

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR'UN ELEKTROFORETİK YÖNTEMLE BİRİKTİRİLMESİNE YÖNELİK
KOLOİDAL ÖZELLİKLERİNİN VE BİRİKME KİNETİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gürol ALDIÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR'UN ELEKTROFORETİK YÖNTEMLE BİRİKTİRİLMESİNE YÖNELİK
KOLOİDAL ÖZELLİKLERİNİN VE BİRİKME KİNETİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Gürol ALDIÇ
(506091453)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN

Teslim Tarihi: 17.12.2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091453 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Gürol ALDIÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“BOR’UN ELEKTROFORETİK YÖNTEMLE BİRİKTİRİLMESİNE YÖNELİK KOLOİDAL ÖZELLİKLERİNİN VE BİRİKME KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. Eyüp Sabri KAYALI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Celaletdin ERGÜN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **17 Aralık 2012**
Savunma Tarihi : **22 Ocak 2013**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasını yürütmemde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta tez danışmanım Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN olmak üzere, Prof. Dr. Eyüp Sabri KAYALI'ya, Prof. Dr. Hüseyin ÇİMENÖĞLU'na, tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Aralık 2012

Gürol ALDIÇ
(Metalurji ve Malzeme Müh.)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRMENİN KAPSAMI	3
2.1 Kaplama Uygulaması	3
2.2 Bağımsız Şekli Malzeme Üretimi	4
2.2.1 Monolitik malzeme üretimi.....	4
2.2.2 Lamine edilmiş malzeme üretimi	5
2.2.3 Derecelendirilmiş malzeme üretimi	5
2.3 İnfiltrasyon Uygulaması	6
3. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRMENİN MEKANİZMASI	7
3.1 Süspansiyon Parametleri.....	7
3.1.1 Dielektrik sabiti	7
3.1.2 Viskozite	9
3.1.3 Elektriksel iletkenlik.....	9
3.1.4 Hidrojen konsantrasyonu (pH)	10
3.1.5 DLVO teoremi ışığında katı konsantrasyonu.....	11
3.1.6 Partikül Boyutu	13
3.1.7 Zeta Potansiyeli (Ç).....	14
3.2 Elektroforetik Parametreler.....	18
3.2.1 Debye-Hückel ve Smoluchowski yaklaşımları ışığında elektroforetik mobilité (μ).....	19
3.2.2 EPD hücresine uygulanan elektrik alan kuvveti (DC-Pulsed, DC, AC) ...	22
3.3 EPD Kinetiği	24
3.4 Birikme Mekanizması.....	26
4. BOR MALZEMESİNİN KARAKTERİSTİĞİ.....	29
4.1 Bor İçerikli Kaplama Uygulamaları	31
5. MALZEME VE YÖNTEM.....	33
5.1 Elektroforetik Biriktirme İşlemi.....	34
5.2 Süspansiyon Karakterizasyonu	34
5.3 Birikme Karakterizasyonu	36
5.4 İstatistik Analiz	36
6. DENEY SONUÇLARI, ANALİTİK DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA.....	37
6.1 Elektroforetik Biriktirme için Süspansiyon Karakterizasyonu	37
6.1.1 Partikül boyut dağılım analizi	37
6.1.2 Zeta potansiyeli (Ç) analizi	38
6.1.3 Geçirgenlik (%T) ölçümü ile süspansiyon karakterizasyonu	41

6.1.4 Elektrostatik kuvvetlerin değerdendirilmesi ve enerji bariyeri hesabı	44
6.1.5 Süspansiyon sıcaklığının ve katı konsantrasyonunun birikme morfolojisi üzerindeki etkisi	45
6.2 Birikme Kinetiğı	46
6.2.1 Elektrik çift tabaka teşekkölüne bağı voltaj kararsızlığı	47
6.2.2 Mevcut EPD kinetiğı yaklaşımlarının değerdendirilmesi	50
6.2.3 Joule ısınmasının EPD kinetiğı üzerindeki etkisi	52
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	57
7.1 Sonuçlar	57
7.2 Öneriler.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	65

KISALTMALAR

%T	: % Geçirgenlik
AC	: Alternatif Akım
AISI	: Amerikan Demir – Çelik Enstitüsü
BN	: Bor Nitrür
CAM	: Bilgisayar Destekli İmalat
c-BN	: Kübik Bor Nitrür
DC	: Doğru Akım
DLVO	: Derjaguin ve Landau, Verwey ve Overbeek
EDL	: Elektrik Çift Tabaka
EPD	: Elektroforetik Biriktirme
İep	: İzoelektrik Noktası
IPS	: Partiküllerarası Mesafe
KCl	: Potasyum Klorür
MO	: Metal Oksit
PB	: Poisson ve Boltzmann
pH	: Hidrojen Konsantrasyonu
POM	: Polioksimetilen
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	: Silisyum Karbür
TiC	: Titanyum Karbür
UV	: Ultraviyole
V_f	: Serbest Hacim
V_s	: Süspansiyon Hacimi
V_m	: Maksimum katı paketlenme hacimi
V_p	: Katı hacimi
V_{ip}	: 1 Adet Partikül Hacimi
WC	: Wolfram Karbür
XRD	: X-Ray Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Bazı sıvı medyaların Dielektrik sabiti.....	8
Çizelge 3.2 : Bazı sıvı medyaların viskozite değerleri.	9
Çizelge 3.3 : Bazı metal oksitlerin İzoelektrik noktaları.	18
Çizelge 6.1 : Amorf Bor tozunun partikül boyut dağılım analizi sonuçları.	38
Çizelge 6.2 : Zeta potansiyeli ölçümlerinde kullanılan spesifik değerler.....	39
Çizelge 6.3 : 12 mg B, 60 mL Aseton sistemi için IPS hesaplamasına ait tablo.	44
Çizelge 6.4 : Elektrostatik kuvvetlerin hesaplamasında kullanılan değerler.	44
Çizelge 6.5 : Elektrik alan kuvveti (E) ve süre kontrollü yapılan EPD işleminden elde edilen birikme miktarı ve kalınlık değerleri.....	47
Çizelge 6.6 : Hamaker kinetik eşitliğinin deneysel sonuçlarla karşılaştırması.....	50
Çizelge 6.7 : Zaman sabiti (1/t)'nin deneysel ve teorik karşılaştırması	52
Çizelge 6.8 : Birikme yoğunluğuna, kalınlığına ve son okunan akım değerlerine bağlı Joule ısınması değerlendirmesi.....	54
Çizelge 6.9 : Farklı biriktirme şartlarında akan yük (q) istatistik ve deneysel değerleri	55
Çizelge 6.10: Hasarlı ve hasarsız birikme tabakalarının Joule ısınması ile kıyaslanması	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: EPD prosesinin prototip üretimi için tasarımı	4
Şekil 2.2: Lamine SiC/TiC SEM görüntüsü	5
Şekil 2.3: Derecelendirilmiş kompozit üretimi için EPD hücre modeli	5
Şekil 2.4: EPD ile Al ₂ O ₃ infiltre edilmiş fiber yapının sinterleme sonrası SEM görüntüsü	6
Şekil 3.1: Elektriksel iletkenliğin dielektrik sabitine bağlı değişimi.	10
Şekil 3.2: EPD esnasında elektrik alan kuvveti gelişimine elektriksel iletkenliğin etkisi	10
Şekil 3.3: DLVO teorisinde partiküllerarası elektrostatik denge grafiği	13
Şekil 3.4: Elektrik çift tabaka modeli	17
Şekil 3.5: $\kappa a \ll 1$ şartında elektrik alan kuvveti altında yüklü partikül modeli	21
Şekil 3.6: $\kappa a \gg 1$ şartında elektrik alan kuvveti altında yüklü partikül modeli.	22
Şekil 3.7: TiO ₂ 'nin pulsed-DC voltajı ile elektroforetik biriktirilmesi	23
Şekil 3.8: $k (1/t)$ parametresinin farklı biriktirme sürelerinde deneysel olarak kıyaslanması.	26
Şekil 3.9: EDL bozunumuna bağlı birikme mekanizması modeli.	28
Şekil 3.10: Lokal pH varyansına bağlı birikme modeli.	28
Şekil 4.1: a. α -B ₁₂ , b. B-B ₁₀₆ , c. T-192, d. γ -B ₂₈ Fazları kristal düzlemleri.	30
Şekil 4.2: Bor'a ait faz diyagramı ve entalpi farklarına bağlı kararlılık eğrileri.	31
Şekil 5.1: Biriktirme Hücresi	33
Şekil 5.2: Elektroforetik biriktirme düzeneği.	34
Şekil 5.3: Süspansiyon stabilite karakterizasyonunda kullanılan: a) Partikül boyut analiz b) Zeta potansiyeli ölçümü c) Geçirgenlik (%T) analizi cihazları.	35
Şekil 5.4: Birikme karakterizasyonunda kullanılan: a) Taramalı Elektron Mikroskobu b) Profilometre c) Hassas terazi d) Stereo mikroskop cihazları.	36
Şekil 6.1: Amorf Bor tozu partikül boyut dağılım grafiği.	38
Şekil 6.2: İyot kontrollü süspansiyon elektriksel iletkenliği değişim grafiği.	40
Şekil 6.3: İyot kontrollü partikül Zeta Potansiyeli grafiği.	40
Şekil 6.4: 4 mg İyot / 2 mg Bor / 60 ml Aseton konsantrasyonuna ait Zeta Potansiyeli sonuç ekranı görüntüsü.	41
Şekil 6.5: Geçirgenlik (%T) – Zaman (dk) grafiği.	42
Şekil 6.6: İstatistik değerlendirme ile optimum katı konsantrasyon tayini.	42
Şekil 6.7: Katı konsantrasyonuna bağlı IPS değişim grafiği.	43
Şekil 6.8: Partikül çiftlerinin etkileşim mesafesine bağlı elektrostatik kuvvet değişim grafiği.	45
Şekil 6.9: Amorf Bor tozu şarj edilirken sıcaklık kontrolü: a) yapılmış, b) yapılmamış süspansiyondan elde edilen birikme yüzeylerinin SEM görüntüleri.	46
Şekil 6.10: Eşit E altında: a) 0.2 g/L, b) 0.3 g/L, katı konsantrasyonda yapılan biriktirmelerden elde edilen birikme yüzeylerinin SEM görüntüleri.	46
Şekil 6.11: 600 saniye süreyle farklı voltaj değerlerinde yapılmış biriktirmenin I (A)- t (sn) grafiği.	48

Şekil 6.12: Nikel piline ait çevrim şeması ve zamana bağlı voltaj gelişim grafiği....	49
Şekil 6.13: Deneysel sonuçların Hamaker eşitliği ile karşılaştırılması.	51
Şekil 6.14: Multimetre dataları ile eşleştirilmiş stereo mikroskop görüntüleri.	53
Şekil 6.15: Elektrik alan kuvveti-süre-akan yük kontr grafiği.	55

BOR'UN ELEKTROFORETİK YÖNTEMLE BİRİKTİRİLMESİNE YÖNELİK KOLOİDAL ÖZELLİKLERİNİN VE BİRİKME KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Mikron altı boyutta %95-97 saflıktaki amorf Bor tozu AISI 420 kalite paslanmaz çelik altlık üzerine Elektroforetik Biriktirme (EPD) yöntemiyle biriktirilmiştir.

Bu yüksek lisans tezinin kapsamı Bor/Iyot/Aseton koloid sisteminin EPD koşullarında stabil şartlarını tespit etmek ve literatürde mevcut EPD kinetiği yaklaşımlarını deneysel sonuçlarla karşılaştırıp tartışmaktır. Ayrıca ileriki çalışmalara yönelik homojen, koherent ve yoğun kaplama elde edilecek şartları tespit edip Bor esaslı uygulamalarda kullanılabilecek nitelikte ön yapı oluşturmak amaçlanmıştır.

Yüksek stabilitede süspansiyon hazırlama, Elektroforetik Biriktirme için en temel şarttır. Stabilitesi düşük süspansiyon kullanılarak elde edilen film yapısal hatalar içermektedir. Bu çalışmada, B/I/Aseton koloidal sisteminin stabilite karakterizasyonu; Partikül boyut dağılım analizi, yüzey aktifleştirici (I) konsantrasyonu kontrollü Zeta potansiyeli ölçümleri ve amorf Bor tozu konsantrasyonu kontrollü Geçirgenlik (%T) spektroskopisi ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Partikül boyut dağılım analizi sonucunda, kullanılan amorf Bor tozunun boyut aralığının 2 farklı seviyede (0.2, 2 μm) dağılım gösterdiği görülmüştür. Dağılım yoğunluğu mikron altı seviyede olup $d(0.5)$ değeri 0.182 μm 'dir. Elektrik alan kuvveti (E) altındaki yüklü bir koloidin hareketini kısıtlayan temel 2 kuvvet vardır; yerçekimi kuvveti ve sürtünme kuvveti. Yer çekimi kuvveti partikül boyutuna bağlı gelişirken, sürtünme kuvveti partikülün yüzey alanına bağlı gelişir. Genel bir kabul olarak; partikül boyutu arttıkça yerçekimi kuvvetinin koloid üzerindeki etkisi artarken, partikül boyutunun azalmasıyla yüzey alanı genişlemesine bağlı olarak partikül – sıvı arayüzeyinde orataya çıkan sürtünme kuvveti artmaktadır. Buna göre süspansiyon edilecek toz malzemenin yerçekimi kuvvetini yenecek ölçüde küçük, sürtünme kuvvetini azaltacak ölçüde kaba olması istenir.

Süspansiyonun Zeta potansiyeli ve elektriksel iletkenlik ölçümleri Zetasizer cihazında yapılmıştır. Yüzey aktifleştirici kontrollü zeta potansiyeli ölçümleri yapılarak düşük elektriksel iletkenlik ve yüksek zeta potansiyeli değerleri esas alınarak optimum yüzey aktifleştirici konsantrasyonu 0.133 g/L iyot olarak tayin edilmiştir.

Katı konsantrasyonunun süspansiyon stabilitesi üzerindeki etkisi Geçirgenlik spektroskopisi ölçümleri yardımıyla araştırılmıştır. Geçirgenlik testlerinde kullanılan katı konsantrasyonu skalası logaritmik ve simetrik değerlerden seçilmiştir. Spektrofotometre'den elde edilen veriler bilgisayar programı yardımıyla istatistiki olarak değerlendirilerek katı konsantrasyonun süspansiyon stabilitesi üzerindeki etkisini ortaya koyan kontr grafikler elde edilerek optimum katı konsantrasyonu 0.2 g/L Bor tozu olarak tayin edilmiştir.

EPD prosesi temelde, süspanse edilmiş koloid, güç kaynağı, biriktirme hücresi ve iletken elektrotlardan oluşmaktadır. Bu çalışmada literatürdeki mevcut kinetik yaklaşımların deneysel sonuçlarla kıyaslanabilmesi açısından doğru akım güç kaynağı kullanılmıştır. Biriktirme hücresi, işlenebilir ve asetona karşı inert polioksimetilen termoplastik malzemesinden dizayn edilmiştir. Biriktirme hücresi silindirik yapıda olup elektrot tutan yüzeyi 2.54 cm^2 , süspansiyon yüklenen hacmi ise 27 ml'dir.

Yürütülen deneyler sonucunda görülmüştür ki, biriktirme hücresinin elektrik alan kuvveti altındaki hacimi (etkin hacim) birikme kinetiğini etkileyen önemli bir parametredir. Bor gibi pahalı malzemelerin düşük konsantrasyonda yüksek verimde biriktirilebilmesini sağlayan aseton gibi düşük viskoziteli koloid sistemlerde küçük etkin hacimde biriktirme yapıldığında birikme elektrodu çevresinde oluşan konsantrasyon düşüşü birikme tabakasının homojenitesini bozmaktadır. Bu çalışmada kullanılan biriktirme hücresinin etkin hacmi, geleneksel tip hücre ile kıyaslandığında oldukça büyüktür. Bu çalışmanın deneysel sonuçlarının kinetik değerlendirmesi sonucunda ortaya konduğu şekliyle etkin hacim arttıkça birikme elektrotu çevresindeki lokal konsantrasyonda artış meydana gelmektedir. Katı konsantrasyondaki lokal artış süspansiyon içerisindeki koloidlerin doğal difüzyona bağımlılığını azaltarak birikme hızını artırıcı etki yaratmaktadır. EPD kinetiğinin en temel eşitliği olan Hamaker eşitliği ile deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde en ideal şartlarla kıyaslandığında dahi birikme veriminin büyük etkin hacimde yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Birikme kinetiğini etkileyen bir diğer önemli nokta koloidin elektriksel özellikleridir. Literatürdeki mevcut EPD kinetiği üzerine yürütülmüş çalışmaların tamamı seramik tozları ile yapılmıştır. Seramiklerin oda sıcaklığında yüksek elektriksel direnç özelliği göstermesi nedeniyle birikme esnasında birikme yüzeyinde oluşturdıkları elektriksel direnç ile birikme hızını azaltarak birikme kinetiğini idealden saptırdığı belirtilmektedir. Bor gibi yarı metal tozların seramik tozlarına kıyasla çok daha düşük elektriksel dirence sahip olması nedeniyle Hamaker eşitliği üzerinde yapılmış söz konusu modifikasyonların Bor için geçerli olmadığı görülmüştür. Bahsedilen elektriksel direnç seviyesinin B/I/Aseton sistemi ile biriktirme işlemi üzerinde kısıt oluşturduğu görülmüştür. Sistemden akan elektrik akımının birikme tabakası direncine bağlı azalmaması, elektrot-birikme tabakası arayüzeyinde oluşan joule ısınmasının birikme tabakası kalınlığının neden olduğu izolasyon etkisi ile sıvı buharlaşması ile sonuçlanarak birikme tabakasının arayüzeyden ayrılmasına neden olduğu görülmüştür. Bu çerçevede biriktirme işleminde uygulanan voltaj ile biriktirme süresi optimize edilmiştir. 40 V/cm başlangıç elektrik alan kuvvetinde 0-600 saniye uygulama süresi aralığında 10-23 μm aralıkta kalınlıkta homojen ve koherent birikme elde edilebileceği görülmüştür.

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde Elektroforetik biriktirmenin kinetiği üzerine seramik malzemeler dışında, farklı malzemeler ile daha çok birikme kinetiği çalışması yapılması ve birikme hızı ile şarj edilmiş partiküllerin etkin hacime migrasyon hızı arasındaki ilişkinin matematiksel olarak modellenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

INVESTIGATION OF COLLOIDAL BEHAVIOUR AND DEPOSITION KINETICS OF ELECTROPHORETICALLY DEPOSITED AMORPHOUS BORON POWDER

SUMMARY

Electrophoretic Deposition technique is widely preferred for processing advanced materials forming and coating applications in industry. Through its low-cost, pollution-free and easily application capability with wide range of technical requirements, there is significant increase of scientific researches on EPD technique. EPD can easily applicable for conventional ceramics, however it becomes sensitive for nano-sized and/or moderate surface charge capacity materials. In order to control and illuminate the sensitivities of EPD process for novel researches on EPD, fundamentals of deposition kinetics and conditions effect on deposition performance are being discussed intensively.

Despite Electrophoretic Deposition was defined for ceramic based formation process, in recent years it has become applicable on wide range materials include non-oxidized materials such as Boron (B), Boron Carbide (B_4C), Selenium (Se) etc. Main difference between oxidized metals and non-oxidized materials is level of electric conductance in operating temperature. Non-oxidized materials have 10^7 times lower resistivity than ceramics. Especially in organic mediums, for EPD of non-oxidized material, ratio of deposit and suspension resistivity becomes less than 1 ($\rho_d/\rho_s < 1$). Therefore, modified Hamaker equation based on voltage drop, depends on deposit resistance, can not be validated for electrophoretic deposition of non-oxidized materials. This work aims to present effective parameters of EPD process for non-oxidized materials suspended in lower viscose medium with low solid loading which control the structural properties of deposited green body.

Present Kinetic aspects of EPD were suggested by using similar methods and materials. All aspects have been based on ceramic materials such as TiO_2 , Al_2O_3 and migration depended deposition cells. According to literature, deposition yield decreases increasing the applied electric field strength on EPD process due to the limitation of migration rate of particles from near deposition electrode area into surface area. Our work aims to present the relationship between migration rate and deposition rate dependent on concentration level of suspension and type of deposition cell.

Amorphous Boron powder (%95-97 pure) (Sigma-Aldrich) was used as deposit material. Amorphous Boron was suspended in technical grade Acetone medium (%99.5 pure) assisting by dispersant agent, Iodine (%99.9) (Merck). AISI 420 grade Stainless Steel electrodes with 22 mm diameter and 4 mm thickness, were used as both counter and working electrodes. Surface preparation of electrodes consists of grinding 180 to 2400 number SiC papers followed by rinsing in DI water, Ethanol and again DI water, respectively. Deposition cell was designed by polyoxymethylene thermoplastic material as a cylindrical form with 18 mm inner diameter, 105 mm interspacing length and 27 ml container volume of suspension (Figure 2). 1200 V –

300 mA capable DC power supply (Consort EV-215) was used as DC current source. Software controlled multimeter (Victor 80D) was used for logging electrical signals during EPD. Particlesizer (Malvern Mastersize 2000) was used for particle size distribution analysis. Zeta potential measurements have been performed dispersant controlled by “Doppler shift” basis (Malvern Zetasizer 3000HS). Conductivity measurements were performed by probe type conductivity meter. Time depended Transmittance (%T) evolutions at 600 nm wavelength on various solid concentrates with constant dispersant concentration were monitored by spectrophotometer (Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR). Contr-plots of solid load-time vs. %T and regression plots of current vs. time were derived by statistical software (Minitab v.16).

Optimized stock suspension via dispersant controlled zeta potential variations, solid load controlled time depended %T evolutions were used constant along the investigation of EPD kinetics. Fixed suspension consists of 0.2 g/L , 0.133 g/L B/I, respectively. Before suspending Amorphous Boron in Acetone medium, stock solution of Iodine with Acetone was prepared by magnetic stirrer for 30 minutes. Amorphous Boron was then suspended in stock solution by sonication in ultrasonic bath for 15 minutes. Suspension temperature was fixed at room temperature (25 °C) during preparation and deposition conditions. Deposition yields were weighed by 10⁻⁴ g sensitive electronic balance. Deposit thicknesses were measured by getting 3 profile plots for each sample from the boundary of deposit layer and substrate surface via profilometer (DEKTAK 6M Stylus). Macroscopic surface morphology of deposits was investigated by stereomicroscope (Leica). Packing characteristics of deposited particles were analysed by Scanning electron microscope (Hitachi TM-1000).

Suspension stability of colloidal systems is defined by electrostatic forces. According to DLVO theory, there are two static forces, effect on particle interactions; attractive and repulsive forces. Attractive force is owned by van der Waals interaction, repulsive force is owned by surface charge. Whereas a few nanometers scale inter-particle separation and particle size dominates the van der Waals force, surface potential (Zeta potential) of charged particles at definite separation determines the repulsive force of particle interaction. If sum of two opposite forces make a maximum value specified at inter-particle separation, suspension stability is provided at this interaction distance under the Brownian movement.

