekil 7.8’de ölçümler için kullanılan Quadrasorb SI marka cihaz görülmektedir. BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.



Şekil 7. 8 Quadrasorb SI yüzey alanı ölçüm cihazı

7.1.10 XRD analizi

Bu çalışmada sentezlenen Al toz örneklerinin faz analizleri Bruker D8-Advance ve Shimadzu XRD-6000 cihazlarıyla 40 kV ve 40 mA şartlarında (adım aralığı $0,02^\circ$, 10° $2\theta/\text{min}$ artış hızı ile $0-90^\circ$ 2θ aralığında) CuK radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7. 9 Deneylerde kullanılan X ışınları difraktometreleri

7.1.11 Taramalı ve Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM ve SEM)

Deneyisel çalışmalarda sentezlenen Al tozlarının morfolojileri TEM (JEOL 2100, Geçirmeli elektron mikroskobu) ve SEM (JEOL 6335F, Taramalı elektron mikroskobu) ile belirlenmiştir. Şekil 7.10’ da JEOL 2100 ve JEOL 6335F marka mikroskoplar gösterilmektedir.



Şekil 7. 10 (a) JEOL 2100 Geçirmeli elektron mikroskobu (b) JEOL 6335F Taramalı Elektron Mikroskobu

7.2 Elektrik Ark Oluşturma Tekniği Kullanarak Al Nanopartikül Sentezine İlişkin Ön Çalışmalar

Al nanopartikül üretimi için en uygun ortamın (soğutma sıvısı) ve çalışma akımının belirlenmesindeki ön çalışmada %98,89 saflıkta Al ve %99,95 saflıkta (Alfa Aesar ürün kodu:10407) tungsten elektrot kullanılmıştır. Kullanılan Al elektrodun atomik absorpsiyon cihazındaki analiz ölçümleri çizelge 7.1’ de verilmiştir. Elektrotlar hassas terazide (Şekil 7.2a) tartıldıktan sonra cihaza bağlanarak (Tungsten elektrot aşağıda sabit, Al elektrot ise hareketli kısma monte edilmiştir) güç kabloları takılmıştır.

Sentezin yapılacağı fiberglass kaba 550 ml soğutma sıvısı konulmuştur. Soğutma sıvısı olarak saf su, ayçiçek yağı ve etilenglikol olmak üzere 3 farklı ortam tercih edilmiştir.

Son adımda, güç kaynağından çalışılacak akım aralığı belirlenerek ilk arkın meydana gelmesi için cihaza başlangıç komutu verilmiştir. Bu komut ile hareketli kısma bağlı Al elektrot, sabit tungsten elektroda ark oluşup devreden akım geçene kadar yaklaşmaktadır. Ark başlangıcında elektrotlar arasındaki mesafe 1mm’ den daha küçüktür. Ark sırasında Al elektrodun yüzeyinden ergime yada buharlaşma başlamaktadır. Bu ergime yada buharlaşma damlacıklara dönüşmektedir. Damlacıklar soğutma sıvısı ile temas ettiğinde mikron altı tozlar halinde (Şekil 7.11) çökmektedir. Sonuç olarak elektrotlar arasındaki mesafe Al elektrottan malzeme taşınımı sayesinde artar bu yüzden ark dengesizleşmekte ve bir süre sonra otomatik olarak kesilmektedir. Ark kesildikten sonra tekrar başlangıç komutu ile üretime devam edilmiştir. Bu şekilde farklı ortam ve akım aralıklarında (Çizelge 7.4) Al nanopartikül sentezi yapılmıştır.

Soğutma sıvısı olarak yağ kullanıldığında; sentez sonunda soğutma sıvısında ve elektrotlarda aşırı ısınma meydana gelmektedir. Üretim esnasında, yüksek akımlarda dahi Al elektrotta taşınım çok azdır, bu yüzden ark süresi uzamakta ve arka müdahale edilerek ark süresi azaltılmaz ise oluşan gazlar sıkışarak yanmaya veya patlamaya neden olmaktadır. Bu yüzden yağ ortamında yapılan çalışmalarda ark süresine müdahale edilmiştir. Yapılan çalışmada Tungsten elektrottaki ergimenin Al elektrota göre çok daha fazla olduğu görülmüştür. Bu yüzden; yağın, tasarlanan sistemde Al nanopartikül sentezi için uygun bir ortam olmadığı tespit edilmiştir.

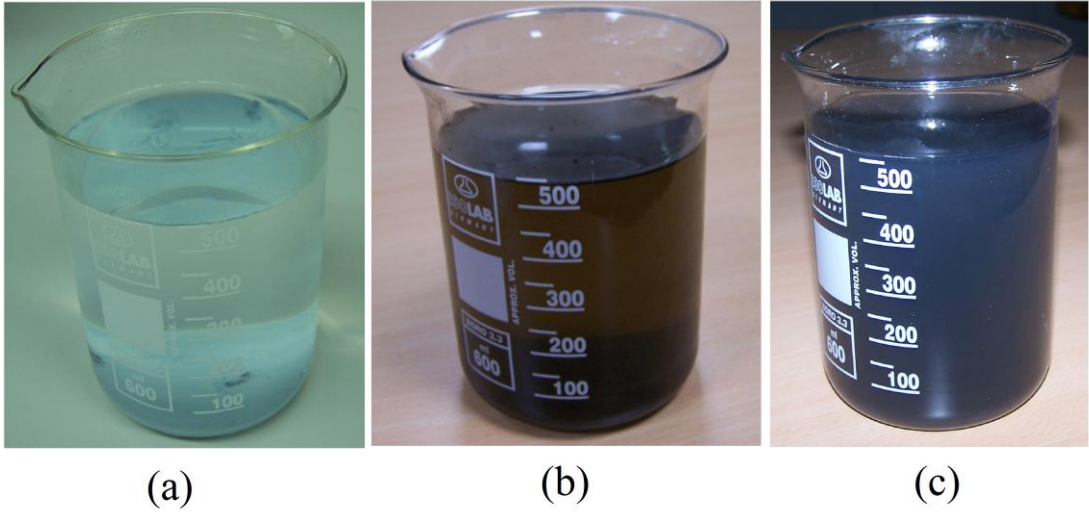
Soğutma sıvısı olarak etilenglikol tercih edildiğinde; düşük akımlarda Al elektrottan malzeme taşınımı az olduğu için yağda olduğu gibi ark süresi artmakta, buda yanma ve patlamaya neden olmaktadır. Bu yüzden etilenglikolde 65-100 A aralığında çalışılmıştır

(Şekil 7.12). Yüksek akımda malzeme taşınımı daha hızlı olduğu için ark süresi daha kısa sürmektedir.

Soğutma sıvısı olarak saf su kullanılan çalışmalarda, arka müdahale edilmeden sentez gerçekleşmektedir. Saf su ortamında 40A' den 100 A' e kadar farklı akımlarda çalışılmıştır (Şekil 7.13).

Çizelge 7. 1 Al elektrodun atomik absorpsiyon cihazındaki analiz ölçümleri

Al	Cu	Mg	Si	Fe	Pb	Sn	Ti	In
%98,89	%0,013	%0,637	%0,312	%0,073	%0,019	%0,021	%0,013	%0,005

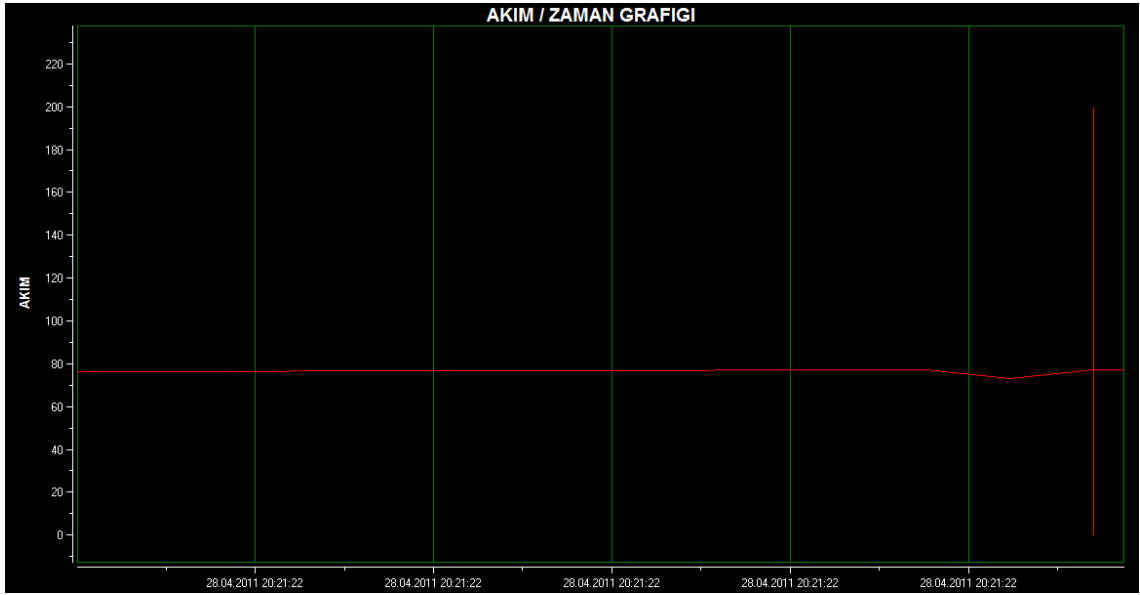


Şekil 7. 11 Sentezlenen Al nano partiküller (a) Saf su içerisinde (b) Etilenglikol içerisinde (c) Yağ içerisinde