Zeta potential (ζ) of suspension was optimized by controlling dispersant concentration. Mechanism of EPD indicates negative influence of ionic strength of suspension. Eventhough ionic strength of suspension determines the surface charge of colloids, Electrophoresis is based on particle movement under applied electric field strength rather than ionic movement under electric current. The level of streaming current during EPD, limits the applied voltage due to the probability of suspension decomposition. Therefore, EPD process requires avoiding from strong ionic reactions at the deposition electrode. In the light of this information it was prioritized to be lower conductivity, higher zeta potential specific to Iodine content of suspension.

By means of conductivity and zeta potential measurements 0.133 g/L Iodine concentration was found to be optimum as a low conductance and high zeta potential.

Optimized dispersant concentration fixed at spectrophotometer analysis. Suspensions were prepared as described above with logarithmic scaled solid content. Transmittance evolution allied with time was analyzed by statistical method. High sedimentation rates were related to low viscosity of acetone (0.3075 cP). High solid concentration and low sedimentation rate in the range of deposition duration were given priority and 0.2 g/L am. Boron was found to be optimum at EPD regime.

Electrostatic characteristics of fixed suspension can be calculated as semi-experimental. Van der Waals interactions with various inter-particle separations were calculated by using measured particle radius (r) and listed Hamaker constant (A) of acetone medium. Repulsive interactions with various inter-particle separations were calculated by using measured particle radius (r) and zeta potential (ζ), listed dielectric constant of acetone and space (ϵ , ϵ_0) and Debye screening length (κ^{-1}) related with molar strength of stock solution (M), Boltzmann constant (k) and operation temperature (T). Debye length was calculated as 6.858×10^{-9} m at 25 °C. Maximum electrostatic force towards the repulsive regime was found to be 53.76 kT at 1.288 nm inter-particle separation. Interparticle Separation (IPS) expression was used for 0.2 g/L solid concentration with 0.182 μ m diameter sized and spherical particle form assumptions. IPS value was calculated as 3.3 μ m. According to these semi-experimental characterization, am. Boron powder with mean particle size 0.182 μ m in concentration of 0.2 g/L acetone, dispersed with 0.133 g/L Iodine states stable interactions with each pairs under determined Brownian motion effect related with optimized ionic strength.

Deposition experiments were performed with fixed suspension described above. It was seen that early stages of deposition, average electric field strength, influences on charged particles, was low. Low deposition rate causes lower relative density of deposit. Decrease of relative density after moderate time was caused by voltage drop depends on increasing electrical resistivity of diluted suspension by particle depletion under electrophoresis movement. It has been seen that increasing the applied voltage, increases the depth of voltage drop and decreases duration of instability. As a general purpose of capacitance of Electric Double Layer (EDL), required energy to charge the capacitance of EDL proportional to the square of applied voltage and faradaic resistance of EDL capacitor increases with increasing capacitance. Where thickness of EDL (d), depends on electrolyte characteristics, is constant therefore capacitance of EDL becomes constant, related with electrode area (A) and dielectric constant of medium (ϵ_r) and space (ϵ_0). After charging of EDL capacitance ends, EDL becomes electrically conductive and faradaic resistance of EDL reduced to bulk suspension resistance, stepwise. Present works on EPD kinetics do not show capacitance charging effect on deposition significantly because of low level applied voltage.

Acquired deposit yields with various Electric field strength and times were taken under review as deposition kinetics by means of comparing present aspects of EPD kinetics.

According to our experiments, it was clearly seen that deposition efficient, under totally electric field strengthened charged particles conditions, is high even compare with ideally described Hamaker approach. Only early stage, dominated deposition durations, show loose efficient because of matters discussed above.

Under constant applied voltage, solid concentration, deposition area and absolute deposition time conditions we estimate that higher deposition yield efficiency, compare with ideally described Hamaker equation, is associated with local concentration increase near the working electrode as a result of block movement of particles under applied electric field.

1. GİRİŞ

Teknik malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmeye yönelik uygulanan yüzey işlemleri geniş bir yelpaze oluşturmaktadır. Yüzey işlemleri, yüzeye biriktirilen veya yüzeyde oluşturulan kaplamanın içerdiği malzemenin, enerji transferi ile yüzeyde redüksiyona uğraması prensibine dayanır. Söz konusu enerji transferi fiziksel, kimyasal veya elektro-kimyasal olabilir. Enerji transferinin seviyesi, elde edilen kaplamanın harici termal işleme tabi tutulup tutulmaması gerekliliğini belirler. Düşük enerji seviyesinde enerji transferi vasıtasıyla elde edilen kaplamaların kristal yapılarının ve bağ enerjilerinin düşük olması nedeniyle kaplamadan beklenen özelliklere uygun ısıtılma işleme tabi tutulurlar.

Bu tez çalışmasında amorf Bor tozu, Elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile AISI 420 kalite paslanmaz çelik altlık üzerine biriktirilmiştir. EPD, düşük enerji transferi ile biriktirme prensibine dayanır. Bu nedenle EPD yöntemi ile elde edilen kaplama ham yoğunluktadır. Tez çalışmasının kapsamı, EPD yöntemi ile elde edilmek istenen ham yoğunluktaki ön teşekkülün homojen, koherent ve yoğun elde edilebilmesi için gerekli kararlı süspansiyon karakterizasyonunu ve biriktirmenin kontrol altında tutulabilmesi için gerekli birikme kinetiği karakterizasyonunu içermektedir.

2. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRMENİN KAPSAMI

Elektroforetik biriktirme (EPD) tekniği 90'lerden önce ileri seramik malzemelerin üretiminde ve kaplama formunda teşekkülünde uygulanan bir prosesken son 15 senedir geniş kapsamda ileri teknoloji malzemelere de uygulanmaktadır. EPD tekniğinin farklı malzemelere ve kombinasyonlarına çok yönlü uygulanabilir olması ve basit ekipmanlarla düşük maliyette uygulanabilmesi EPD yöntemine olan ilgiyi arttırmıştır. Web of Science[®] verilerine göre 70'lerden 90'lı yıllara kadar EPD konusunda yılda birkaç bilimsel çalışma yayınlanırken 90'larla birlikte olağan dışı bir artışla bu oran 2006 yılında yılda 200 çalışmaya çıkmıştır [1,2]. 2009'da bu sayı 152, 2010'da 105, 2011'de 118'dir.

Bilim camiasının üzerinde yoğun çalışmaları ile birlikte EPD günümüzde ince (<30µm) toz formda her sınıf malzemeye uygulanabilir bir teknik olarak tanımlanmaktadır. EPD tekniği yalnızca kaplama prosesi için değil monolitik, lamine ve derecelendirilmiş bağımsız şekilli malzemelerin üretimi, poröz yapıların emdirilmesi ve kompozit ürünler için fiber ağ önyapılarının teşekkülü için de uygulanabilir bir prosestir [3].

2.1 Kaplama Uygulaması

Yüksek verimde otomasyon kapasitesi, düşük çevre kirleticisi atık kapasitesi ve birikme açısından etkilenmeden yüksek birikme homojenitesi özellikleri dolayısıyla EPD, kaplama endüstrisinde tercih edilmektedir [3]. EPD ile elde edilen kaplamadan beklenen yüksek yoğunluk, iyi adezyon, homojenite ve koherent yapı özellikleridir. Kaplama uygulamalarında EPD'yi ön plana çıkaran en temel özellikler; yöntemin ucuz, basit, çevre dostu ve ilk yatırım maliyetinin düşük oluşudur.

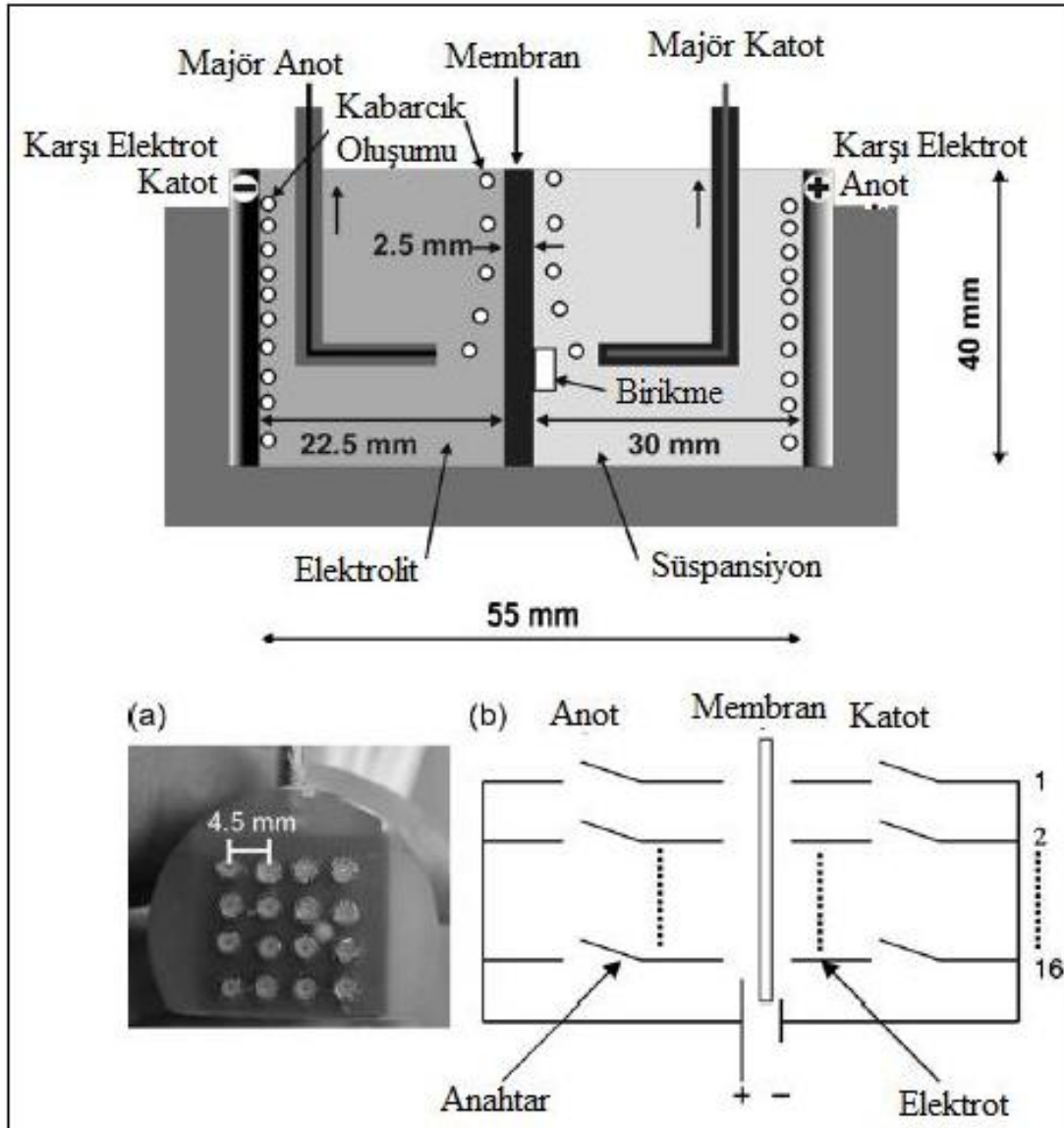
Abdeltawab A.A. ve arkadaşları, biyomalzeme üretimi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalarında kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve fosforik asit (H_3PO_4) çözeltisinde sentezledikleri nano boyuttaki hidroksiapatit (HA) tozlarını 1 g / 100 ml konsantrasyonda dimetilformamit solüsyonu içerisinde EPD yöntemi ile saf Titanyum altlık üzerine kaplamışlardır [4].

2.2 Bağımsız Şekilli Malzeme Üretimi

2.2.1 Monolitik malzeme üretimi

EPD, homojen birikme ve altlık yüzeyindeki girintilere verimli bir şekilde nüfuz sağlaması açısından bağımsız şekilli parça üretimi için ucuz, basit ve uygun bir prostestir.

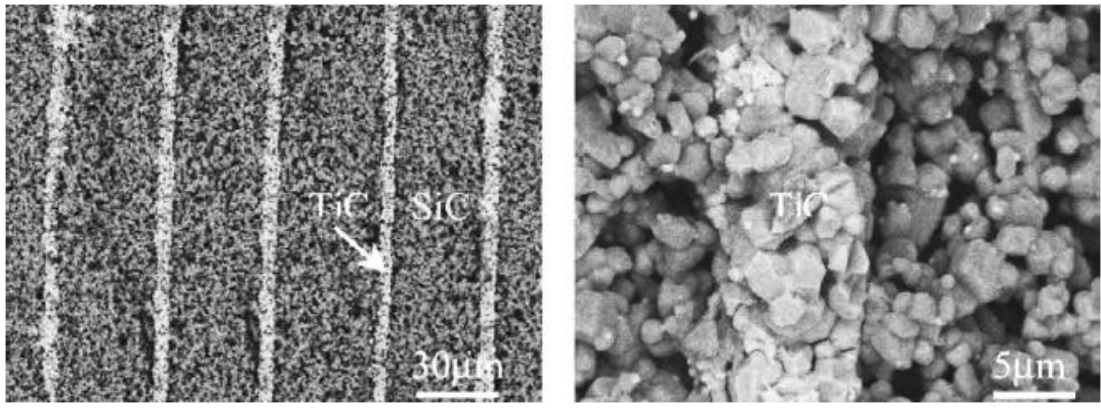
Nold A. ve arkadaşları çalışmalarında CAM kontrollü elektrot kollarının hareketleri vasıtasıyla tasarladıkları bağımsız çoklu elektrotlara tercihli olarak uyguladıkları farklı voltaj değerleri ve uygulama süresi vasıtasıyla EPD prosesinin prototip üretimi için kullanılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Şekil 2.1’de bu çalışmanın tasarım modeli gösterilmektedir [5].



Şekil 2.1: EPD prosesinin prototip üretimi için tasarımı [5].

2.2.2 Lamine edilmiş malzeme üretimi

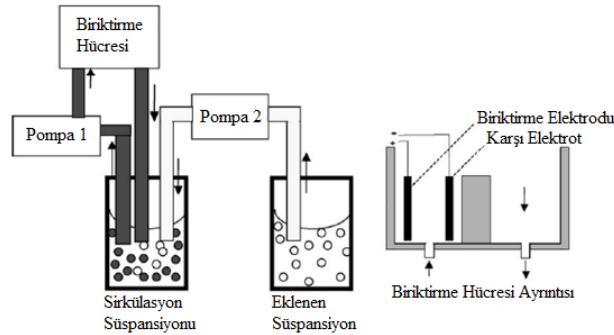
EPD, lamine kompozit üretiminde teyp döküm, slip döküm ve santrifüj döküme alternatif olarak pek çok bilimsel çalışmada araştırılmıştır. You Ch. Ve arkadaşları ortaya koydukları çalışmalarında lamine SiC/TiC yapısını EPD yöntemi ile üretildiğini göstermişlerdir. Bu çalışmada aseton medyasında süspansiyon edilen SiC ve TiC tozları eşit koşullarda lamine edilecek şekilde EPD işlemine tabi tutulduktan sonra kurutma işlemine müteakip basınçsız sinterleme ile nihai yapı özellikleri kazandırılmıştır. Şekil 2.2’de söz konusu lamine yapının sinterleme işleminden sonraki SEM görüntüsü görülmektedir [6].



Şekil 2.2: Lamine SiC/TiC SEM görüntüsü [6].

2.2.3 Derecelendirilmiş malzeme üretimi

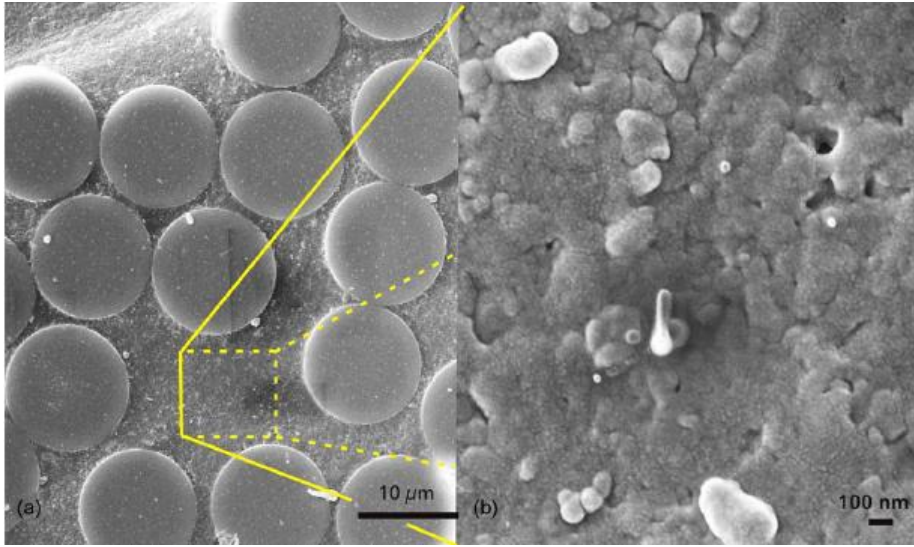
EPD prosesinde işlem esnasında tercihli olarak konsantrasyon değerleri değiştirilerek aynı kompozisyonda derecelendirilmiş malzeme üretimi mümkündür. Put S. ve arkadaşları yürütmüş oldukları çalışmalarında, EPD yöntemi ile ZrO_2/Al_2O_3 seramik-seramik ve WC/Co seramik-metal kompozit yapılarının derecelendirme yapılarak üretiminin mümkün olduğunu ortaya koymuşlardır. Çalışmaları için tasarladıkları EPD hücresinin şematik modeli Şekil 2.3’te verilmiştir [7].



Şekil 2.3: Derecelendirilmiş kompozit üretimi için EPD hücre modeli [7].

2.3 İnfiltrasyon Uygulaması

EPD, poröz ve fiber yapılarına kompozit oluşturacak malzemelerin infiltrasyonu için uygun bir prosestir. Stoll E. ve arkadaşları Etanol medyasında süspanse ettikleri alümina tozunu EPD tekniği ile fiber mat üzerine biriktirerek infiltre ettikleri yapıyı sinterleyerek Seramik matrisli yüksek sıcaklıkta üstün mekanik özellikler gösteren kompozit malzeme elde etmişlerdir. Şekil 2.4'te bu çalışmada elde edilmiş kompozit malzemedan elde edilmiş kompozit yapısı gösterilmektedir [8].



Şekil 2.4: EPD ile Al₂O₃ infiltre edilmiş fiber yapının sinterleme sonrası SEM görüntüsü [8].

3. ELEKTROFORETİK BİRİKTİRMENİN MEKANİZMASI

Elektroforetik biriktirme prosesi esas olarak sıvı içerisinde şarj edilmiş partikülün sisteme uygulanan elektrik alan etkisindeki elektroforesis hareketinin zıt yüklü biriktirme elektrotu üzerinde redüklenmesi ile temin edilmektedir. Bir EPD prosesi karakterize edilirken 4 birleşenin ayrı ayrı ve birbirlerinin üzerindeki etkileri deneysel ve matematiksel olarak açıklanmaya muhtaçtır. EPD; sıvı medyanın, katı konsantrasyonunun, hücreye uygulanan elektrik potansiyelinin kuvveti ve türünün ve elektrot yüzeyinin proses esnasındaki davranışının bir bütünü olarak ele alınır. EPD prosesi 3 aşamadan oluşur; süspansiyon hazırlama, elektrik alan uygulanarak elektroforesis hareketi oluşturma ve elektrot yüzeyinde birikme sağlama. Bu bölümde EPD konusu 3 alt başlıkta açıklanacaktır.

3.1 Süspansiyon Parametleri

Elektroforetik biriktirme (EPD)'nin uygun süspansiyon medyasında şarj edilmiş partikül malzemenin uygun elektrik potansiyeli altındaki elektroforesis hareketi ile mümkün olduğu daha önce belirtilmiştir. EPD için temin edilecek süspansiyon medyasının uygunluğu medyanın 4 karakteristiğinin optimizasyonunun ölçüsüdür; medyanın dielektrik sabiti, viskozitesi, elektrik iletkenliği ve pH'ı.

3.1.1 Dielektrik sabiti

Dielektrik bir fiziksel terim olarak bütün elektronların atom çekirdeğine kuvvetli bağlantı halinde olduğu veya serbest çok az elektron içeren malzeme olarak tanımlanır. Bu açıdan dielektrikler çok düşük elektrik iletkenliğine sahiptir. İdeal bir dielektrik malzemesinin sıfır iletkenliğe sahip olması beklenir. Dielektrik sabiti, elektrik potansiyeli uygulandığında yük biriktiren bir kapasitörün varlığı ile anlam kazanır. Bu bağlamda bir dielektrik medyaya bağlanmış paralel iki iletken arasına şarj edilebilecek yük kapasitesi dielektrik medyanın dielektrik sabitiyle orantılı gelişir. C_0 hava veya vakum ortamındaki kapasite, C dielektrik medyadaki kapasite olmak üzere ϵ_r dielektrik sabiti;

$$\epsilon_r = C / C_0 \quad (3.1)$$

olarak ifade edilir [9].

Dielektrik sabiti yüksek medyanın moleküllerini polarize etmek için gerekli enerji düşüktür. Q şarj şiddeti, C kapasite, V uygulanan voltaj olmak üzere;

$$Q = C \times V \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilirken ϵ dielektrik sabiti, A etkin yüzey alanı, t etkin kalınlık olmak üzere;

$$C = \epsilon \frac{A}{t} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilir. (3.2) ve (3.3) eşitliklerinden çıkarılacağı üzere sabit yüzey alanı (A) ve kalınlık (t) altında dielektrik medyayı eşit yükte polarize etmek için gerekli elektrik potansiyeli ile kapasitans arasında ters orantı mevcuttur. Bu ilişki dielektrik sabiti değerinin EPD prosesi için optimum seviye gerektirdiğini ortaya koymaktadır [10].

EPD özelinde değerlendirilecek olursa süspansiyon medyasının dielektrik sabiti, hücreye uygulanacak elektrik alan kuvveti altında elektrot yüzeyine birikmeyi bloklamaması açısından polarize olmayacak derecede düşük, süspansiyona yüklenen katı partikül yüzeyini şarj edebilecek derecede yüksek olacak şekilde tayin edilmelidir. Çizelge 3.1’de bazı sıvı medyaların dielektrik sabiti değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.1: Bazı sıvı medyaların dielektrik sabiti [11].