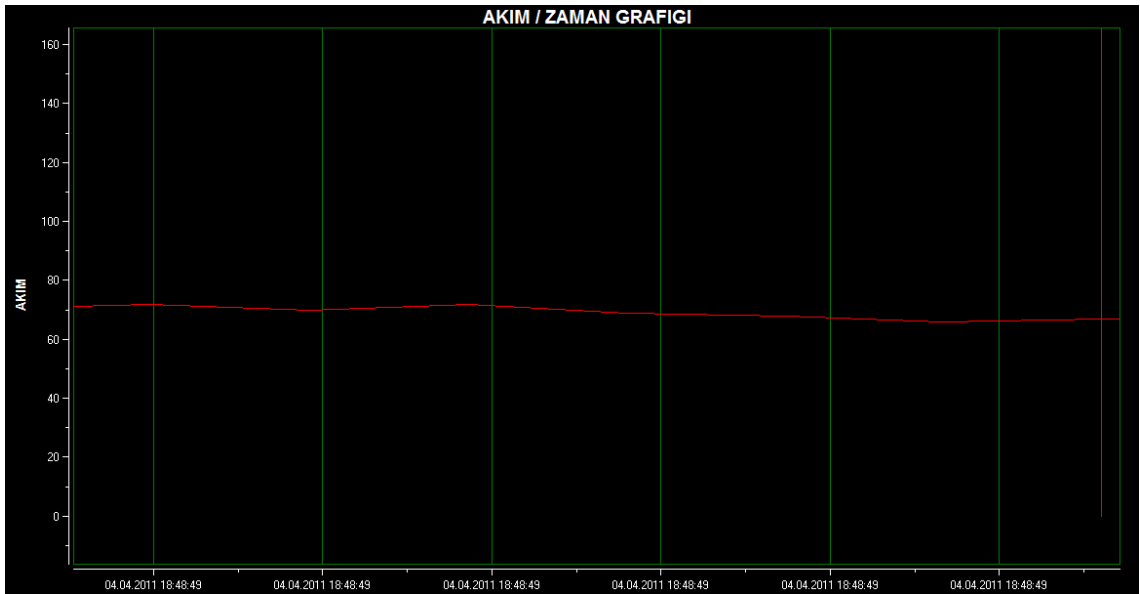
7.3 Elektriksel Ölçümler

Al nanopartikül üretiminde kullanılan akımı ve ark süresini tespit etmek için 200 A kadar akım ölçebilen LEM marka akım ölçer cihazı kullanılmıştır. Güç kablolarına takılan akım ölçer, elektrik arkı oluşturma cihazının PLC ünitesine bağlanmıştır. PLC nin bilgisayar çıkışı yardımıyla akım ve süre bilgileri kaydedilmiştir. Etilen glikol ve saf su ortamındaki çalışmalara ait akım-zaman grafiği şekil 7.12 ve şekil 7.13' de gösterilmektedir.

Şekil 7.12 ve 7.13' deki grafikte; y eksenini akımı (A) gösterirken, x eksenini ise zamanı (sn) göstermektedir. Arkın başlangıcı x ekseninin sıfır noktasıdır. Ark bitişi ise x eksenine 90°'lik açı ile çizilen düz çizgi ile gösterilmiştir. Elektrotların birbirine yapışması halinde şekil 7.18' deki gibi akım değerlerinin üzerinde pikler oluşmaktadır.



Şekil 7. 12 65-80 A aralığında etilenglikolde yapılan çalışmada bir arka ait Akım (A)-Zaman (sn) grafiği



Şekil 7. 13 65-80 A aralığında saf suda yapılan çalışmada bir arka ait Akım (A)-Zaman (sn) grafiği

7.4 Sentezlenen Al Nanopartiküllerin Parçacık Boyut Analizi

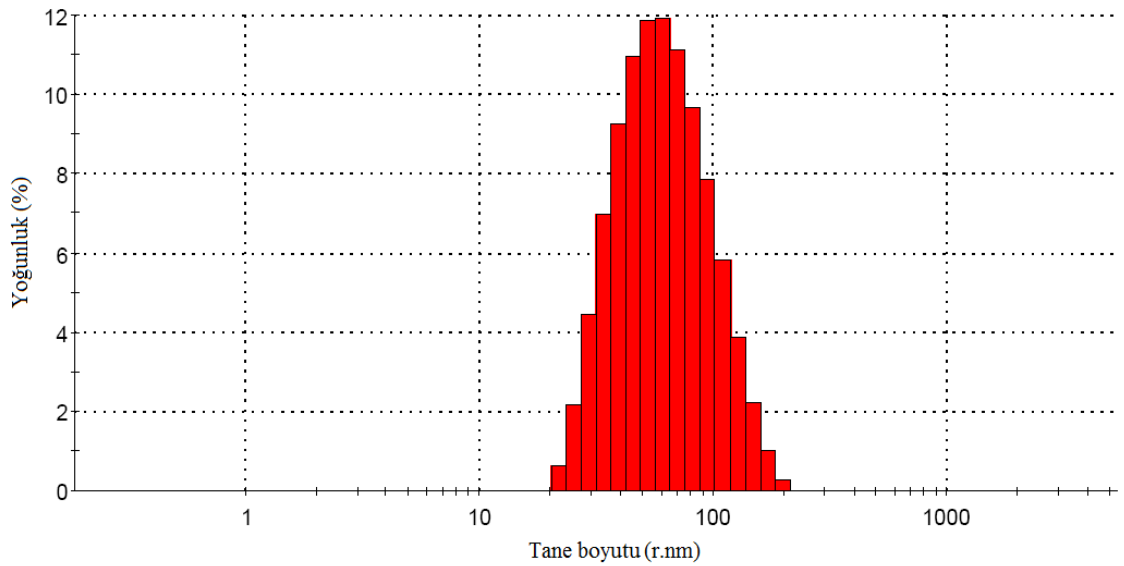
Üretilen sentez; Al tozlarının parçacık boyutu ölçümleri için 200 nm’lik filtrelerden geçirilmiştir. Daha sonra sentezlenen numunelerden ölçüm için 10 ml alınmıştır. Numunelere yüzeyi aktif parçacıkların birbirinden ayrılması için 5 damla sodyumhegzametafosfat eklenmiştir. Elde edilen sentez ultrasonik homojenizatör (Şekil 7.3) ile karıştırılmıştır.

Farklı ortam ve akımlarda üretilen Al nanopartiküllerin boyut analizi Zeta-Sizer’ da yapılmıştır ve çizelge 7.4’ de ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir.

Ön çalışmalarda elde edilen verilere göre; ortalama en küçük partikül boyutu 66 nm olup 65-80 A akım aralığında, saf su ve etilenglikol ortamlarında yapılan sentezde elde edilmiştir. Sentezlenen Al nanopartikül tane boyutlarının yoğunluğa göre dağılımları şekil 7.14 ve 7.15’ de gösterilmektedir. Ayrıca çizelge 7.2 ve çizelge 7.3’ de ayrıntılı bir şekilde dağılımları verilmiştir.

Çizelge 7. 2 Saf su ortamında 65-80 A akımda sentezlenen Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı

Partikül Boyutu (r.nm)	Ortalama Yoğunluk (%)	Partikül Boyutu (r.nm)	Ortalama Yoğunluk (%)
21,91	0,6	70,89	11,1
25,37	2,2	82,09	9,7
29,39	4,4	95,07	7,8
34,03	7	110,1	5,8
39,41	9,3	127,5	3,8
45,64	11	147,7	2,2
52,85	11,9	171	1
61,21	11,9	198	0,3



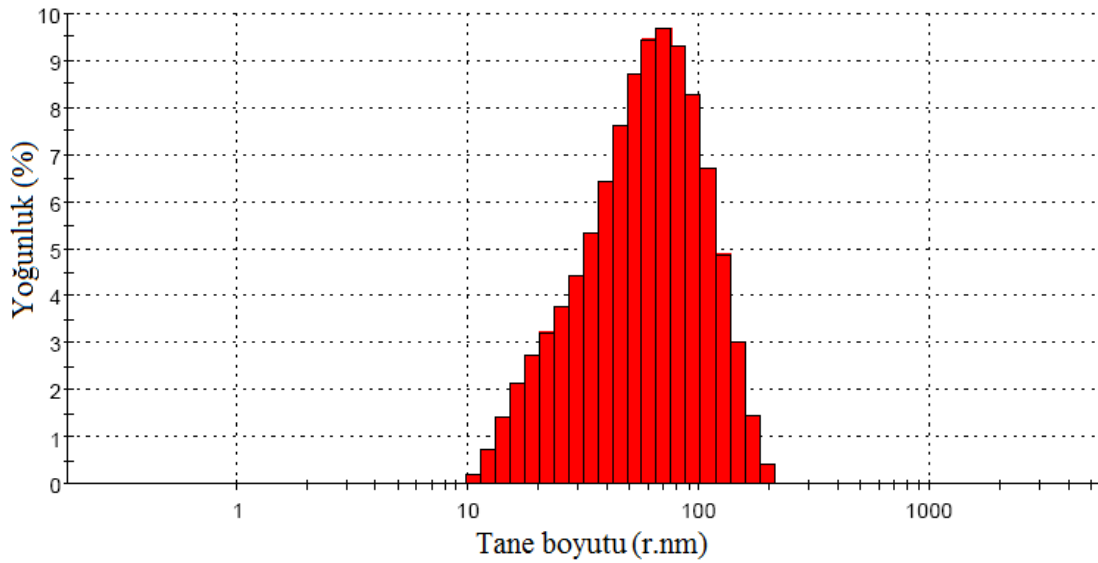
Şekil 7. 14 Saf su ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği

Sentezlenen Al nanopartiküllerin boyutlarına göre dağılımına bakıldığında, ortalama tane boyutu aynı olsada etilenglikol ortamında yapılan çalışmada saf suya (21,92 nm) göre daha küçük tane boyutuna (10,52 nm) sahip tozlar elde edilmiştir. Saf su ortamında

sentezlenen partiküllerin tane boyutu aralığı 21,92 nm-198 nm iken etilenglikolde bu değer 10,52 nm-198 nm’ dir.

Çizelge 7. 3 Etilenglikol ortamında 65-80 A akımda sentezlenen Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı

Partikül Boyutu (r.nm)	Ortalama Yoğunluk (%)	Partikül Boyutu (r.nm)	Ortalama Yoğunluk (%)
10,52	0,2	52,85	8,7
12,18	0,7	61,21	9,5
14,11	1,4	70,89	9,7
16,34	2,1	82,09	9,3
18,92	2,7	95,07	8,3
21,91	3,2	110,1	6,7
25,37	3,8	127,5	4,9
29,39	4,4	147,7	3
34,03	5,3	171	1,5
39,41	6,4	198	0,4
45,64	7,6		



Şekil 7. 15 Etilenglikol ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği

7.5 Al Nanopartiküllerinin Soğutma sıvısından Ayrıştırılması ve Toz Haline Getirilmesi

Soğutma sıvısı içerisinde elde edilen numunelerin ayrıştırılmasında şekil 7.4’ deki santrifüj kullanılmıştır. Numune tüplere yerleştirilerek santrifüje konulmuştur. Tüpler 20 dk süre ile 10000 rpm hızla döndürülmüştür. Bu dönüş esnasında merkez kaç

kuvvetinin etkisi tüp yüzeyine yapışan partiküller alınarak kuruması için etüve (Şekil 7.5) yerleştirilmiştir. Numuneler sıvı tamamen buharlaşana kadar etüvde bekletilmiştir. Sıvı buharlaştıktan sonra geriye kalan tozlar tüplere (Şekil 7.16) yerleştirilerek hassas terazide tartılmıştır. Harcanan Al elektrot miktarı ve elde edilen toz miktarı verilerinden üretim verimi (7.1) hesaplanmıştır. Üretim verimleri çizelge 7.4’ de gösterilmektedir.

$$\% \text{Verim} = \frac{\text{Üretim miktarı (g)} \times 100}{\text{Ergiyen elektrot miktarı (g)}} \quad (7.1)$$

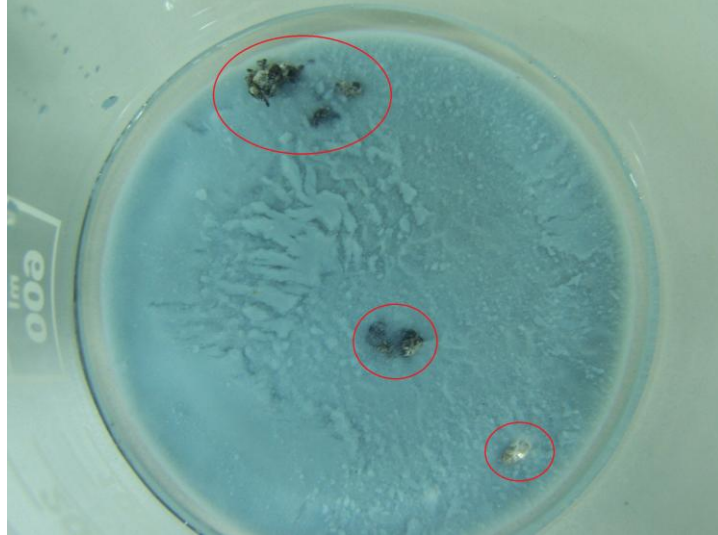


Şekil 7. 16 Saklama kabı

Çizelge 7. 4 Farklı ortam ve akımlarda sentezlenen Al nanopartikül üretim miktarı, partikül boyutu ve üretim verimi

Soğutma Sıvısı	Akım	Al elektrot ergime	Üretim miktarı	Partikül Boyutu	Verim
Saf su	40-50A	0,85 g	0,26 g	85 nm	% 30,58
Saf su	50-65A	1,34 g	0,1 g	155 nm	% 7,46
Saf su	65-80A	1,83 g	0,18 g	66 nm	% 9,83
Saf su	75-90A	2,7 g	0,19 g	75 nm	% 7,03
Saf su	80-100A	1,54 g	0,04 g	139 nm	% 2,60
Etilenglikol	80-100A	2,7 g	0,06 g	84 nm	% 2,22
Etilenglikol	75-90A	1,93 g	0,06 g	75 nm	% 3,10
Etilenglikol	65-80A	1,44 g	0,06 g	66 nm	% 4,16
Ayçiçek yağı	75-90A	Tungsten elektrot da ergime gözlenmiştir.	Partiküller yağda asılı kalmıştır.	77 nm	% 0
Ayçiçek yağı	80-100A	Tungsten elektrot da ergime gözlenmiştir.	Partiküller yağda asılı kalmıştır.	93 nm	% 0

Elde edilen değerlere göre en iyi verim düşük akımlarda sağlanmaktadır. Yapılan çalışmalarda 40-50 A akımda saf suda %30,58 verim elde edilirken, akım 100 A' e çıktığında bu verim %2,6' lara kadar düşmektedir. Bunun sebebi gereğinden fazla akım kullanıldığında, Al elektrottan malzeme aşınımı çok hızlı ve büyük çapaklar (Şekil 7.17) şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 7. 17 Yüksek akımlarda çapak şeklinde malzeme aşınımı

7.6 Yüksek Saflıkta Al Nanopartikül Üretimi

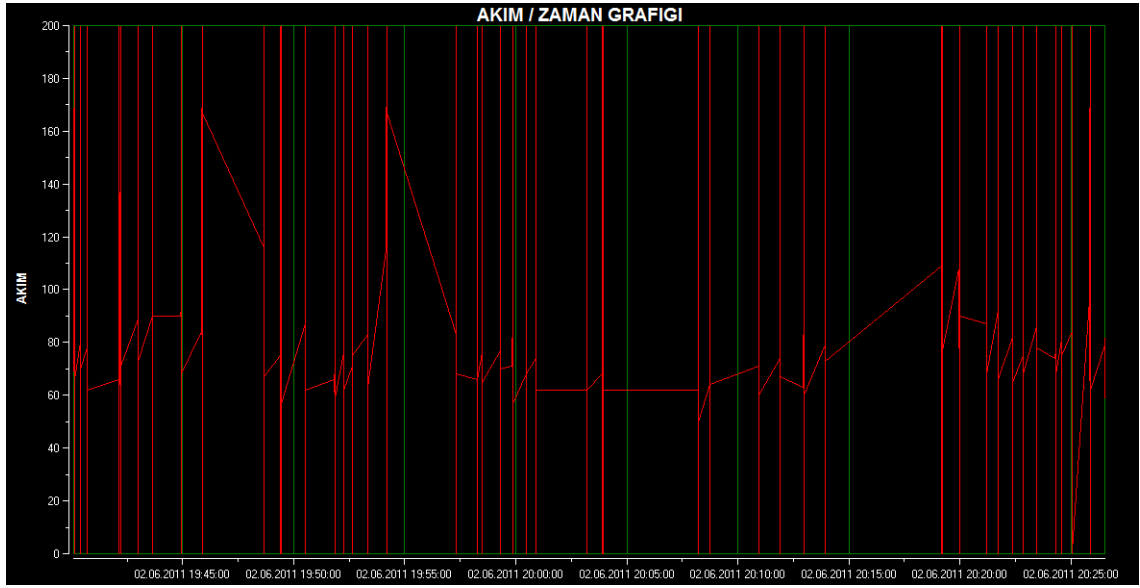
Yapılan ön çalışmalarda en küçük partikül boyutu 65-80 A akım aralığında saf su ve etilenglikol ortamında elde edilmiştir. Bu yüzden tasarlanan sistemde yüksek saflıkta Al elektrot ile yapılacak çalışmada 65-80 A akım aralığı, saf su ve etilenglikol ortamı tercih edilmiştir.

Yüksek saflıktaki Al elektrotla yapılacak çalışmada 6,35 mm çapında, yaklaşık 50 cm boyu olan %99,95 saflıkta Al elektrot (Alfa Aesar ürün kodu:11493) ve 3,175mm çapında, yaklaşık 6 cm boyu olan %99,95 saflıkta tungsten elektrot (Alfa Aesar ürün kodu:10407) kullanılmıştır. Sentezleme 550 ml soğutma sıvısı ortamında gerçekleşmiştir. Yapılan 40 arklık sentezleme sırasında saf su ortamında sıcaklık 21 °C' den 50 °C' ye, etilenglikol ortamında ise 25 °C' den 55 °C' ye çıkmaktadır.