Bileşik	Kimyasal Formül	Dielektrik Sabiti (ϵ)
Metil Formamit	HCONHCH ₃	182.4
Formamit	HCONH ₂	109.5
Hidrojen Florit	HF	84
Su	H ₂ O	78.5
Ağır Su	D ₂ O	77.9
Formik Asit	HCOOH	58.5
Etilen Glikol	C ₂ H ₄ (OH) ₂	40.7
Metanol	CH ₃ OH	32.6
Etanol	C ₂ H ₅ OH	24.3
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH	20.2
Amonyum	NH ₃	16.9
Asetik Asit	CH ₃ COOH	6.2
Aseton	(CH ₃) ₂ CO	20.7
Kloroform	CHCl ₃	4.8
Benzen	C ₆ H ₆	2.3
Karbon Tetraklorid	CCl ₄	2.2
Sikloheksan	C ₆ H ₁₂	2.0
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	2.0
Hekzan	C ₆ H ₁₄	1.9

3.1.2 Viskozite

Sıvı viskozitesi (η) süspansiyon içerisindeki şarj edilmiş partiküllerin hareketini doğrudan etkileyen bir parametredir. Elektrik alan kuvveti altında hareket eden bir partikülün hızını hareket yönünün tersine etkileyen sıvı sürtünme kuvveti limitler. Bu bağlamda EPD prosesinde süspansiyon medyasının viskozite değerinin düşük olması istenir. Bir elektrik alan kuvveti altında elektroforesis hareketi yapan yüklü partikülün elektroforetik mobilitesine teorik yaklaşıldığında viskozite ile elektroforetik mobilite arasında ters orantı olduğu görülür. Çizelge 3.2’de bazı sıvılara ait viskozite değerleri verilmiştir.

Eşitlik (3.4)’te $\kappa\alpha \ll 1$ şartında Hückel’in elektroforetik mobilite (μ)’ye matematiksel yaklaşımı gösterilmektedir [12].

$$\mu = \frac{2 \varepsilon \times \zeta}{3\eta} \quad (3.4)$$

Çizelge 3.2: Bazı sıvılara ait viskozite değerleri [1].

Bileşik	Viskozite, η (cP)
Metanol	0.557
Etanol	1.0885
n-Propanol	1.9365
Iso-Propanol	2.0439
n-Butanol	2.5875
Etilen Glikol	16.265
Aseton	0.3087
Asetilaseton	1.09

3.1.3 Elektriksel iletkenlik

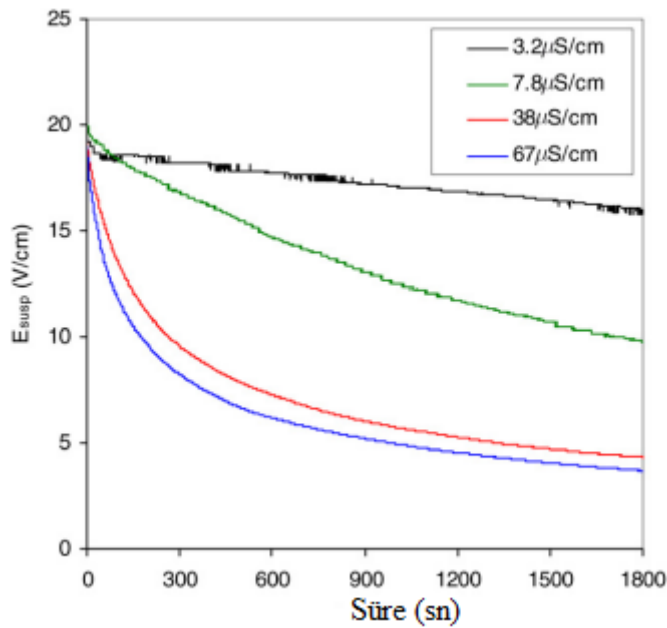
EPD prosesi elektrik alan kuvveti vasıtasıyla şarj edilmiş partiküllerin taşınmasını esas alır. Biriktirmenin iyon taşınması ile yapılmıyor oluşu nedeniyle elektrolitin düşük elektrik iletkenliğine sahip olması beklenir. Görece yoğun elektrik akımı çeken bir süspansiyonda oluşacak joule ısınması süspansiyon medyasını dekompoze ederek süspansiyonun stabilitesini bozar.

Elektrik iletkenliği artan dielektrik sabitine karşılık logaritmik olarak artış gösterir. Bu çerçevede EPD esnasında, sıvı medyanın dekompoze olmasının önüne geçilmesi açısından sabit akımda çalışmak veya uygulanan voltajı sınırlamak gerekir [3]. Şekil 3.1’de elektriksel iletkenliğin dielektrik sabitine bağlı değişimi gösterilmektedir [13].

κ	10^5	1	10^{-5}	10^{-10}	10^{-15}	10^{-20}
ϵ	80	20	6	3	2	
	İletkenler	Yarı İletkenler	Dielektrikler	Yalıtkanlar		

Şekil 3.1: Elektriksel iletkenliğin dielektrik sabitine bağlı değişimi [13].

Kabul edilebilir iletkenlik aralığında değerlendirildiğinde yüksek iletkenlik şartlarında EPD sırasında elektrik alan kuvvetinde (E) lineer bir düşüş olduğu, buna bağlı olarak üniform birikme elde edildiği gözlenmiştir. Şekil 3.2’de Etanol içerisinde süspanse edilmiş Alümina tozlarının farklı iletkenlik şartlarında EPD esnasındaki elektrik alan kuvveti gelişimi gösterilmektedir [14].



Şekil 3.2: EPD esnasında elektrik alan kuvveti gelişimine elektriksel iletkenliğin etkisi [14].

3.1.4 Hidrojen konsantrasyonu (pH)

pH, koloidal sistemlerde süspanse edilmiş partikülün yüzey yükünün büyüklüğünün bir derecesi olarak ele alınır. Partikülün iyonik karakteristiğine bağlı olarak pH değeri değiştikçe şarj edilmiş partikülün zeta potansiyeli (ζ) de değişim gösterir. Pozitif şarj olmuş partikül için süspansiyonun asitlik derecesi arttıkça ζ değeri

artarken negatif şarj olmuş partikül için ζ değeri azalır. Süspansiyonun nötral pH seviyesinin değiştirilmesi doğal olarak dielektrik sabiti, elektrik iletkenliği ve viskozitesi gibi diğer karakteristik özelliklerini de etkileyecektir. Tek başına ζ değerini yükseltmek süspansiyonun EPD için ideale yaklaştığı anlamı doğurmamaktadır.

Bölüm 3.2’de ayrıntılı açıklanacak teorik yaklaşımlardan anlaşılacağı üzere EPD için tüm parametreleriyle optimize edilmiş bir prosesin matematiksel tasarımı günümüzde aydınlatılmaya muhtaç bir husustur. Akademik camiada farklı malzemelerin elektroforetik biriktirilmesi üzerine yüzlerce çalışma üretilmesinin temel nedeni biriktirilmesi amaçlanan her malzemenin EPD şartlarının ancak deneysel verilerle doğrulanabilmesidir.

3.1.5 DLVO teoremi ışığında katı konsantrasyonu

1941’de Derjaguin ve Landau kolloidal sistemlerdeki çekici ve itici kuvvetleri açıklayan bir teori geliştirmişlerdir. Bu teori aynı zamanda kolloidal sistemlerdeki agregasyonun geri dönüştürülemez oluşunu da açıklıyordu. Partiküllerin yüzey yüklerine sahip olmaları dolayısıyla sıvı medyadan elektrik çift tabaka arayüzeyi ile birbirlerine karşı konumlanmış yüklü partiküllerin stabilitesini belirleyen faktör elektrostatik kuvvetlerdir. DLVO teoremine göre partiküllerin stabilitesini sağlayan 2 kuvvet mevcuttur; elektrostatik itici kuvvet ve van der Waals çekici kuvvetleri. Süspansiyon stabilitesi bu iki kuvvetin kombinasyonu ile oluşur. DLVO teoremini uygulanabilir kılan bazı kabuller mevcuttur:

- a. Kusursuz partikül yüzey pürüzsüzlüğü.
- b. Üniform yüzey yükü yoğunluğu.
- c. Yürütücü iyon ve yüzey şarjı temin eden iyon konsantrasyonunun stabilitesi.
- d. Süspansiyon medyasının dielektrik sabitinin stabilitesi.

Süspansiyon stabilitesi partikülün sahip olduğu potansiyel enerji (Φ_T) olarak tanımlanır. Bu enerji iki potansiyel enerjinin toplamı olarak ifade edilir; van der Waals kuvveti (Φ_A) ve elektrostatik itici kuvvet (Φ_R) olmak üzere;

$$\Phi_T = \Phi_A + \Phi_R \quad (3.5)$$

Van der Waals potansiyeli süspanse haldeki bir partikül çifti arasında sıvı medya boyunca konumlanmış iyonik moleküllerle partikülün içerisindeki her bir molekül arasında oluşturduğu van der Waals kuvvetlerinin toplamı olarak ifade edilir. Sıvı medyanın iyonik karakteristiği üzerinden değerlendirildiğinde Hamaker sabiti (A) partiküllerarası net van der Waals kuvvetinin hesaplanmasında kritik bir parametre oluşturur. r: partikül çapı, S: partiküller arası mesafe, A: Hamaker sabiti ($10^{-19} \sim 10^{-20}$ J) olmak üzere;

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2r^2}{S^2+4rS} + \frac{2r^2}{S^2+4rS+4r^2} + \ln \left[\frac{S^2+4rS}{S^2+4rS+4r^2} \right] \right\} \quad (3.6)$$

Hamaker sabiti değeri iki partikülü birbirinden ayıran medyanın polarizasyon derecesine bağlıdır (Su: 4.35×10^{-20} J, Aseton: 4.20×10^{-20} J). $S/r \ll 1$ şartında;

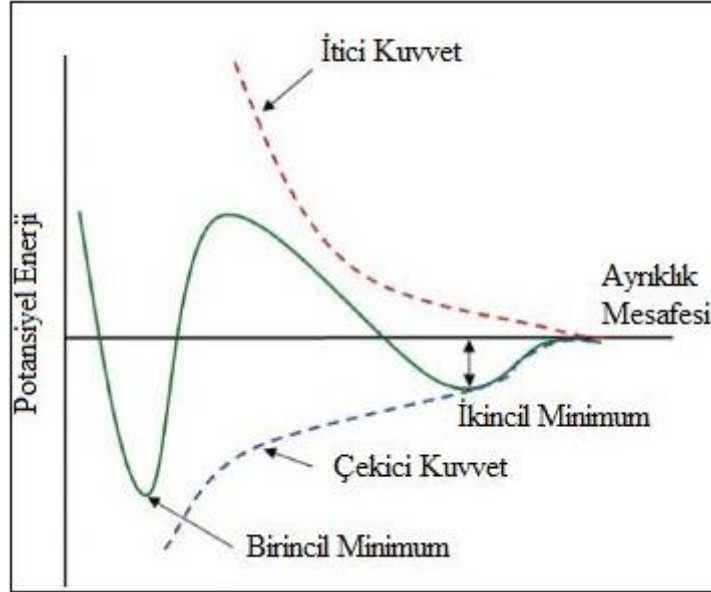
$$\Phi_A = \frac{Ar}{12S} \quad (3.7)$$

olarak ifade edilir. Kolloidal bir sistemde şarj olmuş bir partikülün sahip olduğu itici kuvvet potansiyeli (Φ_R), k^{-1} : çift tabaka kalınlığı olmak üzere;

$$\Phi_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0\zeta^2 e^{-kx} \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Φ_A ve Φ_R kuvvetlerinin etkisindeki bir kolloidal sistem için $\Phi_T - S$ grafiği incelendiğinde partiküller arası mesafeye bağlı minimum ve maksimum elektrostatik potansiyel noktaları olduğu görülmektedir. Bu noktalar süspansiyon stabilitesini temin eden kritik noktalar olarak tanımlanır. Şekil 3.3'te verilen grafikte, çok kısa mesafeler için elektrostatik potansiyeli van der Waals kuvvetlerinin domine ettiği görülmektedir. Van der Waals kuvvetlerinin çok küçük deplasmanlarda dahi büyük bozunumlar sergilemesi dolayısıyla süspansiyonu stabil kılacak yegane elektrostatik enerji, itici kuvvet potansiyelinin dominant etkisindeki enerji bariyerleridir. Enerji bariyerinin şiddeti, Brownian hareketi olarak bilinen rastgele çarpışmaların agregasyonla sonuçlanıp sonuçlanamayacağının bir ölçüsü olarak tanımlanır. Elektrostatik potansiyelin domine van der Waals kuvvetleri etkisindeki birinci bölgesi agregasyonla, ikinci bölgesi flokülasyonla sonuçlanır [15]. Sonuç olarak değerlendirildiğinde partiküllerarası mesafe stabil bir süspansiyon temin etmek için kritik bir parametredir. Her ne kadar enerji bariyeri seviyesini belirleyen koşullar, daha sonraki bölümlerde detaylı açıklanacağı gibi, elektrik çift tabaka

kalınlığına ve sıvı medyanın iyonik konsantrasyonuna bağılı olsa da mevcut süspansiyon şartlarında elde edilecek maksimum stabilitede bir süspansiyon, optimum katı konsantrasyonuyla mümkündür.



Şekil 3.3: DLVO teorisinde partiküllerarası elektrostatik denge grafiği [15].

3.1.6 Partikül Boyutu

Süspanse edilmiş bir partikülün elektrik alan etkisinde göstereceği hareket kabiliyeti partikülün sahip olduğu elektrokimyasal potansiyelin bir ölçüsüdür. Yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip partikül bir difüzyon tabakası vasıtasıyla süspansiyon medyasıyla hareket arayüzeyi oluşturur. Kayma düzlemi olarak adlandırılan bu düzlem zeta potansiyeli (ζ) konusunda detaylı açıklanacaktır. Bir partikülün elektrokimyasal potansiyeli süspanse edildiği medyayla oluşturduğu iyonik konsantrasyon gradyanının bir ölçüsüdür.

Koloidal sistemlerde elektrokimyasal potansiyelin belirlenmesine yönelik matematiksel yaklaşım Debye-Hückel (κ) parametresiyle ortaya konmuştur. Partikülün sıvı medyayla oluşturduğu difüzyon tabakası kalınlığı $1/\kappa$ olarak ifade edilir. $1/\kappa$ değeri Debye uzunluğu olarak da bilinir. Bir koloidal sistemde κ ; n_{i0} : i iyonun balk medya içerisindeki konsantrasyon sayısı, z_i : i iyonunun valansı, e : elektron yükü, k : boltzmann sabiti, ϵ : dielektrik sabiti olmak üzere;

$$\kappa = \sqrt{\left(\frac{e^2 \sum n_{i0} z_i^2}{\epsilon k T} \right)} \quad (3.9)$$

şeklde ifade edilir. Eşitlikten anlaşılacağı üzere sıvı medyanın iyon konsantrasyonu ve yükü arttıkça $1/\kappa$ değeri azalır ve partikülün elektrokimyasal potansiyeli düşer [12].

Partikül boyutunun süspansiyon içerisindeki stabilitesi Debye-Hückel yaklaşımı ile değerlendirildiğinde partikül çapının azaldıkça yüzey alanının hacmine oranı parabolik şekilde arttığı ve partikül yüzeyi ile balk sıvının iyonik etkileşim kapasitesindeki artışa bağlı yüklü yüzeyine difüze olan yürütücü iyon konsantrasyonunda artış meydana geleceği açıktır. Yürütücü iyon konsantrasyonunun artışı elektrokimyasal denge açısından Debye (difüzyon) uzunluğunu azaltacağı ve partikülün elektrokimyasal potansiyelini düşüreceği değerlendirilir. Partikül boyutunun EPD prosesine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda partikül boyutunun artışıyla zeta potansiyeli (ζ) artışı gözlenmiştir. Yüksek zeta potansiyeli koloidal sistemler için süspansiyon stabilitesinin bir göstergesidir [16,17].

İnce tanelerin süspansiyon içerisinde şarj edilmesini kısıtlayan Debye uzunluğu iken iri taneleri süspansiyon içerisinde stabil halde tutmayı kısıtlayan unsur yer çekimi kuvvetine bağlı sedimentasyondur. İri tanelerin yüzey alanı / yoğunluk oranının düşüklüğü yerçekimi kuvvetini partikül üzerinde dominant kılar ve süspansiyon stabilitesi bozulur.

3.1.7 Zeta Potansiyeli (ζ)

Eşitlik 3.10.'dan anlaşılacağı üzere zeta potansiyeli (ζ) elektroforetik mobilitenin lineer bir çarpanıdır. Eşitlik tekrar gözden geçirilecek olursa;

$$\mu = \frac{2 \epsilon \times \zeta}{3\eta} \quad (3.10)$$

dielektrik sabiti (ϵ) ve zeta potansiyeli (ζ) değerlerindeki artış elektroforetik mobilitiyi arttıran parametrelerdir. Bölüm 3.1.1'de bahsedildiği gibi dielektrik sabiti değerini arttırmayı sınırlayan kapasitans unsuru mevcuttur. Bu sınırlama esas olarak artan kapasitans değeriyle EPD hücresine uygulanabilecek elektrik alan kuvveti (E)'nin azalmasına bağlıdır. Bu durumda elektroforetik mobilitiyi, uygulanacak optimum kuvvetten (E) bağımsız arttıran tek parametrenin zeta potansiyeli (ζ) olduğu açıktır. Zeta potansiyeli konusunu açıklayan modeller süspansiyon medyasının iyonik kuvveti, buna bağlı elektrik çift tabak teşekkülü ($1/\kappa$) ve izoelektrik noktası (iep) ile oluşturulmuştur.

Pek çok yüzey polar bir medya içerisinde elektriksel yüzey yükü edinirler. Şarj mekanizması; iyonlaşma, iyon adsorblama ve iyon çözülmesi şeklinde gerçekleşebilir. Oluşan yüzey yükü polar medyayla etkileşime geçtiği yakın bölgelerindeki iyon dağılımını etkiler. Yüzey yüküne ters kutuplu iyonlar (yürütücü iyonlar) yüzeye çekilirken aynı kutuplu iyonlar (yardımcı iyonlar) yüzeyden itilerek etkileşim bölgesine yerleşirler. Söz konusu bu yerleşimler elektrik çift tabakayı oluştururlar. İyonlaşarak yüzey yükü oluşturan yüzeylere örnek olarak proteindeki Karboksil ve Amino gruplarının medyanın pH değerine göre COO^- ve NH_3^+ iyonları oluşturarak yüzey yükü teşekkülü sağlamaları verilebilir. İyon adsorblayarak oluşturulan yüzey yükü, medyadaki ters kutuplu iyonlardan bir kutbun daha yüksek konsantrasyonda yüzeye adsorblanması neticesinde oluşur. Sulu ortamda anyonların daha düşük hidrasyon eğilimi göstererek yüzeye adsorblanma kabiliyeti göstermeleri iyon adsorblanarak oluşturulan yüzey yüklerine genel bir örnektir. Sulu süspansiyonların ekseriyetle negatif yüzey yükü oluşturmaları da bu eğilimle açıklanır. İyonlaşarak yüzey yükü oluşturan yüzeyler medyanın iyonik kuvvetine bağlı olarak yüzeyine adsorbladığı yürütücü iyonlar sayesinde yüzey yükü işaretini değiştirebilir.

Yüzey aktifleştirici sistemlerde ise aktifleştiricinin adsorbsiyonu yüzey yükünü tayin eder. İyon adsorbsiyonu mekanizmasında hidrate yüzeyler hidrofobik yüzeylerden daha yavaş iyon adsorblar. Medyada çözünmüş ters kutuplu iyonların yüzey çevresinde oluşan iyon konsantrasyonu farkı yardımıyla yüzey yükü oluşturmaları iyon çözülmesi vasıtasıyla yüzey yükü teşekkülünü açıklar. Örnek olarak AgI partiküllerinin sulu süspansiyonunda I^- iyon konsantrasyonu arttıkça AgI partikülleri negatif yüzey yükü oluşturma eğilimi gösterirler [18].

İyon konsantrasyonu değeri bilinen bir sıvının içerisinde süspanse edilen katı partiküllerin oluşturduğu elektrostatik kuvvetlerin büyüklüğünü partiküllerin etkileşim mesafesi, sıvı medyanın dielektrik karakteri ve katı partikülün geometrik yapısı tayin eder. Elektrostatik kuvvetlerin yönü ve büyüklüğünü majör olarak etkileyen parametreler sıvı medyanın iyonik konsantrasyonu (I) ve katı partiküllerin etkileşim mesafesidir.

Balk medyadaki iyon konsantrasyonu elektrostatik dengedeki partikülün yüzey potansiyelinin mutlak büyüklüğünü belirleyen bir faktördür. Süspansiyon medyasının iyonik kuvveti ($I = z^2 n^b$)'nin süspansiyon stabilitesi üzerindeki etkisini matematiksel olarak ifade eden yaklaşım Poisson-Boltzmann (PB) eşitliğidir. Boltzmann dağılım

kanuna göre n_i^b : balk medyanın iyon konsantrasyonu, z_i : iyon valansı, n_i : lokal iyon konsantrasyonu olmak üzere;

$$n_i = n_i^b e^{-z_i e\Phi/kT} \quad (3.11)$$

eşitliği kurulur. Boltzmann eşitliği Poisson eşitliği ile kombine edildiğinde;

$$\nabla^2 \Phi = -e/\epsilon \sum_i z_i n_i^b e^{-z_i e\Phi/kT} \quad (3.12)$$

Poisson-Boltzmann eşitliği elde edilir. Bu eşitlik 1:1 elektroliti için Debye-Hückel parametresi (κ)'yle eşleştirildiğinde;

$$\nabla^2 \left(\frac{ze\Phi}{kT} \right) = \kappa^2 \sinh \left(\frac{ze\Phi}{kT} \right) \quad (3.13)$$

şeklinde düzenlenir. $\left| \frac{ze\Phi}{kT} \right| < 1$ şartında değerlendirildiğinde;

$$\nabla^2 \Phi^2 = \kappa^2 \Phi \quad (3.14)$$

lineer ifadesi elde edilir. Bu sadeleştirilmiş ifade yüzey potansiyelinin Debye uzunluğu ($1/\kappa$)'na bağlı geliştiğini ve κ değeri arttıkça (Debye uzunluğu azaldıkça) yüzey potansiyelinin düştüğünü ifade etmektedir. Debye uzunluğunun iyonik kuvvet (I) parametresiyle ilişkisi değerlendirildiğinde;

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon kT}{2e^2 I} \right)^{1/2} \quad (3.15)$$

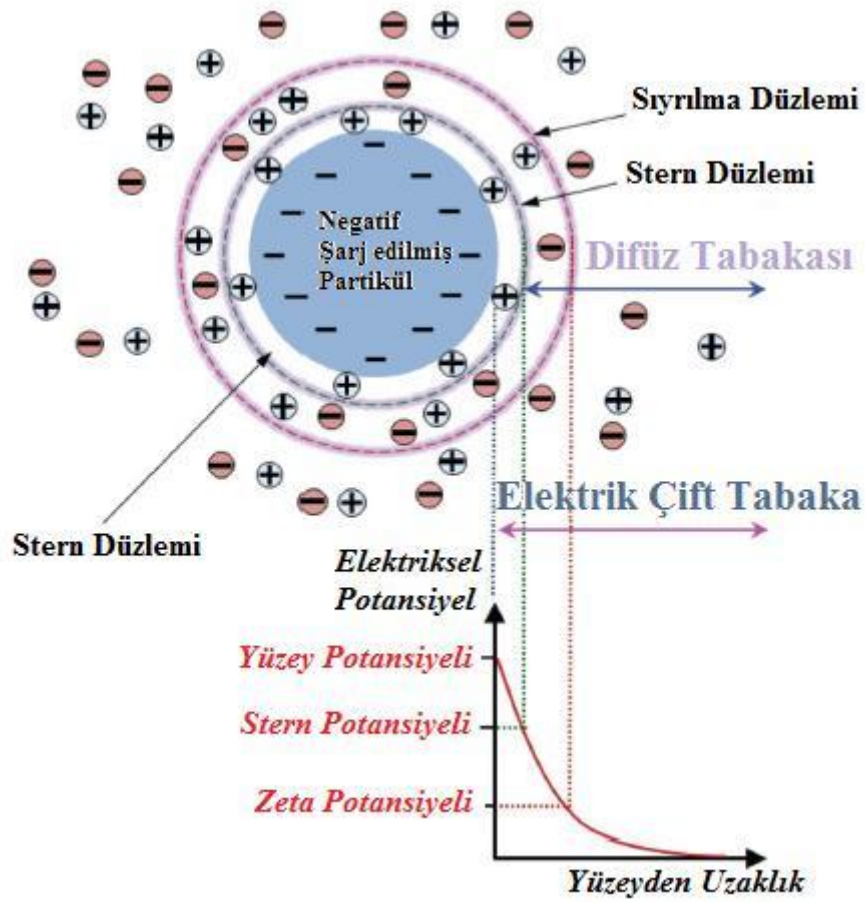
eşitliğinden iyonik kuvvet (I) değeri arttıkça Debye uzunluğu (κ^{-1})'nin azaldığı sonucu çıkarılmaktadır. Matematiksel yaklaşımlar ışığında koloidal bir sistemde elektrolitin iyonik kuvveti arttıkça yüzey potansiyelinin azaldığı buna bağlı olarak zeta potansiyelinin azaldığı değerlendirilmesi yapılır. Örnek olarak 10^{-2} M KCl elektrolitinde $\kappa^{-1}=3.048$ iken 10^{-6} M KCl elektrolitinde $\kappa^{-1}= 304.8$ 'dir [19].