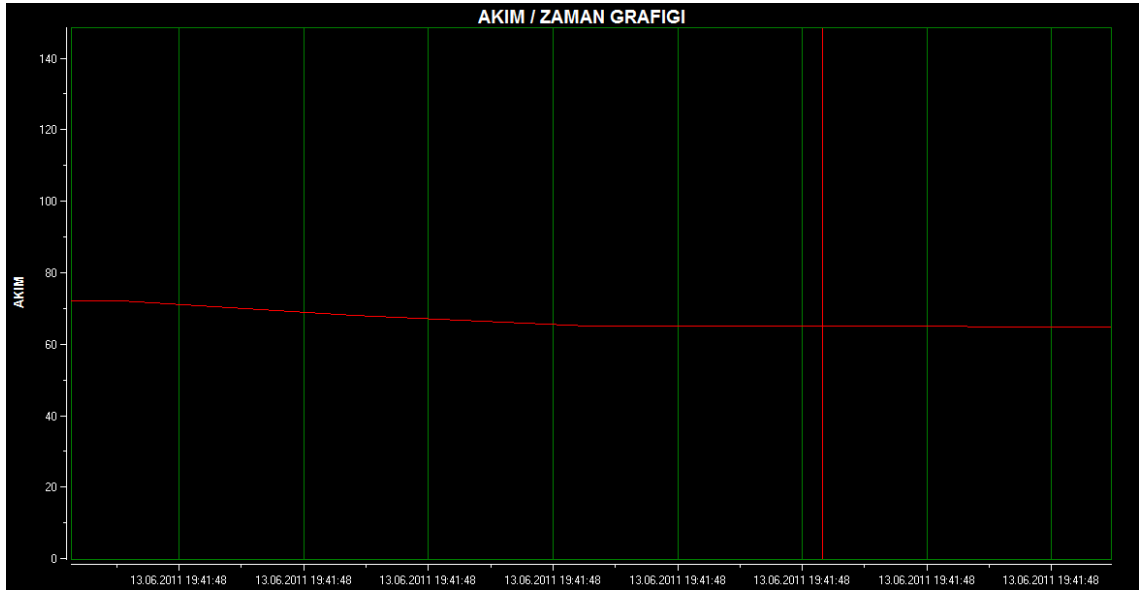
Şekil 7.18 ve şekil 7.21' de çalışmalara ait akım-zaman grafikleri gösterilmektedir. Grafikte 100 A akımın üzerine çıkan pikler göz ardı edilmektedir. Bu pikler ark oluşu sırasında elektrotların birbirine yapışması nedeniyle meydana gelmiştir. Akım değerleri ark süresine göre değişkenlik göstermektedir. Yapılan çalışmada ortalama bir ark süresi 0,5 sn'dir. Şekil 7.19 ve 7.20' de saf su ortamında iki farklı akım süresine ait akım-zaman grafiği gösterilmektedir. Grafikten anlaşılabacağı üzere ark süresi kısaldığında akım değerleri stabilleşmektedir.

Sentezlenen numuneler 100 nm'lik filtrelerden geçirildikten sonra, partiküllerin ortalama tane boyutu Zeta-Sizer' da (Şekil 7.6) incelenmiştir. Saf su ortamında sentezlenen partiküllerin ortalama tane boyutunun 66 nm, etilenglikol ortamında sentezlenen partiküllerin ortalama tane boyutunun ise 51 nm olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7.22 ve çizelge 7.5' de saf su ortamında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılımı daha ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir. Şekil 7.23 ve çizelge 7.6' da ise etilenglikol ortamında yapılan çalışmaya ait yoğunluk-tane boyutu dağılımı gösterilmiştir. Elde edilen verilere göre sentezlenen en küçük partikül boyutu 29,39 nm olup, saf su ortamında sentezlenen numune içerisinde %1,1 , etilenglikol ortamındaki numune içerisinde ise %1,6 yoğunlukta olduğu tespit edilmiştir. Saf su ortamında elde edilen numunelerin filtreleme aşamasında filtrenin yerleştirildiği beher çatladığı için 100 nm nin üzerinde küçük yoğunluk oranlarında partiküller gözlenmiştir.

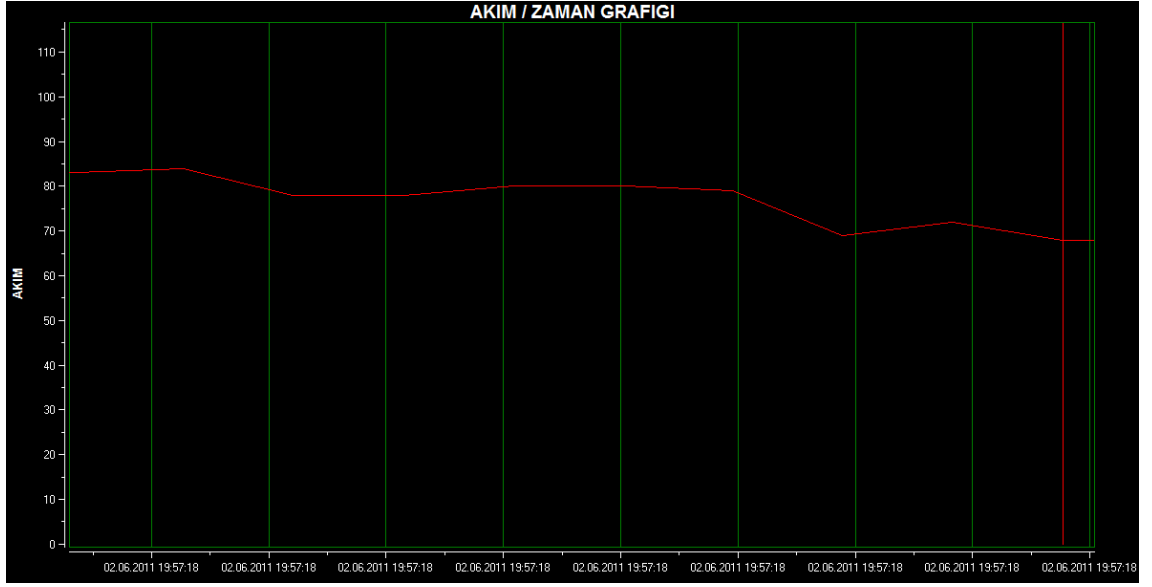
Partikül boyutu ölçümünden sonra, soğutma sıvısı içerisindeki partiküller santrifüje koyularak ayrıştırılmıştır.



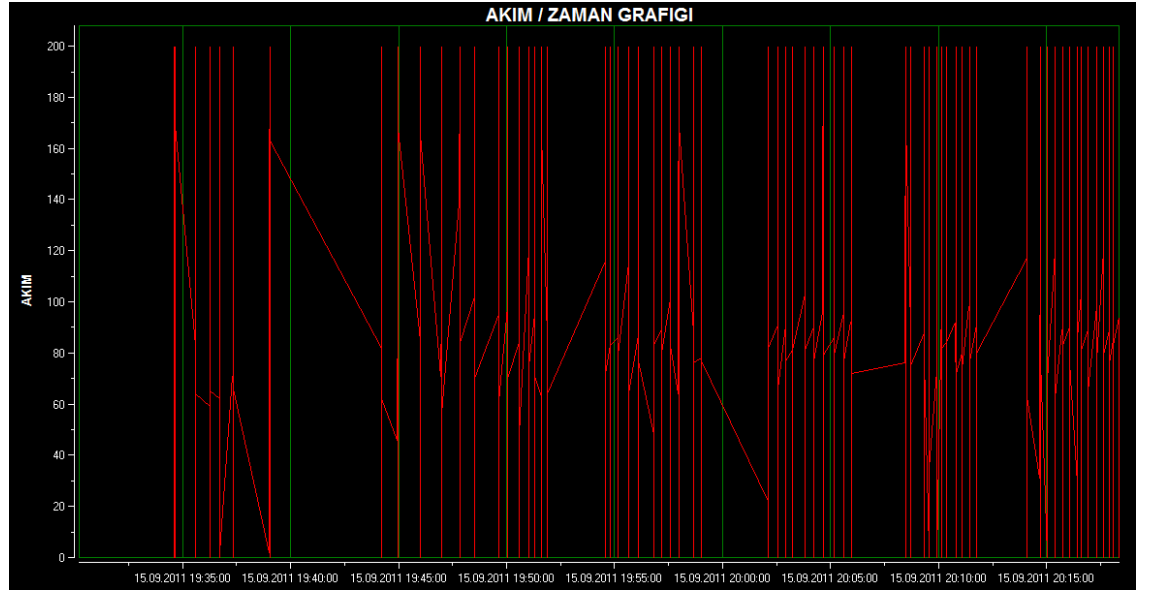
Şekil 7. 18 Saf su ortamında, yüksek saflıkta Al elektrotla yapılan 40 arklık çalışmanın Akım-Zaman grafiği



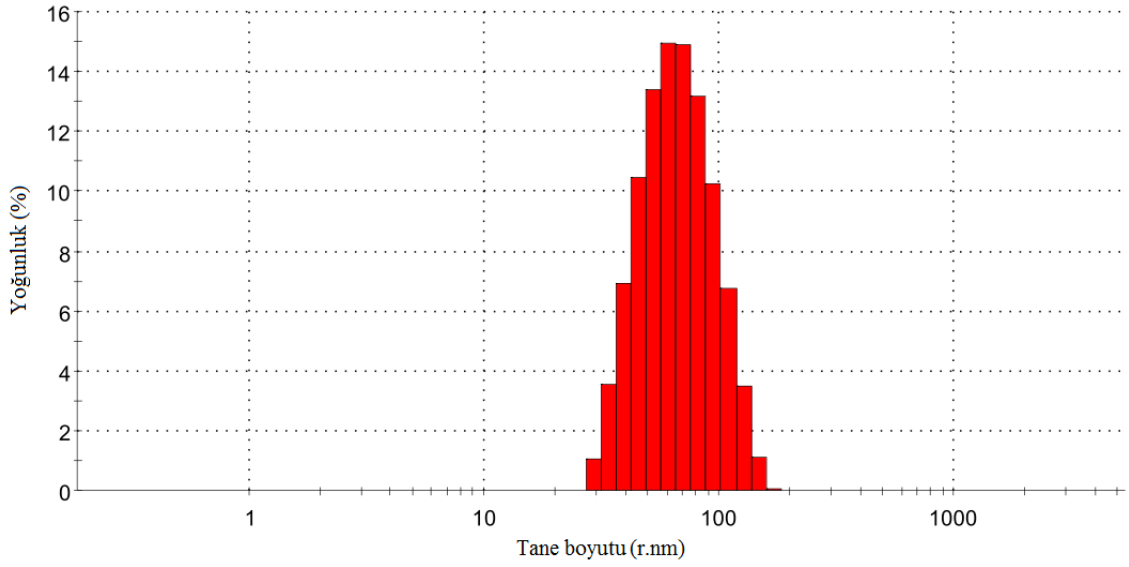
Şekil 7. 19 Saf su ortamında akım süresi 0,3 sn olan bir arka ait akım-zaman grafiği