Yüzey yükü teşekkülü ile elektrostatik dağılım oluşturan iyonlar, yüzey ile dielektrik medya arasında elektrik çift tabaka meydana getirirler. Elektrik çift tabaka esas olarak yüzey yükü ile birlikte 3 tabakadan oluşur:

- Yüzey yükü: partikül yüzeyine adsorbe olmuş yüklü iyonlardan oluşur.
- Stern tabakası: katı fazın yüzeyine absorbe olmuş elektrostatik kuvveti oluşturan ilk difüzyon kademesindeki karşı iyonlardan oluşur.

- Difüz tabakası: yüzey yükü etkisiyle medyanın iyonik konsantrasyonundan farklı bir konsantrasyonda dağılmış, yürütücü iyonların konsantrasyonunun yardımcı iyonlardan fazla olduğu dielektrik medya tabakası.

Elektrik çift tabaka boyunca elektriksel potansiyelin en yüksek olduğu bölge stern tabakasıdır. Elektriksel potansiyel çift tabakanın balk medya ile oluşturduğu arayüzeyde sıfır olur. Koloidal partikül süspansiyon içerisinde harekete başladığında partikül ile birlikte hareket eden bir sıvı tabakası mevcuttur. Kayma düzlemi olarak adlandırılan bu tabakanın yüzeyindeki elektriksel potansiyel zeta potansiyeli (ζ)'dir. Elektrik çift tabakanın şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir [15].



Şekil 3.4: Elektrik çift tabaka modeli [15].

Genel bir değerlendirme yapıldığında yüklü yüzey çevresinde oluşan elektrik çift tabaka içerisindeki iyon dağılımı ile balk medyanın iyonik konsantrasyonu zeta potansiyeli şiddetini ve dolayısı ile partiküllerarası itici kuvvetin şiddetine bağlı süspansiyon stabilitesini tayin eder. Özellikle metal oksitlerin sulu

süspansiyonlarında asitlik derecesi arttıkça pozitif zeta potansiyeli artma eğilimi gösterirken baziklik derecesi arttıkça negatif zeta potansiyeli artma eğilimi gösterir. Söz konusu süspansiyonlarda pozitiften negatife geçiş noktası oluşturan pH değeri izoelektrik noktası (iep) olarak adlandırılır ve her partikül malzeme için karakteristiktir. İep noktasında net itici kuvvetler sıfırlanır ve agregasyon meydana gelir [20]. İep, karakteristik özellik göstermesi nedeniyle özellikle biyokimya alanında proteinlerin elektroforetik seperasyonu için etkin bir yöntemdir [21]. Bazı metal oksitlerin izoelektrik noktası değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Bazı Metal Oksitler'in izoelektrik noktası [20].

Oksit Bileşiği	İzelektrik Noktası (iep)
Silika (SiO ₂)	2
Anataz (TiO ₂)	4
Zirkonya (ZrO ₂)	4
Kalay Oksit (SnO)	6
Rutil (TiO ₂)	7
Hematit (Fe ₂ O ₃)	8
Alümina (Al ₂ O ₃)	9
Kurşun Oksit (PbO)	10
Magnezya (MgO)	12

3.2 Elektroforetik Parametreler

Elektroforetik Biriktirme (EPD), süspansiyon haldeki partiküllerin dielektrik medyaya uygulanan harici elektrik alan kuvveti etkisinde gerçekleştirdikleri elektroforesis hareketiyle ulaştıkları ilgili elektrot yüzeyinde elektriksel potansiyellerini kaybetmeleri vasıtasıyla elde edilir. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi stabil bir süspansiyon oluşturmak zeta potansiyeli değerinin optimize edilmesiyle mümkün iken stabil bir süspansiyondan elektroforetik verim elde etmek Debye-Hückel yaklaşımında ortaya konan ve zeta potansiyeli (ζ), dielektrik sabiti (ϵ) ile viskozite (η) parametrelerinin dinamik koşullarda oluşturduğu elektroforetik mobilite (μ) parametresinin optimizasyonu ile mümkündür. Elektroforez hareketinin stabil bir koloidal sistemin teşekkülünde anlamlı olduğu vurgulanmalıdır. Bu açıdan zeta potansiyelinin elektroforetik mobilite üzerinde empirik bir faktör oluşturduğu görülür. Bu bölümde ağırlıklı olarak Elektroforetik mobilite (μ) – zeta potansiyeli (ζ) ilişkisi partikül çapı (a) / Debye uzunluğu (κ^{-1}) oranının $\ll 1$ ve $\gg 1$ şartlarına bağlı düzeltme fonksiyonları içerdiği matematiksel ve şematik modellerle açıklanmaya

çalışılmıştır. Deneysel olarak zeta potansiyeli değerini tayin etmenin tek yöntemi $\gamma = \mu \times E$ eşitliği kullanılarak ölçümü yapılan elektroforetik hızın birim elektrik alan kuvveti (E)'ne bölünerek elde edilen elektroforetik mobilite değerinin κa şartlarına göre düzeltme fonksiyonları uygulanarak hesaplanmasıdır. Zeta potansiyeli değerinin ölçülmesinin başka bir yolu olmaması mobilite ile olan ilişkisini modelleme ihtiyacı doğurmuştur. EPD üzerine yayınlanmış yayınların pek çoğu halen bu modellerin deneysel sonuçlarla uyuşumu üzerine yapılmaktadır. Orjin olarak bu modelleri ihtiva eden birikme kinetiği, pek çok çalışmada çeşitli konsantrasyonlar, iyonik kuvvetler, pH değerleri ve biriktirme süreleri kontrollü çalışılarak değerlendirilmiştir. EPD üzerinde oluşturulmuş matematiksel ve fiziksel modellerden sapma gösteren çalışmalar tartışılarak sapmaya neden olan faktörleri açıklığa kavuşturacak deneysel veriler ortaya konmaktadır.

3.2.1 Debye-Hückel ve Smoluchowski yaklaşımları ışığında elektroforetik mobilite (μ)

Poisson-Boltzmann eşitliğinin sadeleştirilmiş lineer ifadesi (eşitlik 3.12) düşük yüzey potansiyeli şartlarında ($\kappa a < 0.1$) Debye-Hückel yaklaşımını doğrular. p : şarj yoğunluğu olmak üzere;

$$\nabla^2 \Phi^2 = \kappa^2 \Phi \quad (3.16)$$

$$\kappa^2 \Phi = \frac{p(r)}{\epsilon_0 D} \quad (3.17)$$

A ve B sabitler, r : partikül merkezinden uzaklık olmak üzere;

$$\Phi = \frac{A \exp(\kappa r)}{r} + \frac{B \exp(-\kappa r)}{r} \quad (3.18)$$

şeklinde integre edilebilir. İki sınır noktalarında değerlendirildiğinde, A sabiti $\Phi = 0$ noktasında sıfır değerini alır. B sabiti $\Phi = \Phi_0$, $r = a$ noktasında $\Phi_0 \cdot a$ değerini alır ve genel denklem;

$$\Phi_0 = \frac{\Phi_0 a \exp[-\kappa (r-a)]}{r} \quad (3.19)$$

şeklinde ifade edilir. $\Phi = \Phi_0$ ve $\Phi = 0$ sınırları arasındaki toplam yük miktarı;

$$q = - \int_a^\infty 4\pi r^2 p(r) dr \quad (3.20)$$

ise eşitlik (3.17) ile kombine edildiğinde;

$$q = 4\pi\epsilon_0 D \kappa^2 \int_a^\infty r^2 \phi dr \quad (3.21)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade eşitlik (3.19) ile genişletildiğinde;

$$q = 4\pi\epsilon_0 D \kappa^2 a \Phi_0 \int_a^\infty r \exp[-\kappa(r-a)] dr \quad (3.22)$$

şeklini alır. Bu eşitlik integre edilip yüzey potansiyeli (ϕ_0) çekildiğinde;

$$\phi_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D a} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D (a + \kappa^{-1})} \quad (3.23)$$

ifadesine dönüşür ki κ^{-1} ifadeli kesir ϕ_0 değerini teorik olarak yüzey potansiyelinin kayma düzleminde regüle olmuş değerine götürür (Zeta potansiyeli). Fiziksel kabul olarak toplam yüke etkileyen elektrik alan kuvveti Stoke kanunu (eşitlik 3.24) gereği sürüklenme kuvvetine eşittir. Bu eşitlikten yola çıkarak;

$$F_{\text{sürüklenme}} = 6\pi a \eta \dot{\gamma} \quad (3.24)$$

$$F = qE \quad (3.25)$$

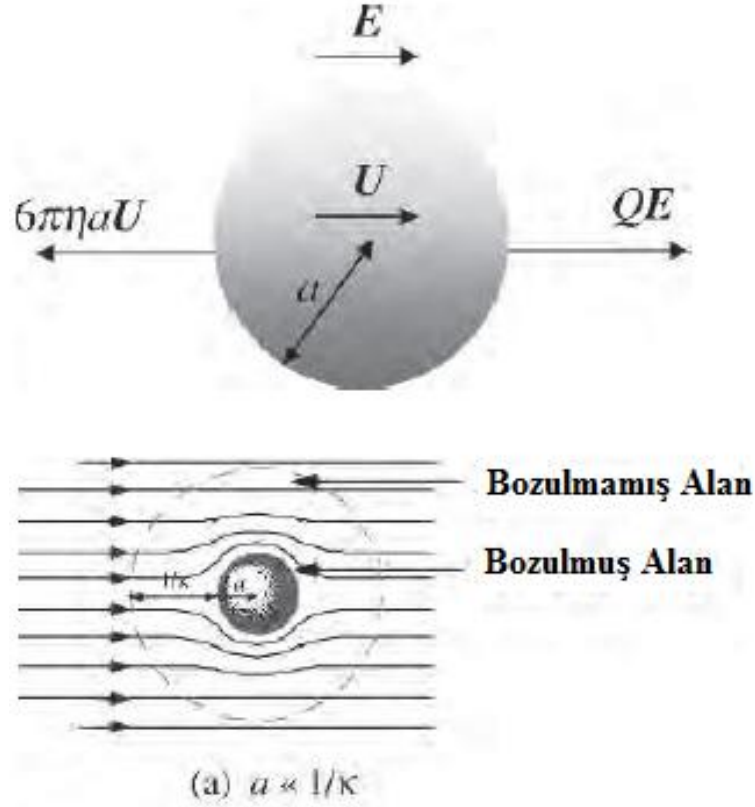
olmak üzere eşitlik (3.23) ve eşitlik (3.24) denkleştirildiğinde;

$$\phi_0 = \frac{3\mu\eta}{2\epsilon_0 D (1 + \kappa a)} \quad (3.26)$$

ifadesi elde edilir. $\kappa a \ll 1$ şartında bu ifade nihai eşitlik olan;

$$\phi_0 = \frac{3\mu\eta}{2\epsilon_0 D} \quad (3.27)$$

halini alır. Sonuç olarak, küçük çaplı partiküllerin süspansiyon içerisindeki elektroforesis hareketinde akışkandan ayrılan yüzeyine ait elektriksel potansiyel partikül yüzeyinin elektriksel potansiyeline çok yakındır. Bu nedenle Debye-Hückel şartlarında yüzey potansiyeli ile zeta potansiyeli eşdeğer kabul edilir ($\phi_0 = \zeta$). Netice itibariyle Debye-Hückel yaklaşımında elektroforez esnasında partikül ile birlikte sürüklenen akışkanın dinamik etkisi gözlemlenmemektedir. Söz konusu etkinin ihmal edilebilir şartın $\kappa a \ll 1$ olduğu unutulmamalıdır [15]. Şekil 3.5'te $\kappa a \ll 1$ şartının şematik modeli gösterilmektedir.



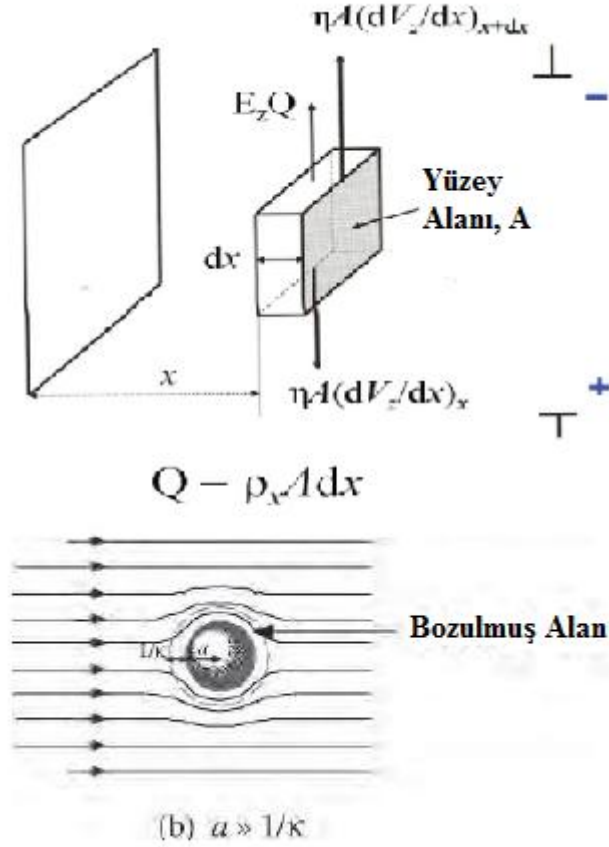
Şekil 3.5: $\kappa a \ll 1$ şartında elektrik alan kuvveti altında yüklü partikül modeli [22].

Partikül çapı (a)'nın Debye uzunluğu (κ^{-1})'dan çok büyük olduğu durumlarda ($\kappa a \gg 1$) Elektroforetik Mobilite – Zeta Potansiyeli arasındaki ilişki Smoluchowski yaklaşımı ile doğrulanır. Partiküle uygulanan elektrik alan kuvvetinden elektrik çift tabaka içerisindeki iyonların büyük bir kısmı etkilenir. Bu şartlar altında elektroforez hareketi esnasında partikülle birlikte sürüklenen kayma tabakasının toplam kuvvetler eşitliğine dahil edilmesi ile Smoluchowski eşitliği elde edilir. İlave edilen kuvvet partikül hareketiyle aynı yönde olduğu için teorik olarak örneğin; aynı zeta potansiyeline sahip iki farklı sistemde Debye-Hückel şartlarındaki sistemin elektroforetik mobilitesi Smoluchowski şartlarındaki sistemdekine göre daha küçük olacaktır. Smoluchowski yaklaşımı;

$$\mu = \frac{\epsilon_0 D}{\eta} \zeta \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilir [15].

Şekil 3.6'da $\kappa a \gg 1$ şartında partikül çevresinde elektrik alan kuvvetinden etkilenen dielektrik akışkan üzerine etkiyen elektrik alan ve viskoz kuvvetlerin şematik modeli gösterilmektedir.



Şekil 3.6: $\kappa a \gg 1$ şartında elektrik alan kuvveti altında yüklü partikül modeli [15,22].

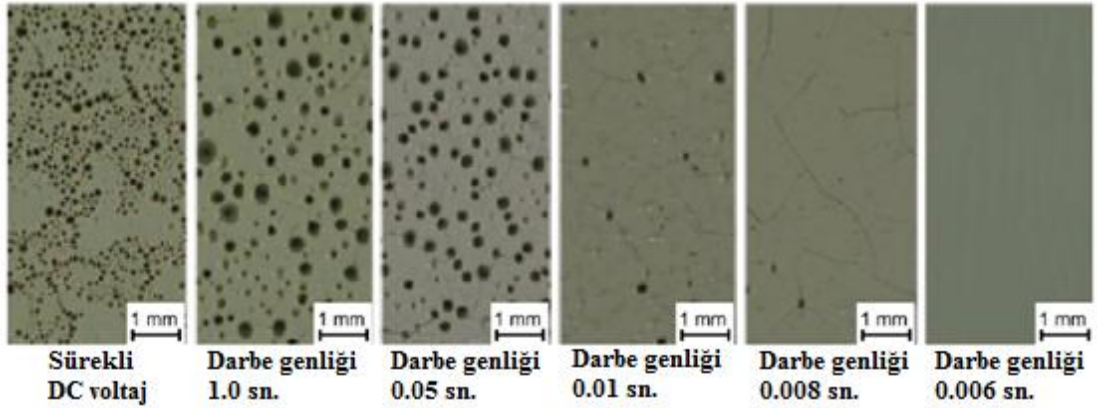
3.2.2 EPD hücresine uygulanan elektrik alan kuvveti (DC-Pulsed, DC, AC)

Elektroforetik Biriktirme yöntemi teorik olarak Doğru Akım (DC) güç kaynaklarından elde edilen elektriksel potansiyel (V) ile uygulanır. Elektroforesis teorisinde süspanse haldeki partiküle uygulanacak elektrik alan kuvveti (E)'nin tek yönlü ve sürekli olduğu varsayımı üzerine dinamik modeller türetilmiştir. Hali hazırda tek yönlü ve sürekli bir elektrik alan kuvveti altında gerçekleşen elektroforetik biriktirmeyi karakterize etmeye yönelik çalışmalar proses koşullarında lineer sonuçlar doğurmazken çift yönlü ve/veya süreksiz elektrik alan kuvveti altında gerçekleşecek elektroforesis hareketini matematiksel bir zeminde değerlendirmek mevcut verilerle güç görünmektedir. Darbeli akım (Pulsed-DC) ve Alternatif Akım (AC) devrelerinin genel bir birikme kinetiği prensibi olarak, Joule ısınmasını minimize eden koşullar yaratması dielektrik ortamın EPD işlemi süresince fiziksel olarak stabil kalmasını destekleyici ve birikme tabakasının paketlenme sıklığını arttırıcı fayda sağlamaktadır. Valdez ve arkadaşları yayınlamış oldukları çalışmada Titanyum oksit (TiO_2) nano partiküllerinin sulu süspanسیونunda AC ve DC potansiyelleri altında elde ettikleri birikme tabakalarını morfolojik olarak

kıyaslamışlardır. Ön görülebileceği üzere AC koşullarında daha sıkı paketlenmiş birikme tabakası elde etmişlerdir. Ayrıca birikme elektrotu yüzeyinden çıkışı gözlenen gaz balonlarının DC şartlarına göre AC şartlarında çok daha az oluştuğu sonucu elde etmişlerdir [23].

Darbeli doğru akım (pulsed DC) uygulamasında AC uygulamasına benzer avantajlar elde edildiği gibi sürekli doğru akım (DC) uygulamasına kıyasla daha düşük birikme miktarı elde edilmektedir. Pulsed-DC şartlarında EPD esnasında birikme yoğunluğunu ve pürüzsüzlüğünü azaltan gaz balonları darbe genişliği parametresine bağlı değişim göstermektedir.

Darbe genişliği azaldıkça sürekli akım şartlarına kıyasla yüzey pürüzlülüğünün ve birikme miktarının azaldığı sonucu elde edilmiştir. Uygulanan voltajın süreksizliği gaz baloncuklarının teşekkülünü azaltmaktadır. Şekil 3.7’de farklı darbe genişliklerinde elde edilen yüzey morfolojisinin sürekli doğru akım şartlarında elde edilmiş morfoloji ile kıyası gösterilmektedir [24].



Şekil 3.7: TiO₂'nin pulsed-DC voltajı ile elektroforetik biriktirilmesi [24].

Genel bir değerlendirme olarak AC-EPD ve Pulsed DC-EPD prosesleri, matematiksel olarak modellenip kapsamlı karakterizasyonlar vasıtası ile kabul edilir zemine oturtulduğu takdirde amfoter yapılar için organik dielektrik medyalardan sulu dielektrik medyalara geçiş yapılabilir. Bu sayede daha düşük maliyetli ve doğaya daha az zarar verici atık kapasitesiyle çalışma imkanı yaratılmış olur. Değişken akımın EPD üzerinde oluşturduğu belirsizlik elektrik alan kuvvetinin süreksizliğinin elektroforez hareketi üzerindeki etkisindedir. Özellikle kinetik açıdan değerlendirildiğinde elektrik alan kuvvetinin süreksizliğinin birikme mekanizması üzerinde ne tür etki yarattığı henüz araştırılmış bir konu değildir.