Şekil 7. 20 Saf su ortamında akım süresi 0,8 sn olan bir arka ait akım-zaman grafiği



Şekil 7. 21 Etilenglikol ortamında, yüksek saflıkta Al elektrotla yapılan 40 arklık çalışmanın Akım-Zaman grafiği



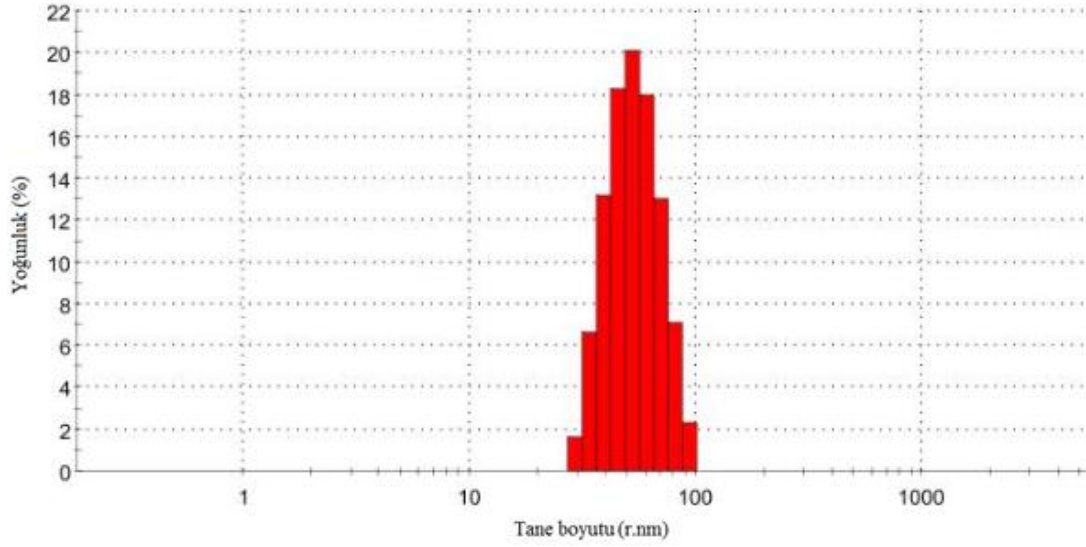
Şekil 7. 22 Saf su ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği

Numuneler kurutulmak üzere etüve yerleştirilmiştir ve soğutma sıvısı tamamen buharlaştırılmıştır. Numuneler saklama kabına alınarak hassas terazide tartılmıştır.

Saf su ortamında yapılan çalışmada 5,3 g Al elektrot ergitilerek, ortalama tane boyutu 66 nm olan 0,3 g Al nanopartikül sentezlenmiştir. Geri kalan malzeme ise 100 nm' nin üzerindeki nanopartikül ve çapaklardan oluşmaktadır. Verim (7.1) eşitliği yardımıyla %5,66 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada üretim hızı 2,15mg/dk' dır.

Çizelge 7. 5 Saf su ortamında 65-80 A akımda sentezlenen yüksek saflıkta Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı

Partikül Boyutu (r.nm)	Ortalama Yoğunluk (%)
29,39	1,1
34,03	3,5
39,41	6,9
45,64	10,5
52,85	13,4
61,21	15
70,89	14,9
82,09	13,2
95,07	10,2
110,1	6,7
127,5	3,5
147,7	1,1



Şekil 7. 23 Etilenglikol ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin tane boyutunun yoğunluğa göre dağılım grafiği

Etilenglikol ortamında yapılan çalışmada 1,28 g Al elektrot ergitilerek, ortalama tane boyutu 51 nm olan 0,077 g Al nanopartikül sentezlenmiştir. Geri kalan malzeme ise 100 nm’ nin üzerindeki nanopartikül ve çapaklardan oluşmaktadır. Verim (7.1) eşitliği yardımıyla %6,01 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada üretim hızı 0,64mg/dk’ dır.

Çizelge 7. 6 Etilenglikol ortamında 65-80 A akımda sentezlenen yüksek saflıkta Al nanopartiküllerinin boyut dağılımı

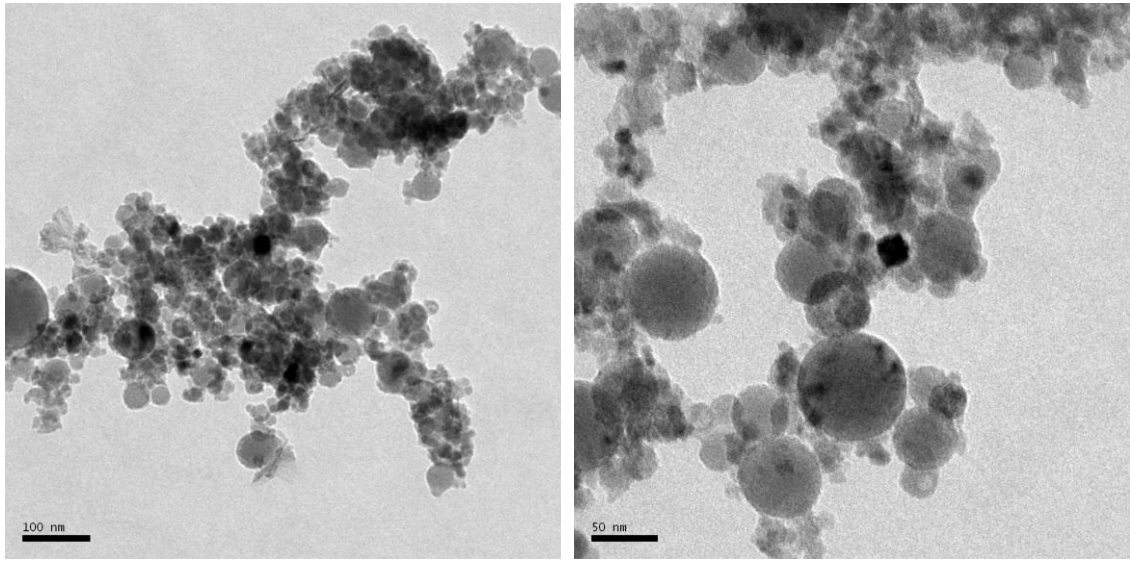
Partikül Boyutu (r.nm)	Ortalama Yoğunluk (%)
21,91	0
25,37	0
29,39	1,6
34,03	6,6
39,41	13,1
45,64	18,3
52,85	20,1
61,21	18
70,89	13
82,09	7,1
95,07	2,3

7.7 Al Nanopartiküllerin Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen partiküller, malzeme özellikleri ve üretim parametreleri arasındaki ilişkiyi anlamak için TEM, SEM, XRD, TG/DTA' da karakterize edilmiştir.

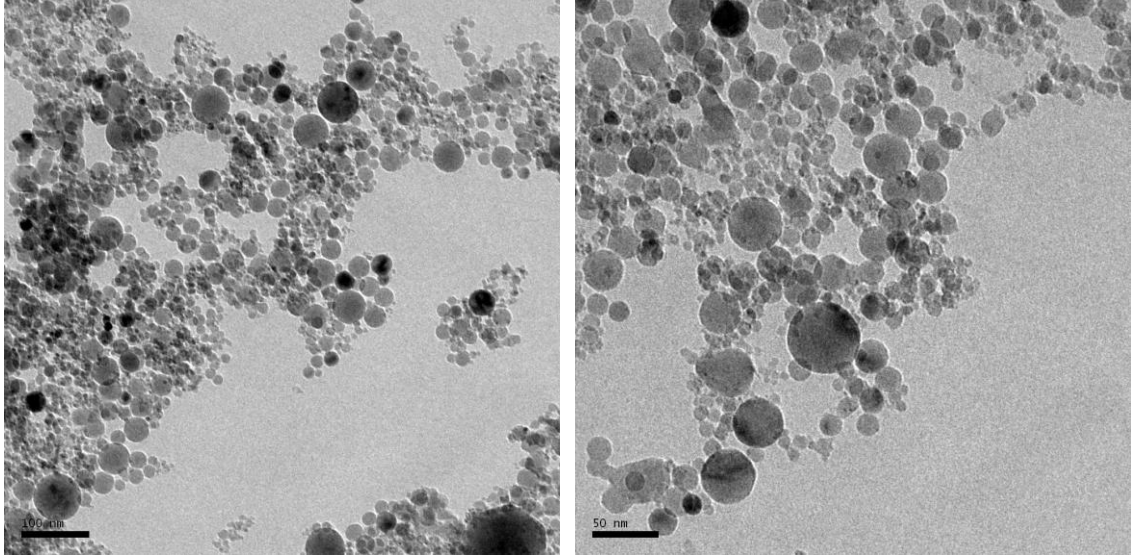
7.7.1 TEM-SEM Analizleri

Şekil 7.24' de saf su ortamında, şekil 7.25' de etilenglikol ortamında sentezlenen Al nanopartiküllerin farklı büyütmelerdeki TEM görüntüleri, şekil 7.26'da ise her iki ortamda sentezlenen Al nanopartiküllerinin SEM görüntüleri verilmiştir.