3.3 EPD Kinetiği

EPD prosesine kinetik yaklaşımı ilk olarak 1940 yılında Hamaker ortaya koymuştur. Birim zamanda (t : s) birim yüzey alanına (S : cm^2) biriken madde miktarını (g) fiziksel ve elektriksel parametreler (μ : $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, E : $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$, C_s : $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ile eşitlik (3.29) vasıtasıyla açıklamıştır.

$$m = C_s \cdot \mu \cdot S \cdot E \cdot t \quad (3.29)$$

Bu yaklaşımın teorik eksikliği süspansiyona yüklenen katı konsantrasyonu (C_s)'nun ve hücreye uygulanan elektrik alan kuvveti (E)'nin zamana bağlı değişim göstermeyip sabit kabul edilmesidir. Sarkar ve Nicholson yürüttükleri deneylerin sonuçlarına göre kısa aralıklı uygulamalarda bir verim faktörü ($f \leq 1$) eklendiği takdirde Hamaker yaklaşımının doğrulayıcı olduğunu ortaya koymuştur. Buna göre yeni yaklaşımın matematiksel ifadesi;

$$\frac{dm}{dt} = f \cdot C_s \cdot \mu \cdot S \cdot E \quad (3.30)$$

şeklinde ifade edilir. Uzun periyot şartlarında değerlendirildiğinde ise balk süspansiyonun katı konsantrasyonundaki değişimin kinetik parametre olarak ele alınması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Katı konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi analitik olarak ele alındığında;

$$m = V(C_{s,0} - C_s) \quad (3.31)$$

$$m_0/C_{s,0} = (C_{s,0} - C_s) \quad (3.32)$$

$$C_{s,0} = m_0/V \quad (3.33)$$

$$C_s = C_{s,0} \left(1 - \frac{m}{m_0}\right) \quad (3.34)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{m_0}\right) = \frac{1}{t} \left(1 - \frac{m}{m_0}\right) \quad (3.35)$$

$$t = \frac{V}{f \mu S E} \quad (3.36)$$

$t = 0$ ve $m(0) = 0$ koşullarında;

$$m(t) = m_0 (1 - e^{-t/t_0}) \quad (3.37)$$

çözümlemesi yapılır. Burada t parametresi içeren Sarkar ve Nicholson eşitliği (eşitlik (3.37)), zamana bağlı katı konsantrasyonu değişimi ile modifiye edilmiş Hamaker eşitliği olarak ifade edilebilir. Eşitlik 3.30 proses esnasında zamana bağlı elektrik alan kuvvetindeki değişim ile modifiye edildiğinde ise;

$$E = \frac{\Delta\Phi}{L + \delta \left(\left(\frac{p_s}{p_d} \right) - 1 \right)} \quad (3.38)$$

yaklaşımı ile E , bir kinetik parametre olarak Hamaker eşitliğine uygulanabilir hale gelir. Burada p_s süspansiyonun, p_d ise biriken maddenin elektriksel direnci ($\Omega \cdot \text{cm}$) olmak üzere δ birikme tabakası kalınlığı (cm), L ise elektrotlararası mesafe (cm) olarak ifade edilmektedir. Birikme kalınlığı (δ) birikme konsantrasyonu (C_d) ile ilişkilendirildiğinde;

$$\delta = Vd/S = \frac{m/C_d}{S} \quad (3.39)$$

$$R' = \frac{\left(\frac{p_s}{p_d} \right) - 1}{C_d \cdot S} \quad (3.40)$$

olmak üzere;

$$E = \frac{\Delta\Phi}{L + (R'm)} \quad (3.41)$$

şeklinde düzenlenerek proses süresince elektrik alan kuvveti (E)'nde azalma yaratan biriken tabakanın elektriksel direnci kinetik kabul olarak modifikasyona dahil edilmiş olur. Bu modifikasyon ile beraber Hamaker eşitliği;

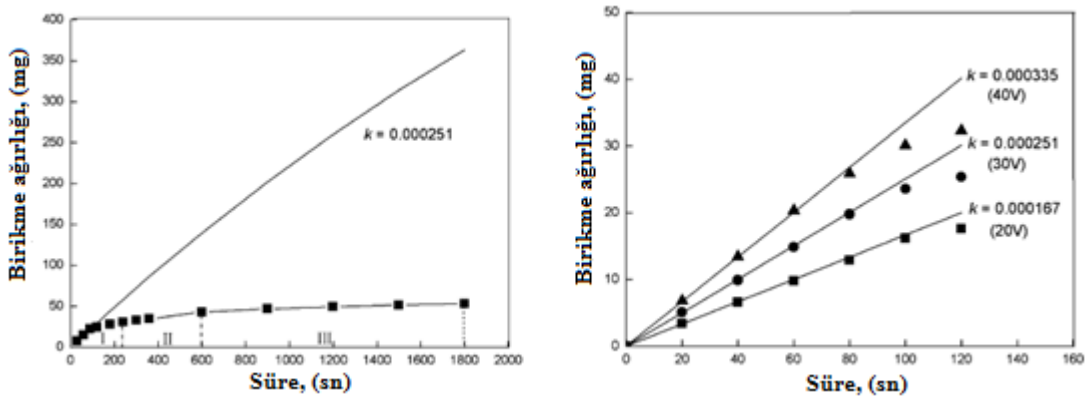
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m}{m_0} \right) = k' \left(1 - \frac{m}{m_0} \right) \cdot \frac{\Delta\Phi}{L + (R'm)} \quad (3.42)$$

halini alır. Burada k' parametresi, t parametresi içerisinde E değişkeninin kinetik yaklaşımla çekilmiş halidir. Matematiksel eşitliği ise;

$$k' = \frac{fS\mu}{V} \quad (3.43)$$

şeklindedir [25].

Sarkar ve Nicholson eşitliği (eşitlik (3.37)) de esas olarak Hamaker eşitliğinde olduğu gibi sisteme uygulanan elektrik alan kuvvetinin zamana bağlı değişimini kapsamadığından geniş periyotlarda deneysel sonuçlarla uyum göstermemektedir. Yang ve arkadaşlarının Etanol medyasında FeCrAl altlık üzerine Alüminyum tozu biriktirerek karakterize ettikleri EPD kinetiği sonuçları, eşitlik 3.37'nin uzun periyotlarda doğrulanmadığını ve uygulanan elektrik alan kuvveti (E)'ne bağlı değişkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Şekil 3.8'de birikme miktarına göre biriktirme süresinin t parametresinin teorik çizgisinden uzun periyotlarda saptığı, kısa periyotlarda çakıştığı gösterilmektedir [26].



Şekil 3.8: k ($1/t$) parametresinin farklı biriktirme sürelerinde deneysel olarak kıyaslanması [26].

3.4 Birikme Mekanizması

Elektroforetik birikmenin mekanizması temel olarak şarjlı partiküllerin birikme yüzeyinde yüklerini kaybederek koagülasyona uğramalarına dayanır. Birikme mekanizmasını açıklamaya yönelik yaklaşımlar şarjın redüksiyonunu açıklamaya yöneliktir. Redüksiyonun kaynağı, elektroforesis kuvvetin yığılma etkisi, süspansiyonun iyonik kuvvetinin lokal olarak artması, doğrudan partikül-elektrot etkileşiminden ortaya çıkan elektrokimyasal reaksiyonlar, birikme yüzeyi çevresinde IEP noktasına yaklaşan lokal pH değişimi veya elektrik çift tabaka yapısının sürüklenme etkisinde bozunumu olabilir.

Hamaker, Elektroforez hareketi ile yerçekimi kuvveti arasındaki fiziksel benzerliğin birikme mekanizmasında da kullanılabileceğini öne sürmüştür. Buna göre birikmenin elektroforetik kuvvet altında yığılma şeklinde gerçekleştiği kabul edilmektedir. Şarj redüksiyonu bu kabulde itme kuvvetleri aşılmış partikül etkileşiminin koagülasyon

formu oluşturması ile açıklanır. Elektroforetik biriktirmenin elektrot önüne yerleştirilen membranlar üzerine yapılabilmesi bu modeli temellendirmektedir.

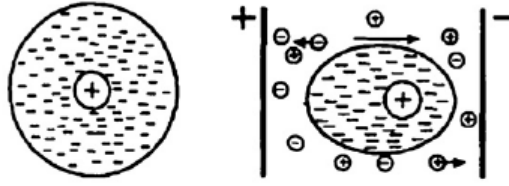
Grillan'a göre ise şarj redüksiyonu partikül-elektrot etkileşiminde ortaya çıkan elektrokimyasal alış-verişi ile gerçekteşir. Membranlar üzerine yapılan biriktirme bu modeli açıklamamaktadır [1-3].

Koelmans'a göre elektrot çevresinde iyonik kuvvete artış meydana gelmektedir. İyonik kuvvetin artışı partiküllerarası itici kuvvetin etkinliğini azaltarak kuvvet dengelerini flokülasyon seviyesine çekerek şarjı redükler. Koelmans modeli matematiksel olarak geliştirilmiş ve elektrot çevresinde iyonik kuvvetin artışı için belli bir süre gerektiği ortaya konmuştur. Bu süre $t \propto 1/E$ olarak ifade edilmektedir. Elektrot çevresinde elektrolit yoğunluğu oluşmayan süspansiyon şartlarında doğrulanamayan Koelmans yaklaşımı, uygulanabilir süspansiyonlarda yürütölmüş deneysel çalışmalarda EPD hücresine uygulanan elektrik alan kuvvetinin kesilmesinden sonra bir süre daha birikmenin devam etmesi ile temellendirilmiştir [1,2].

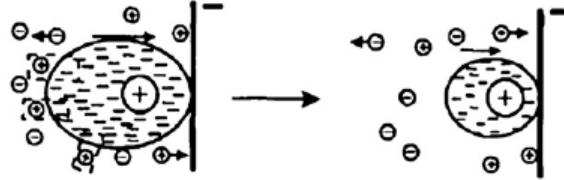
Sarkar ve Nicholson'un yaklaşımına göre birikme mekanizmasını yürüten redüksiyon kaynağı elektrik çift tabakanın yapısının elektroforesis sırasında süröklenme etkisiyle bozulmasıdır. Elektroforez hareketi halindeki partikölün elektrik çift tabakası hareket yönü yüzünde incelik, hareket yönü tersine kalınlaşır. Kalınlaşan bölgede hareketlendiği elektrot yüküne eş kutuplu iyonlar yığılır. Eş kutuplu iyonların itme kuvveti partikölü elektrot yüzeyinde tutar. Elektrot yüzeyinde tutulan partikölün arkasından gelen partiköl sisteme dahil olarak koagölasyon oluşur [2].

Yine Nicholson'a göre birikme mekanizmasını açıklayan bir başka model, birikme mekanizmasının yürütöldüğü elektrot çevresinde balk medyanın pH değerinden sapan pH seviyesinin partikölün yüzey potansiyeli üzerindeki etkisi ile partikölü İEP noktasına yaklaştırarak redükler. Söz konusu redüksiyon neticesinde partikölün dielektrik özellikleri kaybolur ve pasifleşir. Organik medyaların titrasyon karakterizasyonu mümkün olmaması nedeniyle bu yaklaşım ancak İEP karakteristiği gösteren süspansiyon şartlarında doğrulanabilmektedir. şekil 3.9'da EDL bozunumu ile yüröyen birikme mekanizmasının, şekil 3.10'da lokal pH varyansı ile yüröyen birikme mekanizmasının şematik gösterimi verilmiştir [1-3, 27].

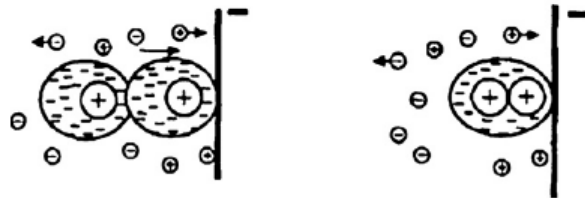
EPD Tarafından Kabuk Bozunumu



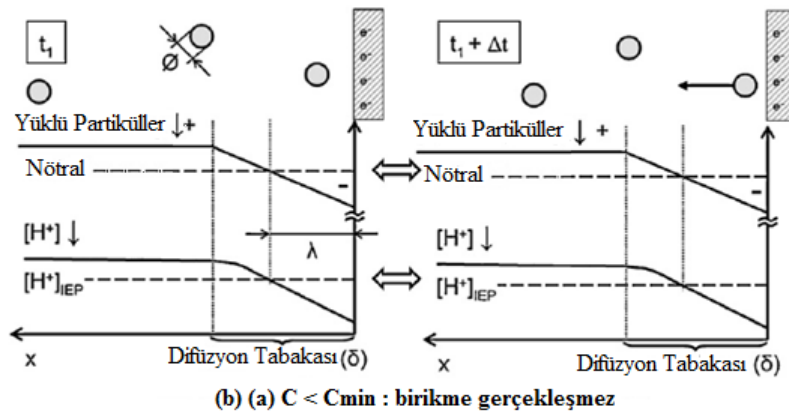
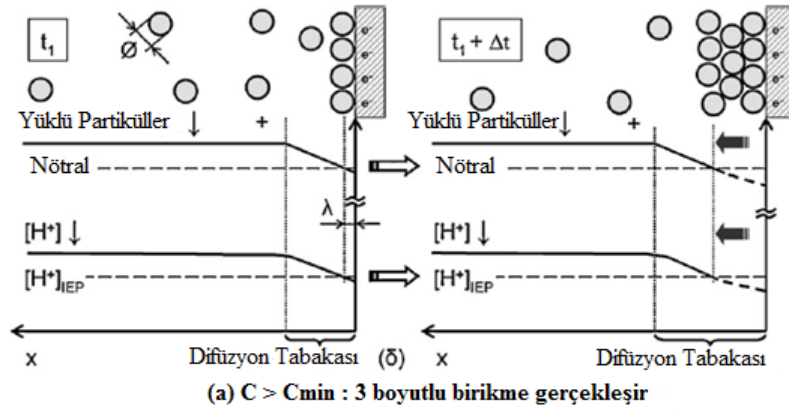
Lokal Kabuk İncelmesi



Koagülasyon



Şekil 3.9: EDL bozunumuna bağlı birikme mekanizması modeli [2].



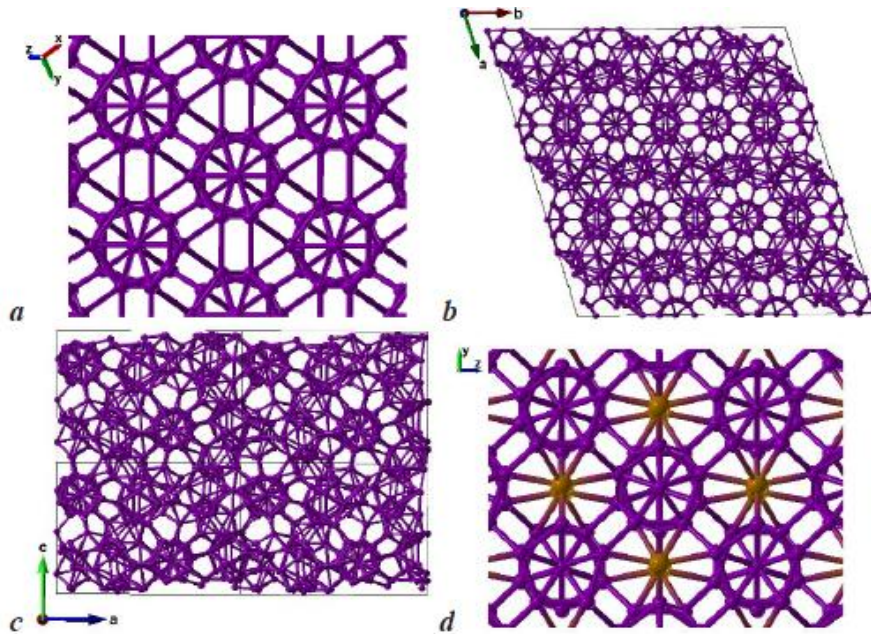
Şekil 3.10: Lokal pH varyansına bağlı birikme modeli [27].

4. BOR MALZEMESİNİN KARAKTERİSTİĞİ

Bor, periyodik cetvelde metaller ve yalıtkanlar arasında yer alan bir elementtir. Yalnızca 3 adet valans elektronu içerir. Bu açıdan metalik yapıdadır. Bütünüyle metalik özellik göstermemesi en dış orbitalinin çapının (0.78 Å) oldukça küçük olmasındadır. Düşük basınç şartlarında bütünüyle yalıtkandır. Değişen basınç ve sıcaklık şartlarında ve empürite içeriğine bağlı olarak yarı iletken karakter kazanır. Örneğin arayer yapısına giren bor metalik karakterlidir. Elementel yapıda bor, orta derecede basınç şartlarında 3 farklı faz oluşturabilir. Bunlar; rombohedral α -B₁₂, β -B₁₀₆ ve T-192 fazlarıdır. Borun yüksek basınç şartlarında davranışı şaşırtıcıdır. Yüksek basınç altında metalik ikosahedral yapılar oluşturur. Atomik çapı ve bağ mesafeleri birbirine yakın olması nedeniyle α -B₁₂ fazının paketlenme faktörü %34'tür. Yüksek basınç altında ise ikosahedrales bozularak daha yoğun paketlenip α -Ga yapısı oluşturur. Oda sıcaklığında β -B₁₀₆, 100 GPa basınç altında amorf yapıda iken 160 GPa basınç altında süper iletkendir [28].

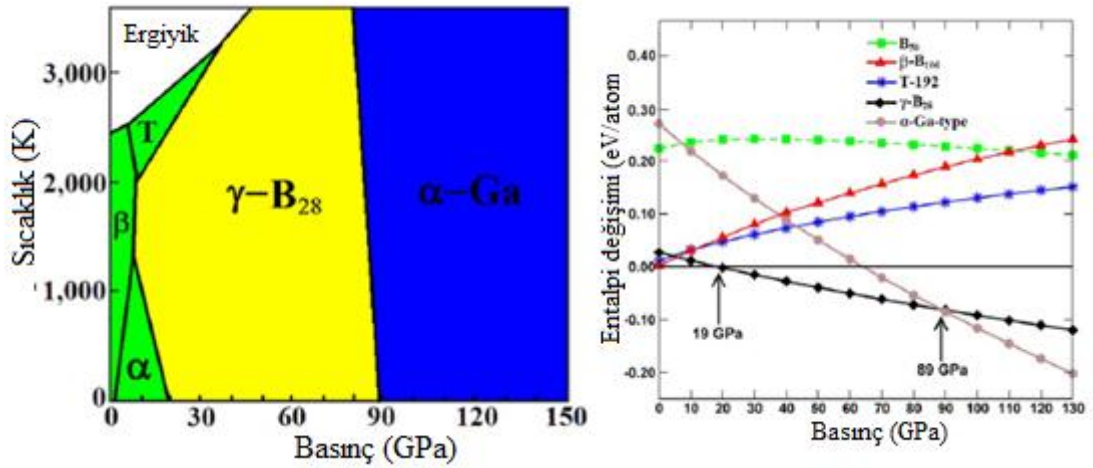
Borun bilinen ilk minerali boraks ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)'tır. Antik dönemde Persçe "beyaz" anlamına gelen "Buraq" olarak adlandırılmıştır. 1702 yılında W. Hamberg Boraks'tan Metaborik Asit (HBO_2) sentezlemiş, adını "sakinleştirici tuz" koymuştur. Bor'un elementel olarak keşfi 1808 yılında İngiltere ve Fransa'da eş zamanlı olarak gerçekleşmiştir. Fransızlar keşfettikleri bu elemente "Bore", İngilizler ise "Boracium" ismini vermişlerdir. Bor'un elementel olarak ilk sentezi Borik Asit'in Potasyum ile redüksiyonu ile gerçekleşmiştir. Bugün bilinmektedir ki o dönemde sentezlenmiş Bor'un saflığı oldukça düşüktür (~%50). 1895 yılında H. Moisson B₂O₃'ü Magnezyum ile redükleyerek daha saf elementel Bor elde etmiş olmasına karşın ürettiği Bor bugün için kabul edilebilir derecede saflık içermemektedir. Kaynaklar %99 saflıkta Bor'un ilk E. Wein tarafından 1909-1911 yılları arasında üretildiğini gösterse de saf Bor polimorfları hakkında yayınlanmış ilk çalışma 1957 yılına dayanmaktadır. Saf Bor polimorfları hakkında halen aydınlatılamamış konular mevcuttur. 19. y.y.'ın ortalarında B₂O₃'ün redüklenmesiyle elde edilen yapıların sertlik ve optik özellikleri açısından karbon polimorflarına benzerliği gözetilerek bu yapılara "elmas gibi" "grafit gibi" nitelemelerde bulunulmuştur. O dönemde elde

edilen Bor yapılarının saflığının en çok %70 olduğu düşünülmektedir. Tarihte Bor'la çalışan bilim adamlarının kesin ve tutarlı sonuçlar elde etmesini engelleyen unsur Bor'un çok küçük safsızlıklarda dahi stabilitesini kaybetmesidir. Empürite içeren Bor yapılarının sayısız ikosahedral bileşikler mevcuttur. Bunlara örnek olarak; $YB_{65.9}$, GeB_{90} , B_6O , NaB_{15} , $B_{12}P_2$, $B_{13}P_2$, $B_{13}C_2$, $MgAlB_{14}$, AlC_4B_{40} , $B_{50}C_2$, PuB_{100} verilebilir. Birim hücrelerinde 1584 atom bulunduran YB_{66} yapısı kompleks yapılara şaşırtıcı bir örnektir. Sonuç olarak kristalin polimorf olarak tanımlanmış 16 farklı yapı mevcutken kristal yapı olarak tanımlanmış 4 modifikasyon mevcuttur. Söz konusu yapıların büyük çoğunluğu saf Bor yapısından ziyade Borca zengin Boritlerdir. Saf Bor üzerine yürütülen çalışmalar 1957-1965 ve 2001-2009 olmak üzere iki dönemde ivme kazanmıştır. İlk dönem içerisinde Cornell Üniversitesi ve General Elektrik Şirketi işbirliği ile T-50 fazı keşfedilmiş, kristal analizi ise 1951 yılında tamamlanmıştır. Ancak o dönem sanıldığı gibi aksine ürettikleri T-50 fazı saf Bor içermeyip $B_{50}C$ veya $B_{50}N_2$ bileşiğinden oluşuyordu. Gerçek anlamda saf halde üretilen ilk Bor fazı β - B_{106} 'dır. Kompleks bir yapıya sahip bu fazın kristal analizinin tamamlanması birkaç yıl almıştır. β - B_{106} fazının keşfinin hemen sonrasında α - B_{12} literatüre kazandırılmıştır. T-192 fazı ise 1960 yılında Polytechnic Brooklyn Enstitüsü tarafından keşfedilmiş ancak kristal yapı analizi 1979'da tamamlanmıştır. Söz konusu saf Bor fazları içerisinde B_{12} ikosahedra yapısı barındırmaktadır. Şekil 4.1'de saf Bor fazlarının düzlemsel modelleri gösterilmektedir [28].



Şekil 4.1: a. α - B_{12} , b. β - B_{106} , c. T-192, d. γ - B_{28} Fazları kristal düzlemleri [28].

Bor'un empüriteye karşı hassasiyeti aynı polimorfun farklı numunelerinde yapısal ve termodinamik açıdan ciddi anlamda farklılıklar yaratmaktadır. Bu nedenle Bor fazlarının stabilitesi halen çözümlenememiş bir problemdir. Bor'un elmas yapıda sentezi günümüzde mümkündür. Ayrıca bilinen en sert 2nci malzeme olan kübik BN yapısı endüstriyel anlamda üretilmektedir. c-BN kaplamalı kesiciler, yüksek sıcaklıklarda demir esaslı malzemelerin kesiminde kimyasal stabilite göstermesi açısından elmas kesicilerin önüne geçmektedir. Bor malzemesinin özelliklerinin aydınlatılmasına yönelik yürütülen çalışmaların ivme kazandığı 2nci dönem 2001 yılında süper iletken MgB_2 'nin keşfiyle başlamıştır. Bu keşifle birlikte Bor'un saflığı daha büyük önem taşır hale gelmiştir. Süper iletken MgB_2 'nin performansı yapının alt kafeslerini oluşturan Bor'un saflığı ile doğru orantılıdır [29]. Günümüze gelindiğinde deneysel ve teorik yaklaşımlar vasıtasıyla saf Bor fazları basınç-sıcaklık ilişkisi dahilinde diyagram olarak ifade edilebilmektedir. Şekil 4.2'de saf Bor'a ait faz diyagramı ve entalpi farklarına bağlı kararlılık eğrileri verilmiştir [28].



Şekil 4.2: Bor'a ait faz diyagramı ve entalpi farklarına bağlı kararlılık eğrileri [28].

4.1 Bor İçerikli Kaplama Uygulamaları

Bor'un hafif elementlerle oluşturduğu yapılar (C/B/H) nükleer reaktör çemberlerinin iç duvarlarına kaplama olarak uygulanır. Bor esaslı bu yapıların nötron adsorblayıcı, duvar malzemesini koruyucu ve deteryum plazmanın empüritelerini giderici özellikleri Bor esaslı yapıların kaplama uygulamaları üzerinde yoğun çalışmalar doğurmaktadır. Nükleer plazmanın erozif etkisi kaçınılmazdır. Bu nedenle Bor esaslı kaplamaların reaktör şartlarında daha yüksek performans göstermesi kaplamanın B/C oranı, kaplama kalınlığı gibi teşekkül şartlarıyla doğrudan ilişkilidir [30, 31].

BN yapıları UV emici ve dedektörü, yüksek güçte elektronik uygulamalarında elektron emici olarak kullanılır. h-BN ve BCN yapısı UV emici olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bant boşluğu (bandgap), dielektrik sabiti gibi özelliklerin tercihli olarak geliştirilmesi BN yapısına Oksijen gibi yabancı atomların ilavesi ile mümkündür (BNO). UV dalgaboyunda emici veya yansıtıcı özellik gösterecek BN yapısı, malzemenin kırılma indeksi ve bant boşluğu enerjisi değerlerinin optimizasyonu ile sağlanabilir. Bu çerçevede BN yapısına giren yabancı atomların malzemenin optik özelliklerine etkisi araştırma konusudur [32].

c-BN yapısı elmastan sonra bilinen en sert malzemedir (50 GPa). Elmastan farklı olarak Demir esaslı malzemelerle yüksek sıcaklıkta reaksiyona girmez, oksidasyona karşı dirençlidir (>1300 °C). Bu özellikleriyle kesici takım olarak ideal bir malzemedir. Görünür ve infrared spektrum bölgelerinde geçirgenlik özellik göstermesi dolayısıyla optik malzemelere koruyucu kaplama olarak uygulanabilir. Geniş bant boşluğu ($E_g \sim 6$ eV) özelliği vasıtasıyla yüksek güçte elektronik uygulamalarda kullanılabilir. söz konusu gelişmiş özelliklere rağmen c-BN malzemesinin kaplama uygulaması olarak kullanımını sınırlayan unsurlar mevcuttur. Kaplama yapılacak yüzeye tutunma ve yüzey üzerinde büyüme kabiliyeti oldukça düşüktür [33].

B₁₂ ikosahedra yapısı yabancı atomlarla bağ yaparak birim hücrede onlarca atom bulunduracak şekilde yapılar oluşturabilmektedir. Yüksek basınç altında paketlenme faktörü artırılarak yüksek sertlikte malzemeler elde edilebilmektedir. B₆O, B₂O₃ yapısının yüksek sıcaklık ve basınç altında kristal yapısının yoğunlaşması (6-fold simetri) ile elde edilen yüksek sertlikte bir malzemedir [34].

Bor'un metallerle oluşturduğu sert, aşınmaya dirençli ve korozyona dirençli intermetalik fazlar Borlama olarak bilinen kaplama uygulamalarına dönük çalışmalar doğurmuştur. Özellikle çelik malzeme yüzeyine FeB, Fe₂B ve Titanyum esaslı malzeme yüzeyine TiB, TiB₂ katmanları oluşturmaya yönelik çeşitli prosesler mevcuttur. Borlama işlemi, Bor kaynağı esas alınarak; boraks, B₄C, Ekabor veya proses şartlarına bağlı; elektrokimyasal, sıvama (pasting), istifleme (packing) olarak gruplandırılabilir [35-37].

5. MALZEME VE YÖNTEM

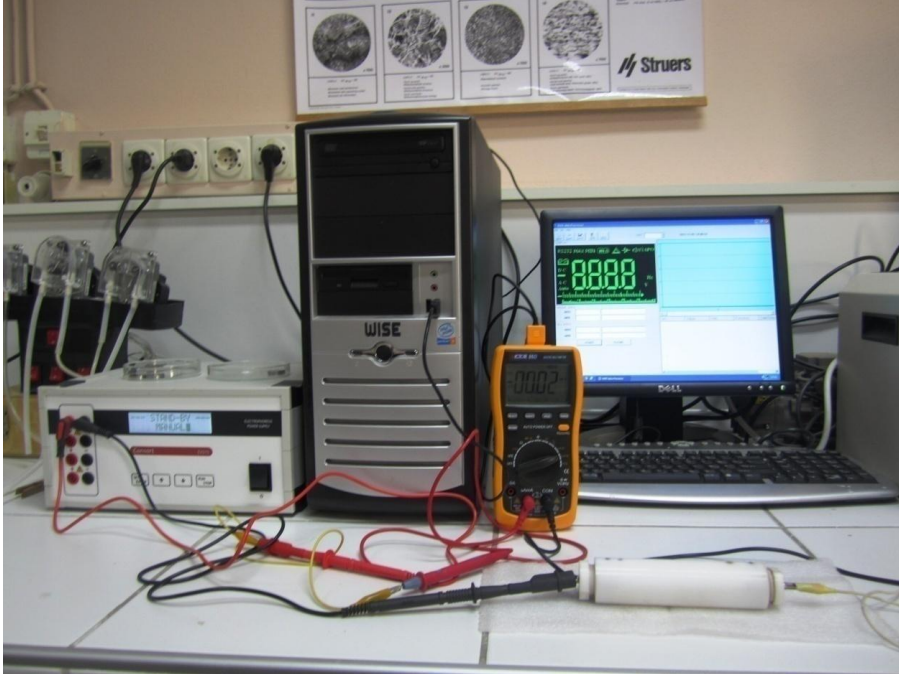
%95-97 saflıkta amorf Bor tozu (Sigma Aldrich) Elektroforetik Biriktirme yöntemi ile 22 mm çapta AISI 420 paslanmaz çelik çubuktan 4 mm kalınlıkta kesilmiş numuneler üzerinden tespit edilmiş 18 mm çaplı alana (2.54 cm^2) biriktirilmiştir. Biriktirme elektrodu ve karşı elektrot eş malzemedir. Elektrot yüzey hazırlama işlemleri 320'den 2500 numara SiC zımpara kağıtları ile zımparalama, Etil alkol ile temizleme ve Destile su ile yıkamadan oluşur. Koloidal süspansiyon teknik kalite Aseton (%99.5) medyası içerisinde 30 dk. süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözündürülmüş sublime edilmiş İyot (Merck) çözeltisinin stok solüsyon olarak tespit edildikten sonra Amorf Bor tozunun stok çözelti içerisinde 15 dk. süreyle ultrasonik banyoda süspanse edilmesiyle elde edilir. Biriktirme hücresi işlenebilir ve Aseton'a karşı inert polioksimetilen (POM) termoplastik malzemeden silindirik formda tasarlanmıştır. Hücresinin solüsyon yüklenen iç hacmi 27 cm^3 ($2.54 \text{ cm}^2 \times 10.5 \text{ cm}$)'tür. Elektrotlar elektriksel iletken tutucular ve sızdırmazlık sağlayan Aseton'a karşı inert contalar ile hücreye yerleştirildikten sonra süspansiyon, enjektör yardımıyla hücre üzerine enjekte edilir. Biriktirme işlemi sonrasında süspansiyon aynı şekilde enjektör vasıtasıyla hücreden tahliye edilir. Şekil 5.1'de ek parçaları ve elektrotlar ile birlikte biriktirme hücresi fotoğrafı gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Biriktirme Hücresi

5.1 Elektroforetik Biriktirme İşlemi

Elektroforetik Biriktirme işlemi için gerekli elektrik alan kuvveti 1200 V – 300 mA kapasiteye sahip elektroforez uygulamaları için tasarlanmış Consort – E215 marka DC güç kaynağı ile temin edilmiştir. Elektriksel sinyaller USB uyumlu Victor 86D model dijital multimetre vasıtasıyla kaydedilmiştir. Elektriksel güç kaynağı ve deney düzeneği Şekil 5.2’de gösterilmektedir.



Şekil 5.2: Elektroforetik biriktirme düzeneği.

5.2 Süspansiyon Karakterizasyonu

Süspansiyon stabilitesi EPD prosesi için kritik önem taşımaktadır. Yüzey aktifleştirici konsantrasyonuna bağlı süspansiyon iyonik kuvveti, süspansiyon medyasının viskozitesi ve dielektrik sabiti ile birlikte süspanse edilen katının zeta potansiyelini (ζ) belirleyici faktördür. Eşitlik 3.15 ışığında, süspansiyonun iyonik kuvvetinin artışı ile zeta potansiyelinin (ζ) azaldığı görülür. $|\zeta|$ değerinin büyüklüğü koloidal sistemlerde süspansiyon stabilitesinin bir ölçüsüdür.

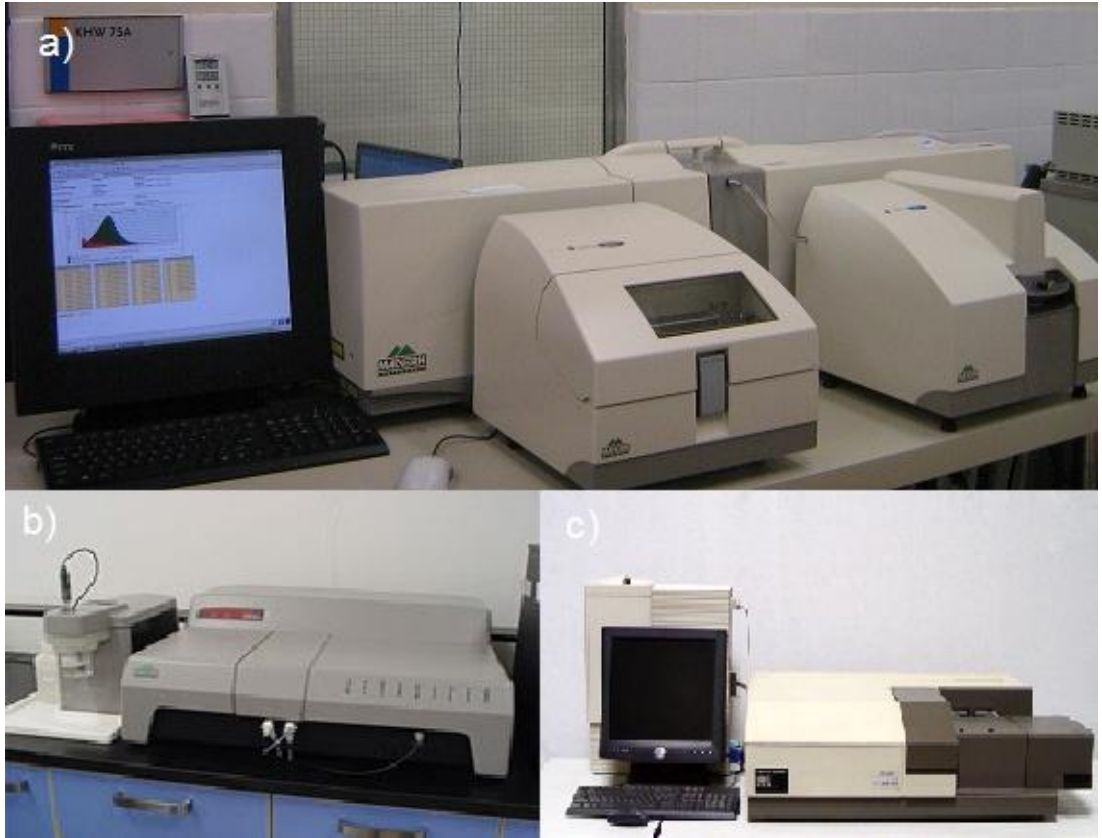
DLVO yaklaşımına göre dielektrik medya içerisinde süspanse edilen partiküllerin Brownian etkisinde oluşan çarpışmalarının aglomerasyon ile sonuçlanıp sonuçlanmayacağı sahip oldukları zeta potansiyeli büyüklüğüne bağlıdır.

Süspansiyon stabilitesini etkileyen bir diğer parametre partikül boyut dağılımıdır. Küresel partiküllerin Hacim / Yüzey Alanı oranı $r/3$ 'tür. Partikül çapı arttıkça askıda

duran partiküllerin yer çekimi kuvveti etkisiyle çökelme ihtimali artarken partikül çapı azaldıkça partikülün medya içerisindeki süreklenme hareketinden ortaya çıkan sürtünme kuvveti artmaktadır. Yer çekimi kuvveti ve sürtünme kuvveti elektroforez hareketini engelleyici kuvvetlerdir. Süspansiyon stabilitesini etkileyen bir diğer faktör katı konsantrasyonudur.

Zeta potansiyeli ile tespit edilen enerji bariyeri, katı konsantrasyonuna bağlı çarpışma sayısındaki artışla aşılarak sedimentasyon hızını artırır. Bu çerçevede süspansiyon stabilitesinin optimizasyonu partikül boyut dağılımı analizi, Yüzey aktifleştirici konsantrasyonu kontrollü zeta potansiyeli (ζ) ölçümleri ve katı konsantrasyonu kontrollü Geçirgenlik (%T) ölçümleri ile yapılmıştır.

Partikül boyut dağılım analizi Malvern Particle Size Analyzer Mastersize 2000 cihazı, Zeta potansiyeli ve elektriksel iletkenlik ölçümleri Malvern Zetasizer 3000HS cihazı ve Geçirgenlik ölçümleri Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR Spektrofotometre cihazı ile yapılmıştır. Şekil 5.3'te süspansiyon stabilite karakterizasyonunda kullanılan cihazların görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.3: Süspansiyon stabilite karakterizasyonunda kullanılan: a) Partikül boyut analiz b) Zeta potansiyeli ölçümü c) Geçirgenlik (%T) analizi cihazları.

5.3 Birikme Karakterizasyonu

Optimize edilmiş süspansiyon ile uygulanan Elektroforetik Biriktirme işlemi sonrası biriktirilmiş tabakanın ağırlık ve kalınlık ölçümleri ile birlikte morfolojik incelemesi yapılmıştır. Birikme ağırlığı 10^{-4} g hassasiyete sahip elektronik hassas terazi, birikme kalınlığı DEKTAK 6M stylus profilometre ile ve morfolojik inceleme, makro ölçekte Leica Stereo Mikroskop, mikro ölçekte HITACHI TM-1000 model Taramalı Elektron Mikroskop’unda yapılmıştır. Şekil 5.4’te birikme karakterizasyonunda kullanılan cihazların görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.4: Birikme karakterizasyonunda kullanılan: a) Taramalı Elektron Mikroskopu b) Profilometre c) Hassas terazi d) Stereo mikroskop cihazları.

5.4 İstatistik Analiz

Elektroforetik Biriktirme işlemi için optimum katı konsantrasyonu ve birikme kinetiğine ait empirik fonksiyonların tayini, katı konsantrasyon kontrollü spektrofotometre çalışmalarından elde edilen geçirgenlik (%T) verilerinin ve biriktirme işlemi sırasında multimetreden elde edilen elektriksel sinyallerin Minitab v.16 istatistik yazılımı vasıtasıyla istatistiki analizi ile elde edilmiştir.

6. DENEY SONUÇLARI, ANALİTİK DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Elektroforetik biriktirme yöntemi kullanılarak AISI 420 kalite paslanmaz çelik altlık üzerine amorf Bor tozu biriktirilmiştir. Biriktirme deneylerinden önce biriktirme işleminde uygulanacak koloidal süspansiyonun karakterizasyonu yapılmıştır. Optimize edilen süspansiyon ile yürütülen biriktirme deneylerinden elde edilen birikme tabakası üzerinde nicel analizler yapılarak birikme mekanizması ve kinetiği üzerinde tartışma yaratılmıştır.

6.1 Elektroforetik Biriktirme için Süspansiyon Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında amorf Bor tozunun Elektroforetik biriktirme işlemi için gerekli optimum süspansiyon karakterizasyonu yapılmıştır. Süspansiyonun biriktirme verimini belirleyen koloidal özellikleri partikül boyut analizi, zeta potansiyeli ölçümleri, elektriksel iletkenlik ölçümleri ve geçirgenlik analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir. Süspansiyon sıcaklığının ve süspansiyonun katı konsantrasyonunun birikme tabakası üzerindeki etkisi tespit edilmiştir.

6.1.1 Partikül boyut dağılım analizi

Partikül boyut dağılım analizi için hazırlanan solüsyon 10 ml aseton içerisinde dağıtılmış amorf bor tozunun destile su hücresinin içerisine damlatılması ile elde edilmiştir. Boyut dağılımının volümetrik değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Boyut dağılımının $d(0.5)$ değeri $0.183 \mu\text{m}$, $d(0.9)$ değeri $2.703 \mu\text{m}$ ’dir. Şekil 6.1’de gösterilen boyut dağılım grafiğinde görüldüğü üzere Amorf Bor tozunun üreticiden edinildiği haliyle iki düzey boyut dağılımı mevcuttur.

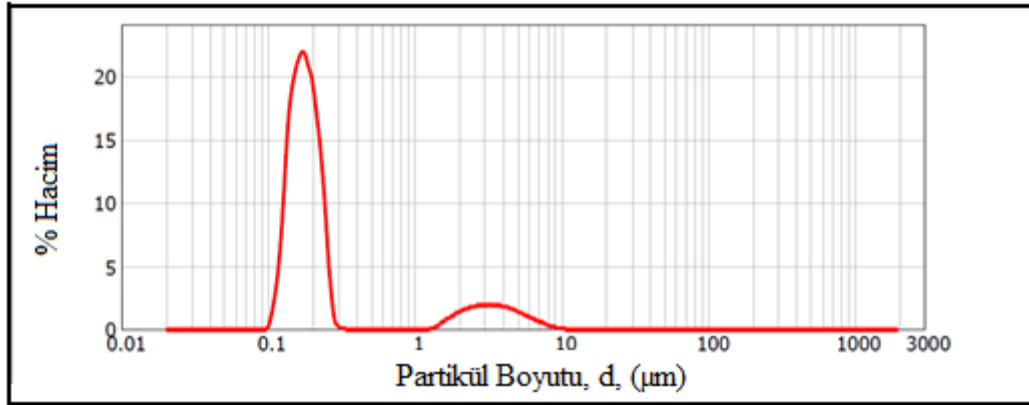
Farklı üreticiden temin edilerek yürütülmüş çalışmalarda aynı saflıktaki Amorf Bor tozundan benzer dağılımın analiz edildiği görülmüştür [38].

Partikül boyut dağılımı $0.1 - 0.24 \mu\text{m}$ ile $1.6 - 5 \mu\text{m}$ aralıklarında 2 farklı düzey göstermektedir. En yüksek hacim oranına sahip partiküllerin $0.13 - 0.2 \mu\text{m}$ aralığında dağıldığı görülmektedir.

Çizelge 6.1: Amorf Bor tozunun partikül boyut dağılım analizi sonuçları.

Partikül Boyutu (μm)	Hacimce oran (%V)	Partikül Boyutu (μm)	Hacimce oran (%V)
0.105	2.53	1.259	0.05
0.120	9.44	1.445	0.45
0.138	17.45	1.660	0.85
0.158	19.72	1.905	1.23
0.182	18.11	2.188	1.52
0.209	13.06	2.512	1.67
0.240	4.56	2.884	1.74
0.275	0.18	3.311	1.71
-	-	3.802	1.58
-	-	4.365	1.38
-	-	5.012	1.12
-	-	5.754	0.81
-	-	6.607	0.52
-	-	7.586	0.25

Süspanse edilen Amorf Bor tozunun partikül boyut değeri koloidal sistemlerin fiziko-kimyasal teorilerinde önemli bir parametredir. Bu çalışmada yapılan teorik hesaplamalarda Amorf Bor tozunun küresel yapıda ve partikül boyutu d(0.5) değeri olan 0.182 μm olduğu kabulleri esas alınmıştır.



Şekil 6.1:Amorf Bor tozu partikül boyut dağılım grafiği.

6.1.2 Zeta potansiyeli (ζ) analizi

Amorf Bor tozunun iyot katalizörlüğünde Aseton medyası içerisinde süspanse edilmiş yapısının bulanık olması nedeniyle zeta potansiyeli (ζ) ölçümleri geleneksel yöntem olan kapilar elektroforez yöntemiyle yapılamamıştır. Zetasizer cihazlarının ölçüm prensibi “doppler shift” modeliyle foton kırılımlarının sensör üzerindeki bağlı hızının partikül hızına dönüştürülmesine dayanmaktadır. Zetasizer cihazlarında arayüz ayarları süspansiyon medyasının dielektrik sabiti, viskozitesi ve kırılma

indekslerinin özelleştirilmesini gerektirir. Çizelge 6.2’de Aseton’a ait spesifik özellikler verilmiştir.

Çizelge 6.2: Zeta Potansiyeli ölçümlerinde kabul edilen spesifik değerler [1,11].

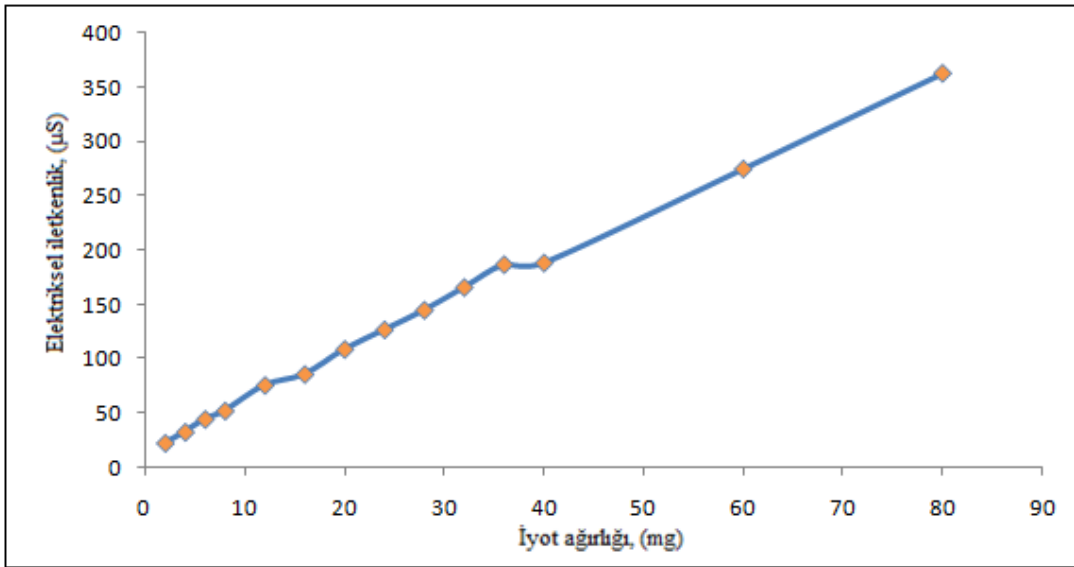
ASETON	Dielektrik Sabiti, ϵ	Viskozite, η (cP)	Kırılma İndeksi, n
	20.7	0.3075	1.359

“Doppler Shift” prensibinde sağlıklı sonuç alabilmek için süspansiyonun katı konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Ölçümlerde katı konsantrasyonu 2 mg B / 60 ml Aseton oranı kullanılmıştır. Ölçümler süspansiyonun iyonik kuvvetini tayin eden yüzey aktifleştirici İyot (I_2) konsantrasyonu kontrollü gerçekleştirilmiştir. Zeta Potansiyeli değeri ile birlikte süspansiyonun elektriksel iletkenlik değerleri de kaydedilmiştir.