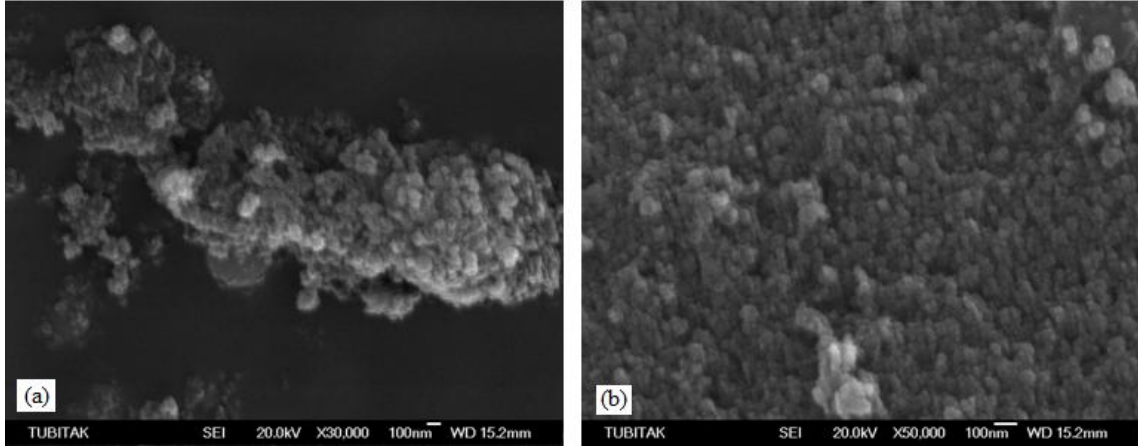


Şekil 7. 24 Saf Su ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin TEM görüntüleri

TEM ve SEM görüntüleri incelendiğinde; etilenglikol ortamında sentezlenen numunenin saf su ortamında sentezlenen numuneye göre daha küçük partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca etilenglikol ortamında üretilen tozların daha homojen ve tane büyüklüklerinin birbirine daha yakın gözüktüğü bir yapıya sahip olduğundan söz etmek mümkündür. Her iki ortamda sentezlenen tozların yüksek topaklanma eğilimine sahip olduğu kolaylıkla görülebilmektedir (Şekil 7.26). Topaklanma eğilimlerinin yüksek olması, tozların sahip olduğu yüksek yüzey enerjisinden ileri gelmektedir.



Şekil 7. 25 Etilenglikol ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin TEM görüntüleri



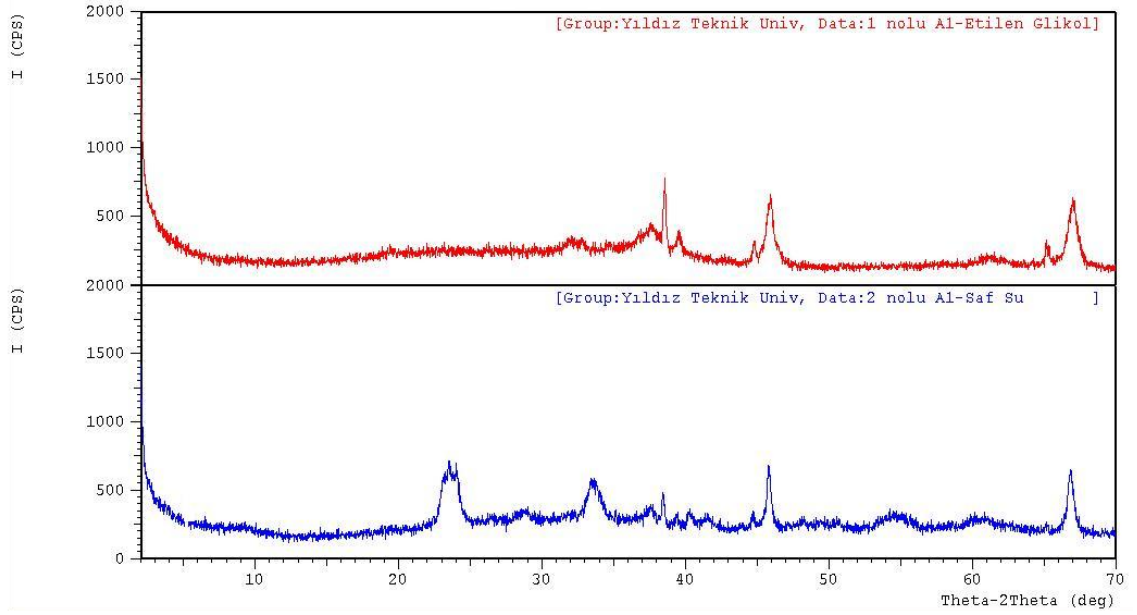
Şekil 7. 26 Saf su (a) ve Etilenglikol (b) ortamında 65-80 A aralığında yapılan çalışmada elde edilen yüksek saflıktaki Al partiküllerinin SEM görüntüleri

7.7.2 XRD Analizleri

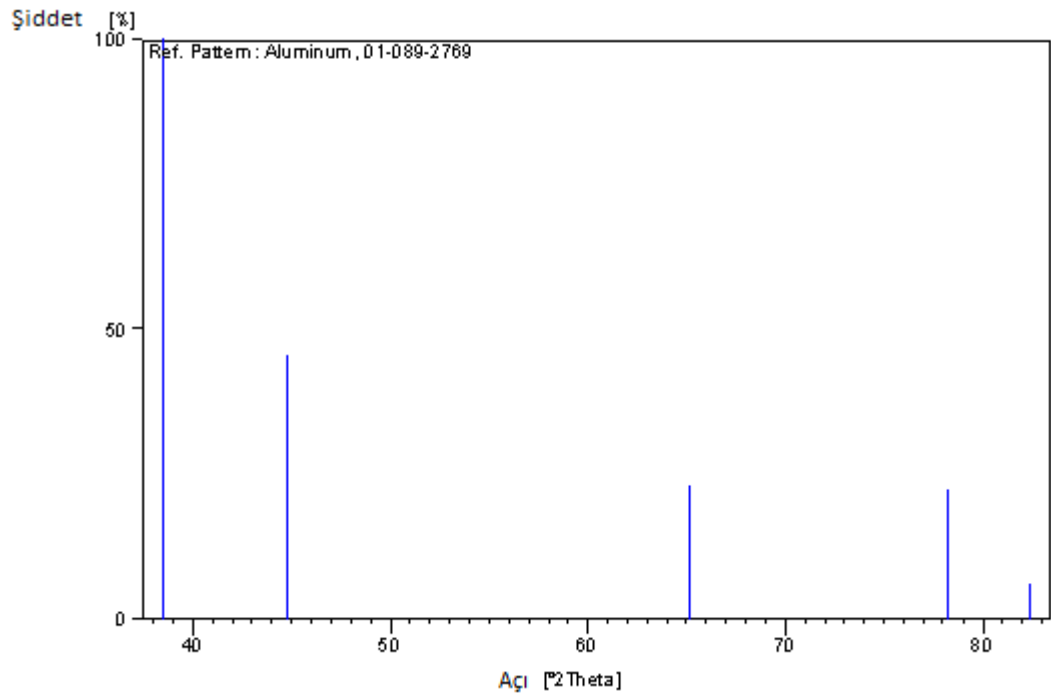
Etilenglikol ve saf su ortamında sentezlenen Al tozlarının XRD paternleri şekil 7.27’ de, Al ve Al_2O_3 referans paternleri ise şekil 7.28 ve şekil 7.29’ da gösterilmektedir. XRD spektrumları incelendiğinde, etilenglikol ortamında sentezlenen numune Al ve Al_2O_3 fazlarından oluşmaktadır, herhangi bir üçüncü faz içermemektedir. Saf su ortamında sentezlenen numune ise, Al ve Al_2O_3 fazlarının yanı sıra üçüncü bir faz olan WO_3 (Referans patern no:20-1324) fazını içermektedir.

XRD verilerinin referanslarla karşılaştırılması sonucunda, çalışmanın amaçlarından biri olan Al tozunun üretiminin başarıyla gerçekleştirilebildiği XRD analizi ile de