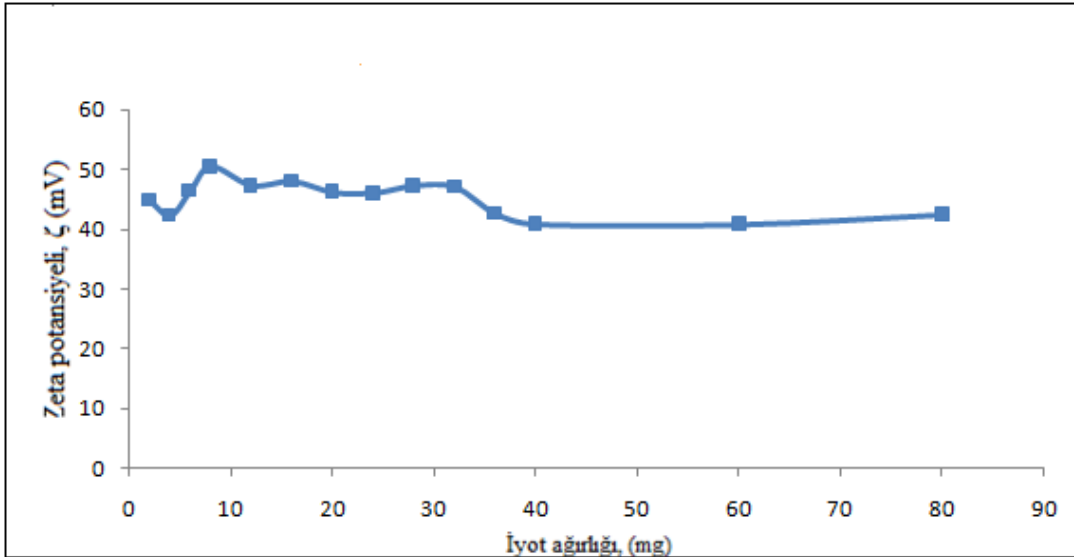
Elektroforetik Biriktirme prosesinde daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi düşük elektriksel iletkenlikte optimum zeta potansiyeli gözetilir. İyot konsantrasyonuna bağlı elektriksel iletkenlikteki değişim Şekil 6.2’de görüldüğü üzere doğru orantılıdır. İyot konsantrasyonuna bağlı Zeta Potansiyeli’ndeki değişim Şekil 6.3’te gösterildiği şekliyle iyonik kuvvet artışı ile azalma eğiliminde olup partikül boyutu özelinde partikülün yüzey yükünü maksimum düzeye şarj edecek konsantrasyonda pik vermektedir.

Süspansiyonun iyonik kuvveti ile zeta potansiyeli arasındaki ilişki tam olarak ortaya konamamıştır. İyonik kuvvet gelişimine bağlı zeta potansiyeli değişimi üzerine çokça çalışma mevcuttur.

Aynı malzemenin farklı çalışmalarda farklı karakteristik göstermesi, iyonik kuvvetin zeta potansiyeli üzerindeki etkisinin salt malzeme karakteristiğine bağlı olmadığı sonucu çıkarmaktadır. Partikül boyutu ve yüzey alanı, malzeme saflığı gibi malzeme özelliklerinin zeta potansiyeli üzerinde etkisi mevcuttur. Söz konusu malzeme karakterinin zeta potansiyeli üzerindeki etkisinin doğrudan analizi mümkün olmamaktadır. Bu çerçevede EPD üzerine yürütülmüş her çalışma özelinde zeta potansiyeli karakterizasyonu yapılmaktadır. Bu çalışmada yapılan iyot konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyeli gelişimi analizi, yürütülen biriktirme çalışmalarında kullanılan süspansiyonun karakterizasyonu ve analitik hesaplamalar için yapılmıştır.

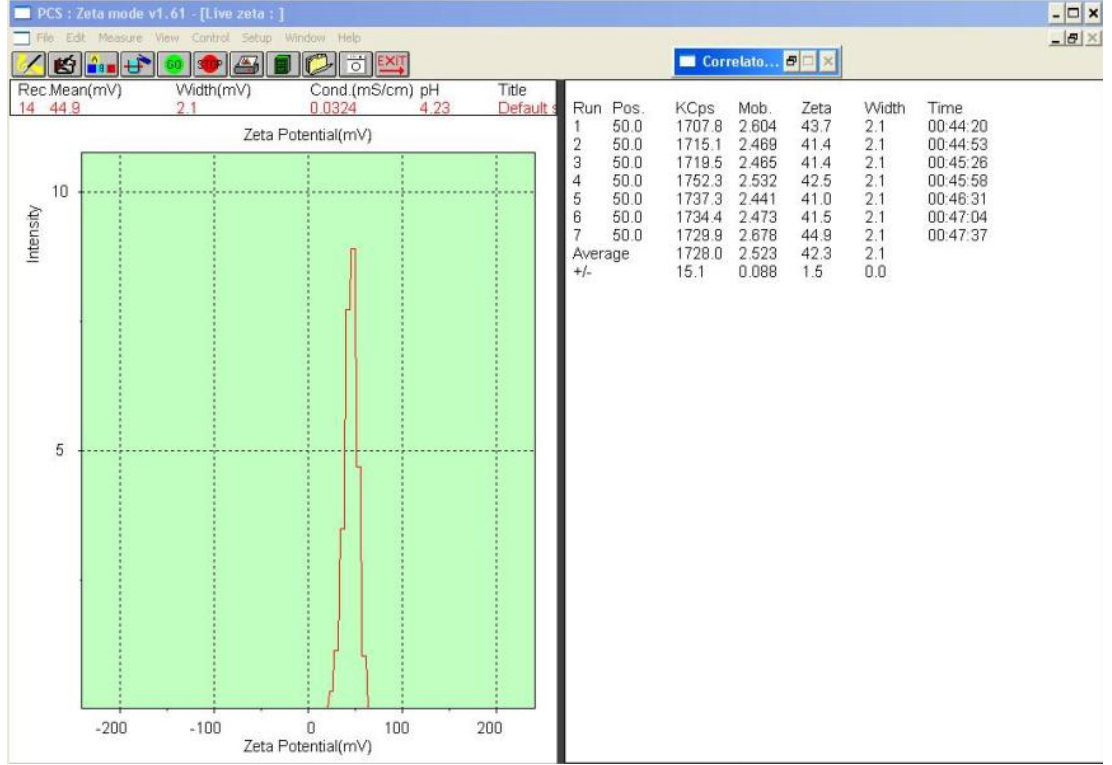


Şekil 6.2: İyot kontrollü süspansiyon elektriksel iletkenliği değişim grafiği.



Şekil 6.3: İyot kontrollü partikül Zeta Potansiyeli grafiği.

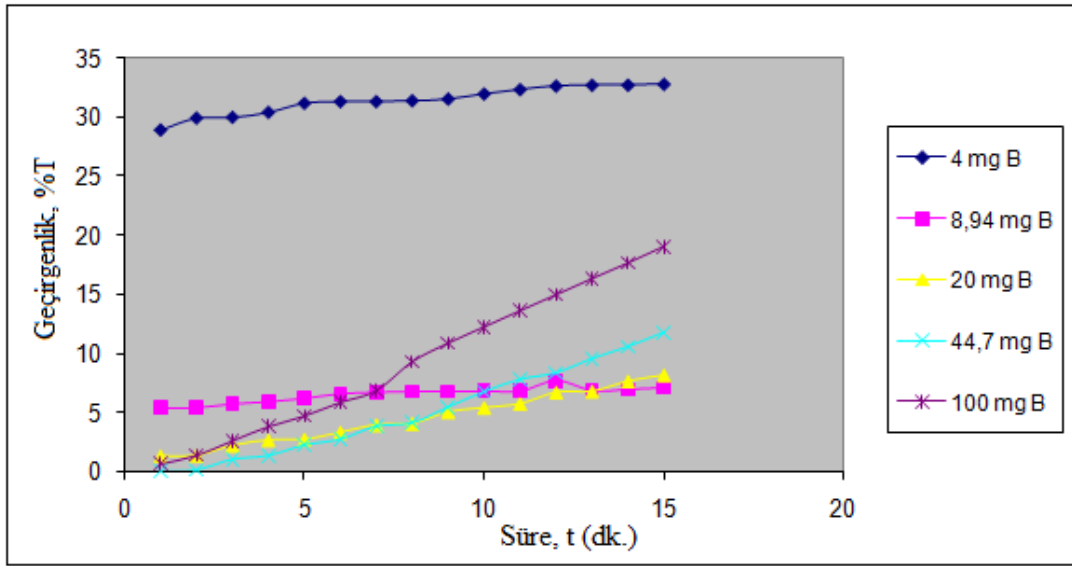
Çalışma prensibi gereği “Doppler Shift” yönteminde foton detektörü partikülün kalibre elektrik alan kuvveti altındaki hızını tayin eder. Partikülün süspansiyon içerisindeki hızı partikülün boyutuna, dielektrik medyanın viskozitesine ve dielektrik sabitine bağlıdır. Tayin edilen hız arayüze girilen spesifik datalar vasıtasıyla tercih edilen $f(\kappa a)$ fonksiyon katsayısı ile Hamaker teorisi kullanılarak Elektroforetik Mobilite (μ) ve Zeta Potansiyeli (ζ) değerlerine çevirilir. $f(\kappa a)$, Debye uzunluğu – partikül boyutu ilişkisine bağlı bir katsayıdır. Şekil 6.4’te Zetasizer cihazından alınmış 4 mg İyot / 2 mg Bor / 60 ml Aseton konsantresinden elde edilmiş Zeta Potansiyeli analizi sonuç ekranı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.4: 4 mg Iyot / 2 mg Bor / 60 ml Aseton konsantresine ait Zeta Potansiyeli sonuç ekranı görüntüsü.

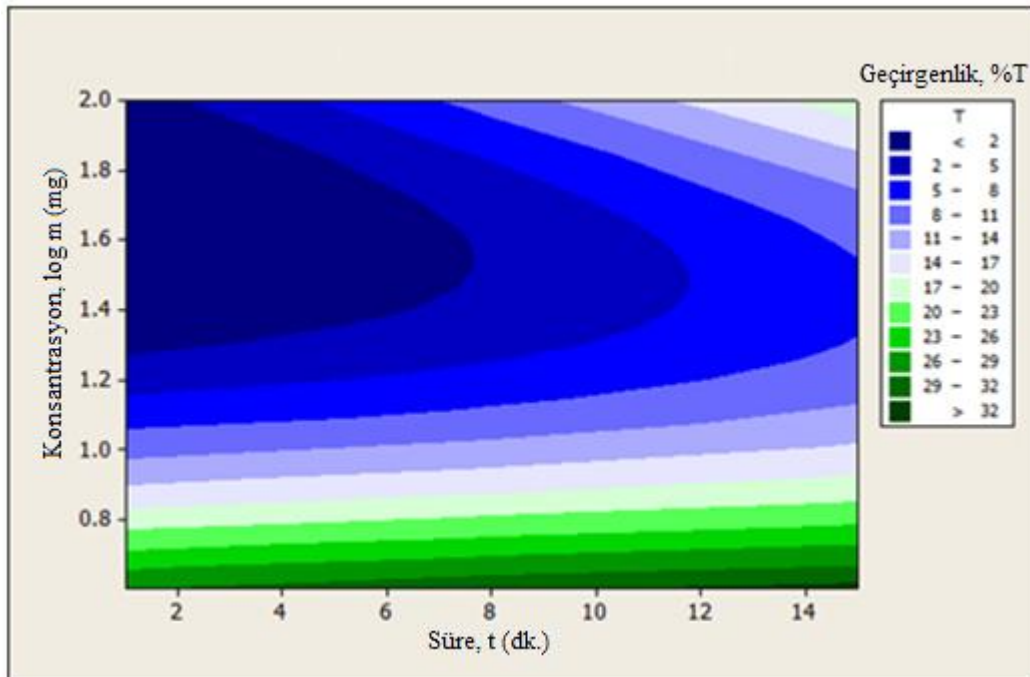
6.1.3 Geçirgenlik (%T) ölçümü ile süspansiyon karakterizasyonu

Geçirgenlik ölçümleri UV spektrofotometrede simetrik logaritmik skalada yapılmıştır. Çıktılar Minitab v.16 istatistik programında deneysel tasarım modellemesi kullanılarak istatistiki olarak katı konsantrasyonuna bağlı süspansiyon stabilitesini tayin eden empirik fonksiyona dönüştürülmüştür. Deneysel dizayn, 2 faktör, 4 küp noktası, 1 küp merkezi ve 9 sayım olarak tasarlanmıştır. Geçirgenlik ölçümleri Amorf Bor'un foton tam absorpsiyon dalga boyu olarak tespit edilen 600 nm dalga boyunda 15 dakika süre boyunca logaritmik simetri oluşturan konsantrasyonlar olarak 0.066-1.666 g/L Amorf Bor katı konsantrasyon aralığında iyot konsantrasyonu 0.133 g/L'de sabit tutularak yapılmıştır. Geçirgenlik (%T) ölçümleri için hazırlanan süspansiyonlar UV spektrofotometresine aynı anda yüklenmiştir. Aseton medyasının düşük viskoz karakteri nedeniyle süspansiyonun sedimentasyon hızı yüksektir. Ölçümler esnasında sedimentasyon hızının yüksekliği göz önüne alınarak analiz süresi 15 dakika, ölçüm aralığı 1 dakika olarak tayin edilmiştir. Genel olarak düşük konsantrasyonlarda süspansiyonların stabil karakter gösterdiği görülmüştür. Optimum konsantrasyon tayini kontr grafik yardımı ile tespit edilmiştir. Geçirgenlik ölçümleri sonuç grafiği Şekil 6.5'te gösterilmiştir.



Şekil 6.5:Geçirgenlik (%T) – Zaman (dk) grafiği.

Logaritmik olarak simetrik katı konsantrasyon kontrollü geçirgenlik değerinin zamana bağlı değişimi deneysel tasarım modeliyle istatistik olarak işlendiğinde elektroforetik biriktirme işlemi süresince stabil kalacak konsantrasyon yaklaşık $10^{1.1}$ (12 mg) olarak tespit edilmiştir. Şekil 6.6'da istatistik analizin kontr grafiği verilmiştir.



Şekil 6.6: İstatistik değerlendirme ile optimum katı konsantrasyon tayini.

Tayin edilen katı konsantrasyonu değeri ile Amorf Bor partiküllerinin süspansiyon içerisindeki konumlarını analitik olarak değerlendirmek mümkündür. Amorf Bor

tozunun süspansiyon içerisindeki Partiküllerarası Mesafe Konumu (IPS) hesaplanmıştır [39]. Hesaplama kullanılan eşitlik;

$$V_f = V_m - V_p \quad (6.1)$$

$$V_m = V_s \cdot \emptyset_m \quad (6.2)$$

$$V_p = V_s \cdot \emptyset \quad (6.3)$$

$$\Psi = V_f / n, \quad n = V_p / V_{ip}, \quad V_{ip} = 4/3 \pi r^3 \quad (6.4)$$

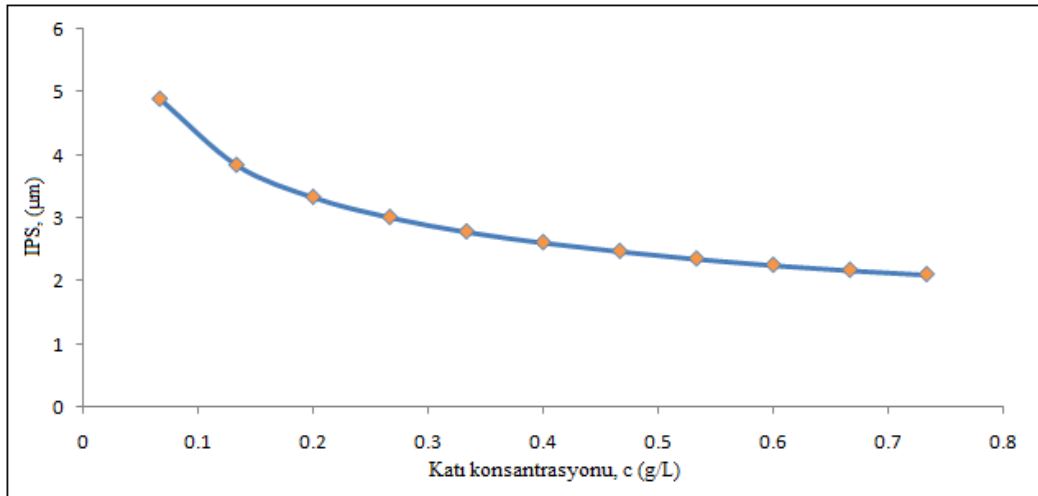
$$\Psi = \frac{(\emptyset_m - \emptyset)}{\emptyset} \cdot V_{ip} \quad (6.5)$$

$$V_{T/P} = V_{ip} + \Psi \quad (6.6)$$

$$V_{T/P} = 4/3 \pi d^3 \quad (6.7)$$

$$IPS = 2(d-r) \quad (6.8)$$

şeklinde ifade edilir. 12 mg Amorf Bor tozunun 60 ml Aseton içerisinde süspanse edilmesinden elde edilen koloidal sistemin Etkin çapı (d) 1.758 μm , IPS değeri 3.3 μm olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.7’de katı konsantrasyonuna bağlı IPS değeri değişimi verilmiştir. Küresel katıların rastgele maksimum paketlenme faktörü ($\emptyset_m$) 0.637 olarak kabul edilmiştir [39]. Eşitlikten anlaşılabacağı üzere IPS değeri partikülün konsantrasyonuna, şekline ve boyutuna bağlıdır. Brownian kuvveti etkisindeki partiküllerin çarpışma sayısı ve şiddeti süspansiyonun iyonik kuvvetinin ve viskozitesinin, yüklenen katının şekil, boyut ve konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Çizelge 6.3’te IPS hesap tablosu verilmiştir.



Şekil 6.7: Katı konsantrasyonuna bağlı IPS değişim grafiği.

Çizelge 6.3: 12 mg B, 60 ml Aseton sistemi için IPS hesaplamasına ait tablo.

$V_f, (m^3)$	$V_m, (m^3)$	$V_p, (m^3)$	$\Psi, (m^3)$	$V_{T/P}, (m^3)$	IPS, (μm)
3.82149×10^{-5}	3.822×10^{-5}	5.128121×10^{-9}	2.27553×10^{-17}	2.27583×10^{-17}	3.336

6.1.4 Elektrostatik kuvvetlerin değerlendirilmesi ve enerji bariyeri hesabı

DLVO teoremi [15] ışığında süspansiyon bileşenlerinin spesifik özellikleri ve süspansiyonun ölçülmüş değerleri vasıtasıyla EPD için kullanılan Bor/İyot/Aseton sisteminin optimize edilmiş konsantrasyonundaki itici ve çekici kuvvetlerin toplamının oluşturduğu elektrostatik dengenin varlığı ve değeri gösterilmiştir. 8 mg I, 60 ml Aseton medyasında süspansiyon edilmiş Amorf Bor tozu için elektrostatik enerji bariyeri 53.76 kT olarak hesaplanmıştır. Enerji bariyerinin olduğu partikül çifti etkileşim mesafesi 1.288 nm'dir. Hesaplamada kullanılan eşitlikler;

$$\Phi_T = \Phi_A + \Phi_R \quad (6.9)$$

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{2r^2}{s^2 + 4rs} + \frac{2r^2}{s^2 + 4rs + 4r^2} + \ln \left[\frac{s^2 + 4rs}{s^2 + 4rs + 4r^2} \right] \right\} \quad (6.10)$$

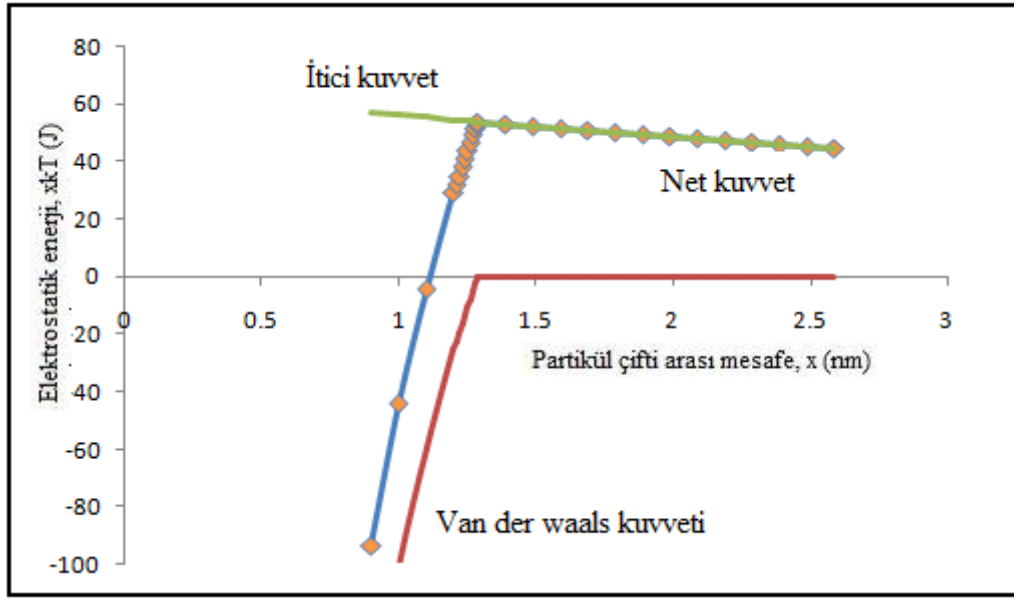
$$\Phi_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \zeta^2 e^{-\kappa s} \quad (6.11)$$

şeklinde. Sistemin spesifik sabitleri ve ölçülmüş değerler çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4: Elektrostatik kuvvetlerin hesaplamasında kullanılan değerler.