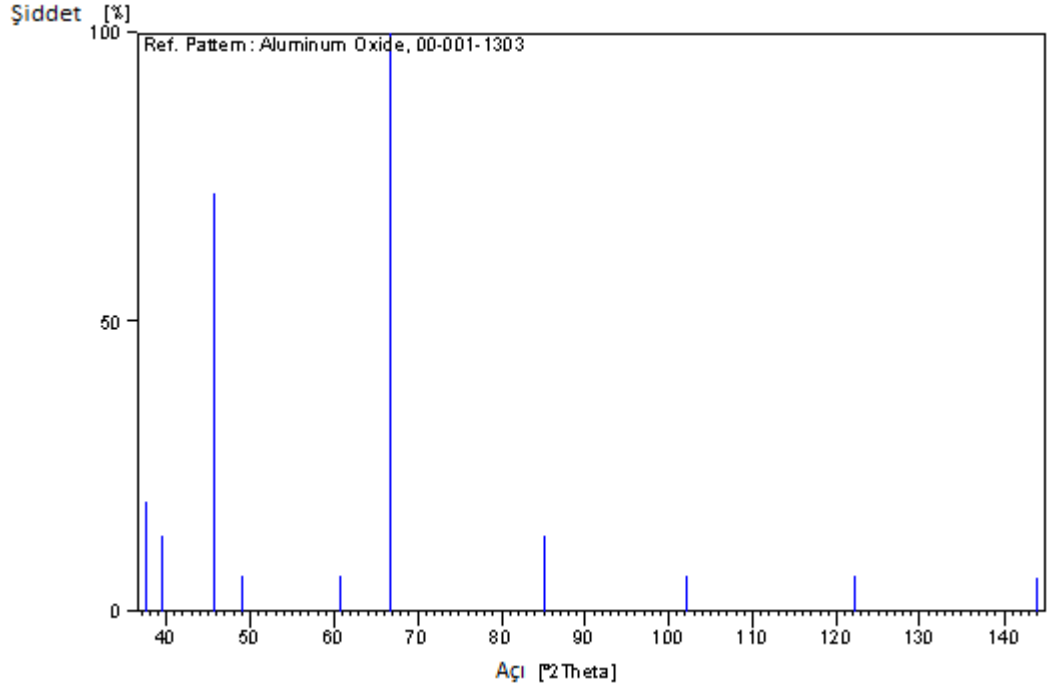
desteklenmiştir. Etilenglikol ortamında sentezlenen numunede daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 7. 27 Etilenglikol ve saf su ortamında sentezlenen Al tozlarının XRD paternleri



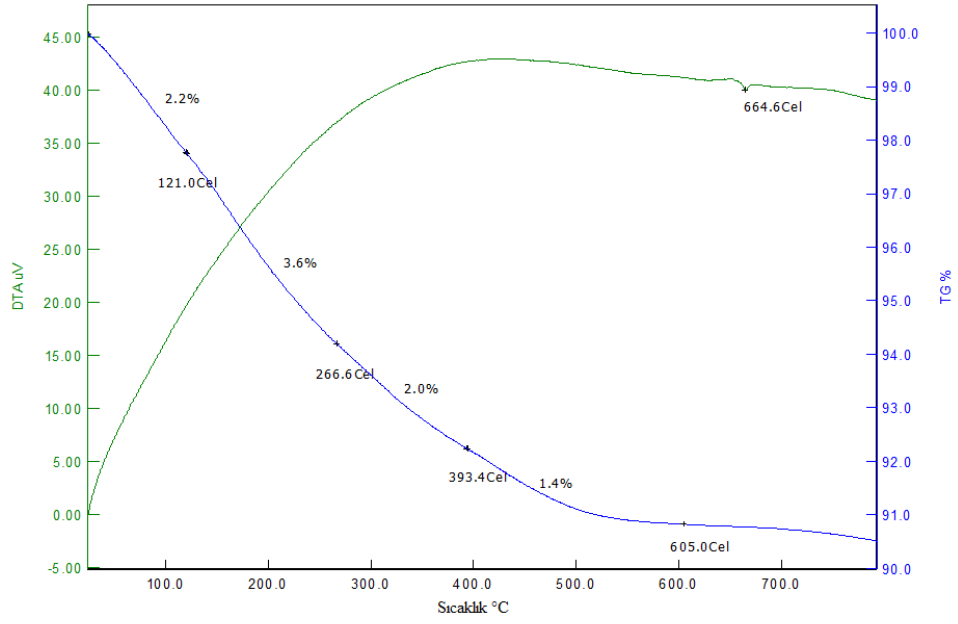
Şekil 7. 28 Al referans paterni



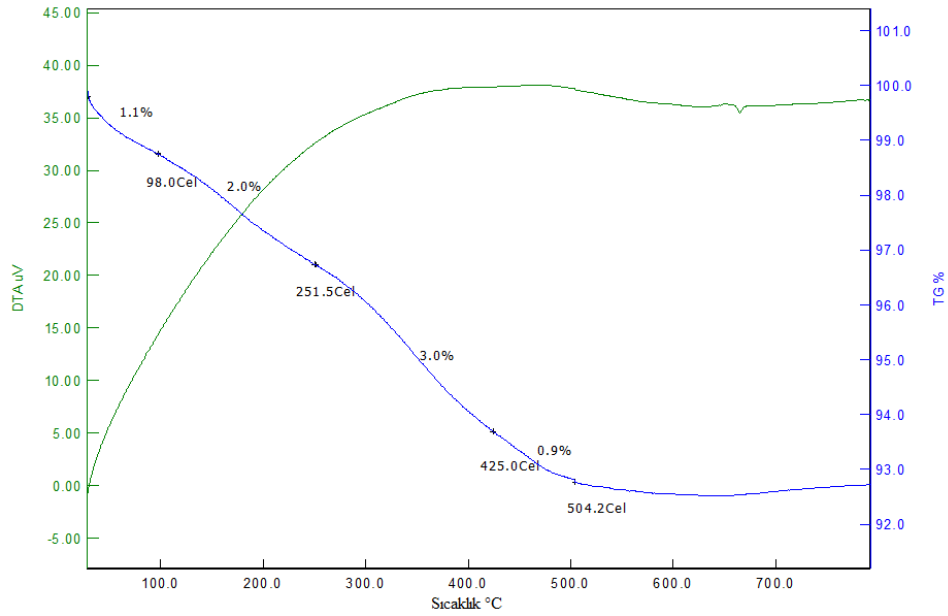
Şekil 7. 29 Al₂O₃ referans paterni

7.7.3 Termal Analizler

Sentezlenen Al numunelerine ait TG-DTA eğrileri şekil 7.30 ve şekil 7.31’ de görülmektedir. Numuneler 800°C’ ye ısıtılmıştır. Saf su ortamında sentezlenen numunede %9,2 , etilenglikol ortamında sentezlenen numunede ise %7’lik ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Her iki numunede ağırlık kaybının neredeyse tamamı 500°C ye kadar gerçekleşmiştir. 500°C’ ye kadar gözlenen ağırlık kaybı fiziksel suyun uzaklaşmasını ifade etmektedir. 664°C’de gözlenen pik Alüminyuma aittir. Sürekli kütle kaybı yapıdan su moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 7. 30 Saf su ortamında, 65-80 A aralığında elde edilen tozlara ait TG/DTA eğrisi



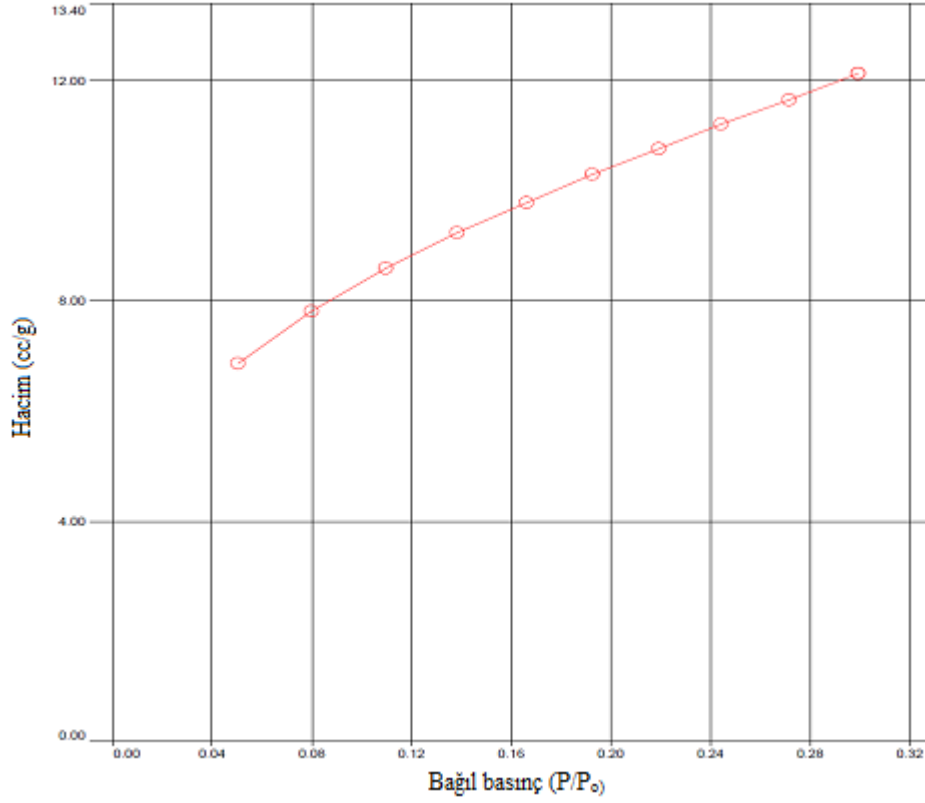
Şekil 7. 31 Etilenglikol ortamında, 65-80 A aralığında elde edilen tozlara ait TG/DTA eğrisi

7.7.4 BET Analizi

Sentezlenen Al nanopartiküllerin ortalama partikül boyutu BET methodu ile belirlenmiştir. Şekil 7.32' de saf su ortamında sentezlenen numuneye ait BET analiz grafiği gösterilmektedir. BET analizi sonuçlarına göre özgül yüzey alanı $38,22 \text{ m}^2/\text{g}$ dir. Partiküllerin küresel olduğu varsayılarak, ortalama partikül boyutu (7.1) nolu denklemden hesaplanmıştır.

$$d_p = 6 / (\rho_{Al} \cdot S_a) \quad (7.1)$$

BET eşitliğinde; d_p partikül çapını, ρ_{Al} alüminyumun oda sıcaklığındaki yoğunluğunu ($2,70 \text{ g/cm}^3$), S_a ise özgül yüzey alanını simgelemektedir. Bu veriler kullanılarak saf su ortamında sentezlenen partiküllerin ortalama boyutu $58,1 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır [25].



Şekil 7. 32 Saf su ortamında sentezlenen numuneye ait BET analizi

Literatürde farklı yöntemlerle sentezlenen Al numunelere ait BET analiz sonuçları incelendiğinde; tellerin kimyasal değişimiyle sentezlenen Al numunenin özgül yüzey alanının $12 \text{ m}^2/\text{g}$, elektrik arkı ile sentezlenen numunenin özgül yüzey alanının ise $36 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmektedir. Elektrik arkı ile sentezlenen Al numuneler $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de oksitlendiğinde, oluşan oksit tabakası ile ortalama partikül boyutu artarken özgül yüzey alanının azaldığı gözlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda özgül yüzey alanının $20,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir [26].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; tasarlanan cihazda, Al nanopartikül sentezi için uygun ortam ve akım aralığı yapılan ön çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. Ön çalışmada ortam (soğutma sıvısı) olarak saf su, etilenglikol ve ayçiçek yağı kullanılmıştır. Çalışmada 40-100 A akım aralığında farklı değerlerde Al nanopartikül sentezlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- 1) Tasarlanan sistemde ortalama tane boyutunun en iyi olduğu ortam koşulları saf su ve etilenglikol' dür. Ayçiçek yağında yapılan çalışmalarda Al elektroda göre tungsten elektrotta daha fazla ergime gözlenmiştir. Partikül boyutunun yoğunluğa göre dağılımını göz önünde bulundurduğumuzda en iyi sonuç etilenglikol ortamında elde edilmiştir. Fakat verimlilik olarak saf su ortamı daha iyi sonuç vermektedir.
 - 2) Tasarlanan sistemde ortalama tane boyutunun en küçük olduğu akım aralığı 65-80 A olarak tespit edilmiştir. Ark süresi kısaldığında akım değerlerinin daha stabil olduğu gözlenmiştir.
 - 3) Düşük akım aralığında sentezlenen numunelerde daha yüksek verim elde edilmiştir. Bu çalışmalarda çapak oranının büyük ölçüde az olduğu tespit edilmiştir.
 - 4) Ön çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre yüksek saflıkta Al elektrotla yapılacak çalışmanın 65-80 A akım aralığında saf su ve etilenglikol ortamında olmasına karar verilmiştir. Saf su ortamında 65-80 A akım aralığında yapılan çalışmada %5,66 verim ile 2,15mg/dk hızla, 0,3 g Al nanopartikül üretilmiştir. Üretilen nanopartiküllerin ortalama boyutu 66 nm'dir.
- Etilenglikol ortamında 65-80 A akım aralığında yapılan çalışmada %6,01 verim ile 0,64mg/dk hızla, 0,077 g Al nanopartikül üretilmiştir. Üretilen nanopartiküllerin ortalama boyutu 51 nm'dir.

5) Verimlilik, elektrotlardan kopan apak miktarına göre değişiklik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre verimlilik sürekli değişmekte ve daha verimli sonuçların hangi ortamda alındığı tespit edilememektedir. Bu aşamada üretim hızından yola çıkarak; zaman açısından daha verimli sonuçların saf su ortamında elde edildiği söylenebilir.

Gelecek alışmalar için, sentezlemenin yapıldığı kap daha kontrollü bir şekilde dizayn edilebilir ve daha düşük akımlarda etilenglikol ile çalışmalar yapılabilir. Ayrıca Al elektrodun çapı olabildiğince düşürülerek apağa giden malzeme miktarı azaltılabilir böylelikle % verim arttırılmış olur.

Cihaz retim hızının arttırılması için tam otomatik hale getirilebilir. Fakat tasarlanan cihaz; akımı gördüğü anda “Elektrot ilerlemesini durdur” komutu aldığı için ark oluşmadığında elektrotların birbirine çarparak yamulma yada sentezlemenin yapıldığı ortamı kırma riski vardır, sistem tam otomatik hale getirilirken temas anında ilerlemeyi durdurması için sensör yerleştirilmelidir.

Saf su, etilenglikol ve ayçiçek yağı dışında farklı ortamlarda çalışmalar yapılabilir. Azot gibi düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan soğutma sıvıları tercih edilebilir. Bu tip düşük sıcaklıktaki sıvıların, elektrottan ergiyen yada buharlaşan damlacıkları daha etkili bir biçimde soğutması sağlanabilir, sıvı azotun oluşan partiküllerin boyutuna yada üretim verimine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

-
- [1] Kahraman, D., Nano Teknoteknoloji Alanında Türkiye’de Yürütülen Çalışmalar http://kocaeli.academia.edu/DenizKahraman/Papers/539974/Turkiyede_Nanoteknoloji_Alaninda_Yapilan_Calismalar_Uzerine, 20 Nisan 2011
 - [2] Bayındır, M., Fizik Bölümü ve Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezi, Seminer
 - [3] Kunkel, D., Discover Nano, http://www.discovernano.northwestern.edu/whatis/index_html/howsmall_html, 8 Ağustos 2011
 - [4] Nano teknolojinin amaçları, <http://techofnano.com/nano/son-haberler/nano-teknolojinin-amaclari.html>, 24 Ağustos 2009
 - [5] Akdoğan A. ve Küçükyıldırım B. O., (2006), Nano Malzemeler ve Uygulamaları Sayı 99, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İstanbul
 - [6] Okuyucu, H., Nano Yapılı Malzemelere Giriş Ders Notları, Gazi Üniversitesi, 10 Eylül 2009
 - [7] Gürmen S. ve Ebin B., (2008), Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri – 1, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, İstanbul
 - [8] Chang, I. ve Hong, T., (2003), Powder and Coating Formation Method and Apparatus , International application published under the patent cooperation treaty (pct), Birmingham
 - [9] Yamamoto, N.; Nishiyama, T. ve Nagayama, K., Process controlled synthesis of aluminum nanoparticles as a next generation propellant , Advanced Microphysics Lab., Department of Aeronautics and Astronautics, Faculty of Engineering Kyushu University, Fukuoka, 819-0395 Japan
 - [10] Demir, A., Lazer Teknolojileri Proje Geliştirme Ağı , <http://latarum.kocaeli.edu.tr/odagem/lazerler.php?Lazer=5.1>, 10 Ağustos 2011
 - [11] Kotov, Yu A., (2003) Electric Explosion of Wires as a Method for Preparation of Nanopowders, Institute of Electrophysics, Ural Branch Russian Academy of Sciences, Russia
 - [12] Tellerin patlaması ile sentezlenemede kullanılan cihaz, http://www.ecplaza.net/tradeleads/seller/4722965/pwe_system.html, 12 Mart 2011
 - [13] Karadeniz, S., (1990), Plazma Tekniği, Makine Mühendisleri Odası
 - [14] Demirkol, S., (2004), Termiyonik Vakum Ark (TVA) Sistemiyle Nano-Katmanlı Yapıda Ag-Al₂O₃ Tabakalı Kompozit Malzeme Üretimi ve Fiziksel

Özelliklerinin İncelenmesi, Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

- [15] Çelik, A.; Alsaran, A. ve Karakan, M.,(2011) “Plazma ile Termokimyasal Yüzey İşlemleri”, Atatürk Üniversitesi Makine Mühendisliği, 43 (510)
- [16] Fridman, A., (2008), Plasma Chemistry, Drexel University, Cambridge University Press, NewYork
- [17] Lafferty, J.M. (ed.), (1980), Vacuum Arcs, Theory and Applications, Wiley, NewYork.
- [18] Lyubimov, G.A. ve Rachovsky, V.I. (1978), Adv. Phys. Sci., Uspekhi Phys. Nauk, vol. 125, p. 665.
- [19] Burakov V. S.; Savastenko N. A.; Tarasenko N. V. ve Nevar E. A., (2008), Synthesis of Nanoparticles Using a Pulsed Electrical Discharge in a Liquid, Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 75, No. 1
- [20] Applied Physics, (2003), High-yield Synthesis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Arc Discharge in Liquid Nitrogen, Appl. Phys. A 76, 285–286
- [21] Ho Chang ve Yu-Chun Chang, (2008), Fabrication of Al₂O₃ Nanofluid by a Plasma Arc Nanoparticles Synthesis System, Journal of Materials Processing Technology 193–199, Taiwan
- [22] M.Z. Kassae ve F. Buazar, (2008), Journal of Manufacturing Processes, Al Nanoparticles: Impact of Media and Current on the Arc Fabrication, Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
- [23] Chang I. ve Ren Z., (2004), Simple Processing Method and Characterisation of Nanosized Metal Powders, Materials Science and Engineering A 375–377 (2004) 66–71, Birmingham
- [24] Lem maka akım ölçer, <http://www.lem.com/docs/products/la%20200-p%20sp1%20e.pdf>, 14 Ağustos 2011
- [25] S. H. Hosseini, S. Sheibani ve Z. Valefi, (2010), Characterisation of aluminium nanopowder produced by evaporation–condensation method, Materials Science and Technology, Vol.26, No.10
- [26] P. Pranda; K. Prandová ve V. Hlavacek, (1999), Particle Size and Reactivity of Aluminum Powders, Department of Chemical Engineering, SUNY at Buffalo, Buffalo

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Başar Yanık
Doğum Tarihi ve Yeri : 29.04.1985, Kadıköy
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : basaryanik@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Metalurji ve Malzeme Müh.	YTÜ	2007
Lise	Fen Bilimleri	Maltepe Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2010	İstanbul Makina A.Ş.	Yedek Parça ve Satınalma Sorumlusu
2006	Ferro Döküm San.ve Tic. A.Ş.	Stajyer
2005	Ferro Döküm San.ve Tic. A.Ş.	Stajyer