$r, (m)$	$S, (m)$	A	$\epsilon\epsilon_0$	$\zeta, (mV)$	$\kappa, (1/m)$	$kT, (J.K^{-1})$
9×10^{-8}	1.288×10^{-9}	4.2×10^{-20}	1.85×10^{-10}	50.43	14.58×10^{-7}	4.11×10^{-10}

Çizelge 6.4.'te verilen değerler kullanılarak hesaplanan elektrostatik kuvvetlerin partikül etkileşim mesafelerine bağlı gelişimi değerlendirildiğinde maksimum itme kuvvetinin varlığı görülmektedir. Maksimum itme kuvvetinin oluşmadığı koloid sistemler stabil değildir. DLVO teorisi yaklaşımı ile yapılan hesaplama spektrofotometrik ölçümlerin fiziksel karşılığını vermektedir. Maksimum itme kuvvetinin şiddeti, süspansiyonun stabil şartlarının seviyesini belirleyici değerdir. Maksimum itme kuvveti şiddeti arttıkça partiküllerin çarpışma şiddetinin tolare edilme seviyesi artar. Partikül çiftlerinin etkileşim mesafesine bağlı elektrostatik kuvvet değişim grafiği Şekil 6.8'de verilmiştir.

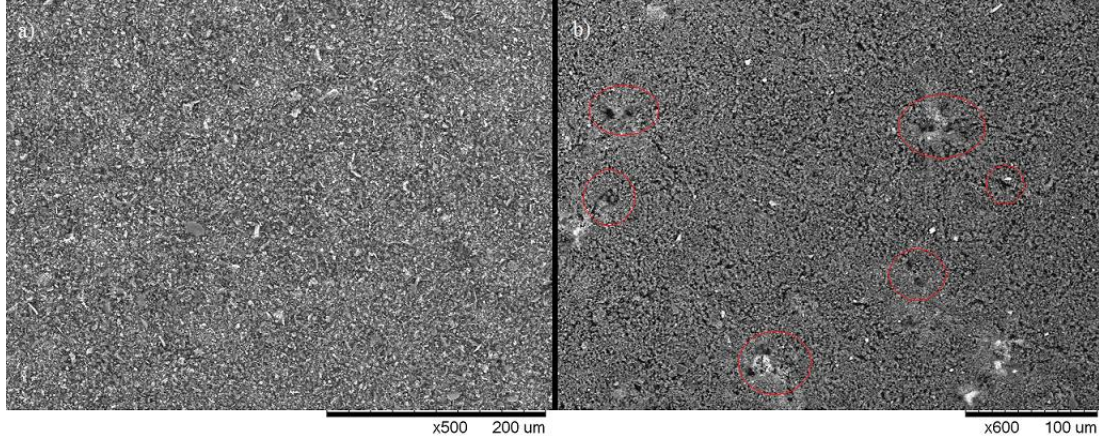


Şekil 6.8: Partikül çiftlerinin etkileşim mesafesine bağlı elektrostatik kuvvet değişim grafiği.

6.1.5 Süspansiyon sıcaklığının ve katı konsantrasyonunun birikme morfolojisi üzerindeki etkisi

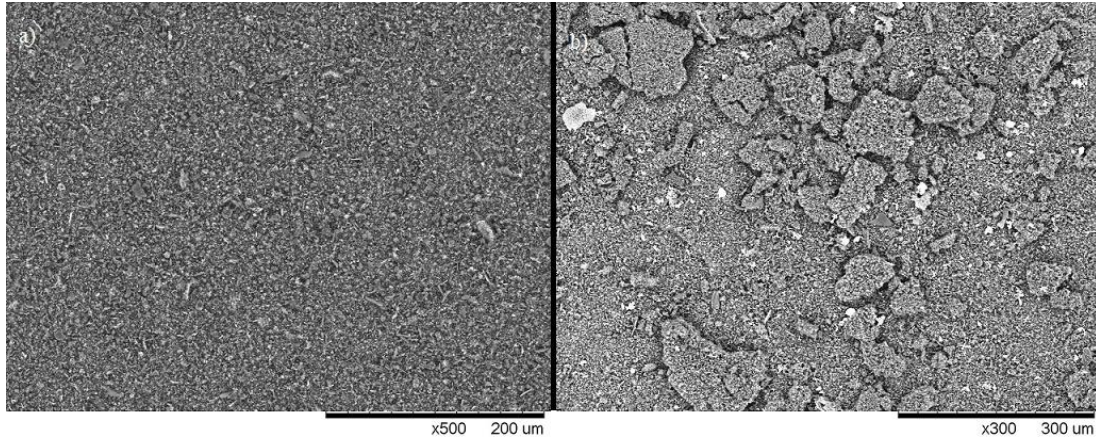
Elektroforetik biriktirme yönteminde karşılaşılan en temel problemlerin başında süspansiyonun elektriksel iletkenliğine bağlı yüksek elektrik alan kuvveti etkisi ile veya süspansiyonun buhar basıncının düşük olduğu sıcaklıkta hazırlanması sonucu birikme arayüzeyinde oluşan gaz balonlarının neden olduğu poröz yapıdır. Gaz balonlarının oluşumu dielektrik sabiti (ϵ) yüksek medyalarda sıkça rastlanan bir problemdir. Düşük dielektrik sabitine sahip medyalarda gaz balonları düşük buhar basıncına bağlı ortaya çıkar. Bu yönüyle dielektrik medyalara uygulanabilecek elektrik alan kuvvetinin şiddetini sınırlayıcı bir başka faktör sıvının buhar basıncıdır.

Bu çalışmada süspansiyon parametrelerinin karakterizasyonu yapılırken elektriksel iletkenliğin düşük tutulması önceliği gözetildiği için elektrik alan kuvvetinin birikme yüzeyinde oluşturması muhtemel hatalardan kaçınılmıştır. Süspansiyon sıcaklığının kontrol edilmesi gereken aşama, amorf Bor tozunun stok solüsyon içerisinde şarj edildiği sonikleme aşamasıdır. Sonikleme esnasında ses dalgalarının yarattığı kinetik hareket ultrasonik banyonun suyunu ısıtır ve süspansiyonun sıcaklığının yükselişi kaçınılmaz olur. Ultrasonik banyo suyunun sıcaklığının kontrol edilerek hazırlanmış süspansiyon ile elde edilen birikme yüzeyi ve sıcaklık kontrolü yapılmadan hazırlanmış süspansiyon ile elde edilen birikme yüzeyleri Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleriyle Şekil 6.9'da karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.9: Amorf Bor tozu şarj edilirken sıcaklık kontrolü: a) yapılmış, b) yapılmamış süspansiyondan elde edilen birikme yüzeylerinin SEM görüntüleri.

Süspansiyonun zamana bağlı geçirgenlik (%T) değişimi ile optimize edilmiş katı konsantrasyonundan yüksek konsantrasyonda hazırlanmış süspansiyon ile yapılan biriktirmelerde stabilitesi düşük koloidal sistemin koherent birikme mekanizmasını bozduğu görülmüştür. Partiküllerin süspansiyon içerisinde aglomere olması koherent birikmeyi bozan etkidir. Şekil 6.10'da 0.2 g/L ve 0.3 g/L katı konsantrasyonu ile yapılmış biriktirmeden elde edilen birikme yüzeylerine ait Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.10: Eşit E altında: a) 0.2 g/L, b) 0.3 g/L, katı konsantrasyonda yapılan biriktirmelerden elde edilen birikme yüzeylerinin SEM görüntüleri.

6.2 Birikme Kinetiği

Biriktirme deneyleri optimize edilmiş süspansiyon sabit tutularak Elektrik alan kuvveti ve süre kontrollü gerçekleştirilmiştir. Süspansiyon stabilitesinin birikme kinetiği üzerindeki etkisi yüksektir. EPD prosesinde sisteme uygulanacak elektrik alan kuvvetini sınırlayan faktör süspansiyonun iletkenliğidir. Stabilitesi düşük bir

süspansiyon ile yürütülecek EPD deneyleri, partiküllerin düşük zeta potansiyelinden kaynaklı birikme kaybına, düşük elektrostatik bariyer enerjisine bağlı aglomerasyona ve koherent koagülasyon düzenini bozan heterojen birikmeye dayalı kararsızlıklar içerecektir.

6.2.1 Elektrik çift tabaka teşekkülüne bağlı voltaj kararsızlığı

Kontrollü biriktirme deneylerinde uygulanan elektrik alan kuvvetleri 20,30,40,50,60 ve 80 V/cm, biriktirme süreleri 195,330,465 ve 600 saniyedir. Elektrik alan kuvvet (E) ve Biriktirme süresi (t) girdi parametreleri olmak üzere, birikme miktarı (m(t)), birikme kalınlığı (δ) ve süspansiyon – birikme arayüzeyinden akan yük (q) miktarı çıktı parametreleridir. Elde edilen veriler ışığında deneysel birikme kinetiği, çeşitli EPD birikme kinetiği yaklaşımlarıyla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Karşılaştırma deneysel tasarım ve sistem özellikleri açısından literatüre yeni bir yaklaşım getirmiştir. Çizelge 6.5’te yürütülen deneylerin girdileri ve çıktıları içeren tablolar verilmiştir.

E,t – m(t), δ ilişkisi değerlendirildiğinde sabit E altında t ve sabit t altında E arttıkça m(t) ve δ değerlerinin arttığı görülmektedir. Birikme miktarı (m(t)), birikme kalınlığı (δ) arasındaki ilişki kararsız bir kinetik sonuç göstermektedir. f(E,t), Birikme yoğunluğu (d) ilişkisi incelendiğinde bu kararsızlık daha belirgindir. Çizelge 6.5’te f(E,t)’ye bağlı birikme yoğunluğu (d) sonuçları verilmiştir.

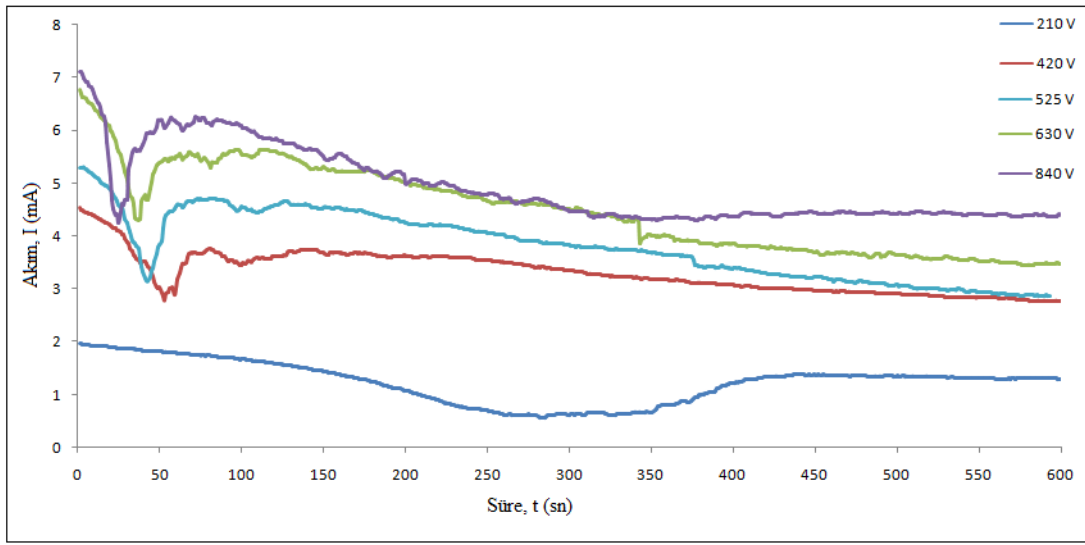
Çizelge 6.5: Elektrik Alan Kuvveti (E) ve Süre kontrollü yapılan EPD işleminden elde edilen birikme miktarı ve kalınlık değerleri.

E, (V/cm)	t, (sn)	m(t), (mg)	δ , (μm)	d, (g/cm^3)
20	465	1.7	11.64	0.573
40	195	1	9.93	0.395
40	330	3	14.13	0.834
40	465	4.2	18.9	0.873
40	600	4.6	22.89	0.790
50	195	2.4	12.96	0.727
50	330	4	19.07	0.824
60	195	2.9	13.23	0.861
60	330	-	19.29*	-
60	465	-	21.99*	-

* işaretli kutular hatalı yüzeylere aittir.

EPD prensipleri sabit elektroforetik hız altında birikme yoğunluğunun sabit olmasını öngörür. Sabit voltaj altında yapılan biriktirmede Elektrik alan kuvveti (E), birikme

kalınlığı artışıyla doğru orantılı elektriksel çevrimde oluşturduğu elektriksel direnç etkisiyle düşüş gösterir. Bu durumda deneysel gözlemde beklenen, sabit voltaj altında biriktirme süresi arttıkça birikme yoğunluğunun azalmasıdır. Çizelge 6.5 incelendiğinde elektroforetik hızın biriktirme işleminin erken rejiminde düşük olduğu, orta rejimde maksimuma ulaştığı ve uzun süre rejiminde birikme kalınlığına bağlı düşüş gösterdiği yorumu yapılabilir. Elektrik alan kuvvetindeki düşüş ve biriktirmenin erken rejimindeki kararsızlık, deneyler sırasında kaydedilen akım (I)-süre (t) grafiklerinde değerlendirilmiştir. Şekil 6.11’de 600 saniye süreyle farklı voltaj değerlerinde yapılmış biriktirmenin I (A) - t (sn) grafiği verilmiştir.



Şekil 6.11: 600 saniye süreyle farklı voltaj değerlerinde yapılmış biriktirmenin I (A)-t (sn) grafiği.

Baldisserri ve arkadaşlarının çalışmasında EPD sisteminde oluşabilecek kararsızlıklara varsayım olarak yaklaşılmış elektriksel çevrim modellemesi ile desteklenmiştir [40]. EPD prosesinde birikme işlemi elektrot-süspansiyon arayüzeyinde gerçekleşir. Söz konusu arayüzeyi oluşturan yapı elektrik çift tabaka (EDL)’dir. EDL, EPD sistemi içerisinde Faradik direnç ve kapasitans teşekkülü oluşturur. Literatürde EPD’ye yönelik mevcut kinetik çalışmalar için tasarlanmış EPD hücreleri, elektrik alan kuvveti etkisindeki süspansiyon hacmini küçük tutarak şarjlı partiküllerin hücre içerisinde elektrik alan kuvveti etkisindeki alana difüzyonuna bağımlıdır. Bu tasarımın avantajı düşük voltaj uygulanarak yüksek elektrik alan kuvveti oluşturulabilmesidir. Dezavantajı ise birikme mekanizmasının difüzyona bağımlı olmasıdır. Düşük voltaj rejiminde elektrot-süspansiyon arayüzeyinde oluşan EDL’nin faradik direnci süspansiyon direncinden düşük veya

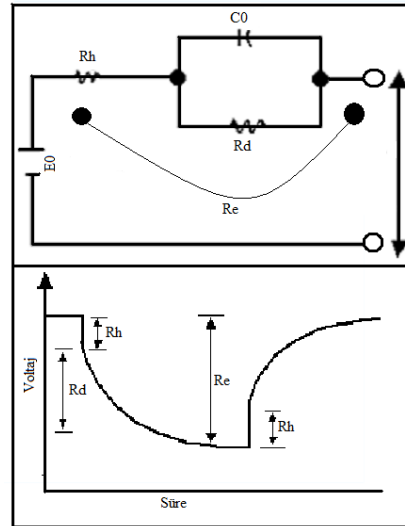
süspansiyon direncine yakın düzeyde olmakla birlikte kapasitans seviyesi elektriksel çevrimde çekinik kalarak sistemden akan akımın zamana bağlı gelişiminde gözlenemez. Bu çalışmada tasarlanan EPD hücresi, elektrik alan kuvvetinin sisteme uygulandığı andan itibaren şarjlı partiküllerin difüzyondan bağımsız ve elektrik alan kuvveti etkisinde, birikme elektroduna dik yönde blok halinde hareket etmesi esasını gözetmektedir. EDL kapasitans değeri elektrolit karakteristiğine ve elektrot yüzey alanına bağlıdır [41];

$$C = \frac{\epsilon r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (6.12)$$

sabit kapasitansa yüklenebilecek enerji, sisteme uygulanan voltaj değerinin karesiyle orantılıdır.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (6.13)$$

EDL kapasitansı konusu pillerin çalışma prensibine benzer. EDL kapasitörü varlığında voltaj büyüklüğüne bağlı teşekkül eden faradik direnç kapasitörün şarj edilmesiyle birlikte süspansiyonun direnç şiddetiyle eşlenerek kararlı akım bölgesine geçiş sağlanır. Şekil 6.12’de Nikel piline ait elektriksel çevrim şeması ve kapasitans şarj bölgesinde zamana bağlı voltaj gelişim grafiği verilmiştir [42].



Şekil 6.12: Nikel piline ait çevrim şeması ve zamana bağlı voltaj gelişim grafiği [42].

Şekil 6.12 değerlendirildiğinde EPD deneylerinden elde edilen I-t grafiği ile uyum gösterdiği görülmektedir. EDL kapasitansı şarj edildiği süre boyunca faradik direnç kontrollü potansiyel düşer ve şarj bitiminden itibaren devreden çıkar. Baldessirre ve

arkadaşlarının çalışmalarında ortaya koydukları üzere literatürde mevcut EPD kinetiği tartışmalarında tercih edilen EPD hücrelerinde uygulanan düşük voltaj altında oluşan EDL faradik direnci düşük olmakla birlikte biriktirme süresince sistemde voltaj düşüşü oluşturmaktadır.

6.2.2 Mevcut EPD kinetiği yaklaşımlarının değerlendirilmesi

EPD kinetiği günümüzde halen pratikte uygulanabilir düzeyde açıklanabilmiş değildir. EPD kinetiği üzerine geliştirilmiş ilk teorik eşitlik Hamaker tarafından ortaya konmuştur;

$$\Delta m = \mu.E.S.c.\Delta t \quad (6.14)$$

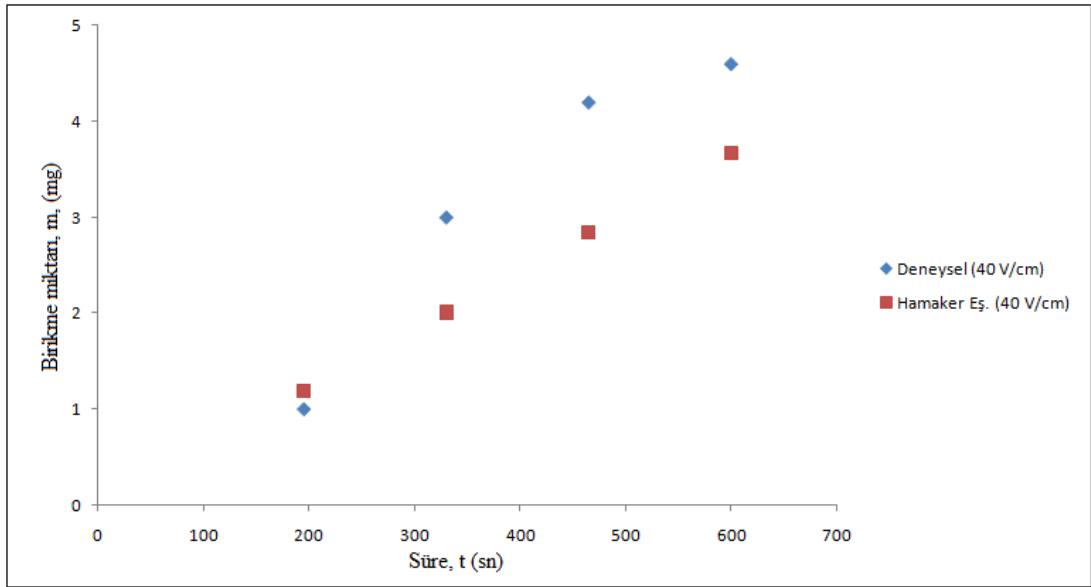
Hamaker eşitliğinde birikme süresi boyunca elektroforetik hız ($\mu.E$) ve süspansiyon konsantrasyonu (c) sabit kabul edilmiştir. Hamaker eşitliği kısa süreli biriktirmeler için kabul edilebilir olduğu halde uzun süreli biriktirmelerde birikme tabakasının oluşturduğu elektriksel direncin yol açtığı voltaj düşüşüne ve süspansiyondaki katı konsantrasyonun azalmasına bağlı sapma gösterir. Çizelge 6.6'de deneysel sonuçlar Hamaker eşitliği ile kıyaslanmıştır.

Çizelge 6.6: Hamaker kinetik eşitliğinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması.

Süre (sn)	Elektrik alan kuvveti (E)	Δm Deneysel (mg)	Δm Teorik (mg)
195	20	0.2	0.596
195	40	1	1.2
195	50	2.4	1.49
330	20	0.4	1
330	40	3	2.01
330	50	4	2.52
465	20	1.7	1.422
465	40	4.2	2.84

Yapılan karşılaştırmada görülmektedir ki deneysel olarak kararlı rejim baskınlığında elde edilmiş birikme miktarları ideal Hamaker şartlarında elde edilmesi beklenen birikme miktarlarından yüksektir. Bu durum, deneylerde kullanılan EPD hücresinin geleneksel hücrelerden farklı olarak süspansiyondaki tüm partikülleri birikme süresi boyunca süspansiyon içerisindeki katı difüzyonundan bağımsız olarak elektrik alan kuvveti etkisinde tutarak blok halinde biriktirme yapılmasıyla açıklanabilir. Şarjlı partiküllerin elektrik alan kuvveti etkisinde blok halinde birikme elektrodunun

yüzeyine dik hareketi, birikme arayüzeyinin çevresinde katı konsantrasyonunu lokal olarak arttırır. Zetasizer cihazı zeta potansiyeli (ζ) analizini elektroforetik hız ölçümü vasıtasıyla yapar. Elektroforetik hız, kısa elektrotlararası mesafelerde ve düşük voltaj koşullarında bir önceki bölümde bahsedildiği gibi EDL faradik direnci etkisinde voltaj düşüşü gösterir. Bu durumda, biriktirme deneylerinde amorf Bor partiküllerinin kararlı bölgedeki ortalama elektroforetik hızının Zeta potansiyeli analizi şartlarındaki hızından yüksek olduğu yorumu yapılabilir. Şekil 6.13’de Deneyisel sonuçların Hamaker eşitliğiyle karşılaştırıldığı $\Delta m - t$ birikme grafiği verilmiştir.



Şekil 6.13: Deneyisel sonuçların Hamaker eşitliği ile karşılaştırılması.

Sarkar ve Nicholson EPD kinetiğini tartıştıkları çalışmalarında sistemden geçen akımı sabitleyerek temin ettikleri sabit elektrik alan kuvveti altında (E) birikme süresine bağlı azalan katı konsantrasyonunu Hamaker teorisine değişken atayarak elde ettikleri bağıntıda;

$$m(t) = m_0 (1 - e^{-t/t_l}) \quad (6.15)$$

$$t_l = \frac{V}{f \mu SE} \quad (6.16)$$

t_l , zaman sabitini tanımlamışlardır [43].

t_l parametresi deneyisel sonuçlarla karşılaştırıldığında deneyisel sonuçların elektriksel olarak kararlı olduğu rejimde Sarkar ve Nicholson yaklaşımından daha yüksek verim

gösterdiği görülmüştür. Çizelge 6.7’de $1/t$ sabitinin deneysel ve teorik karşılaştırılması verilmiştir.

Çizelge 6.7: $1/t$, zaman sabitinin deneysel ve teorik karşılaştırılması.

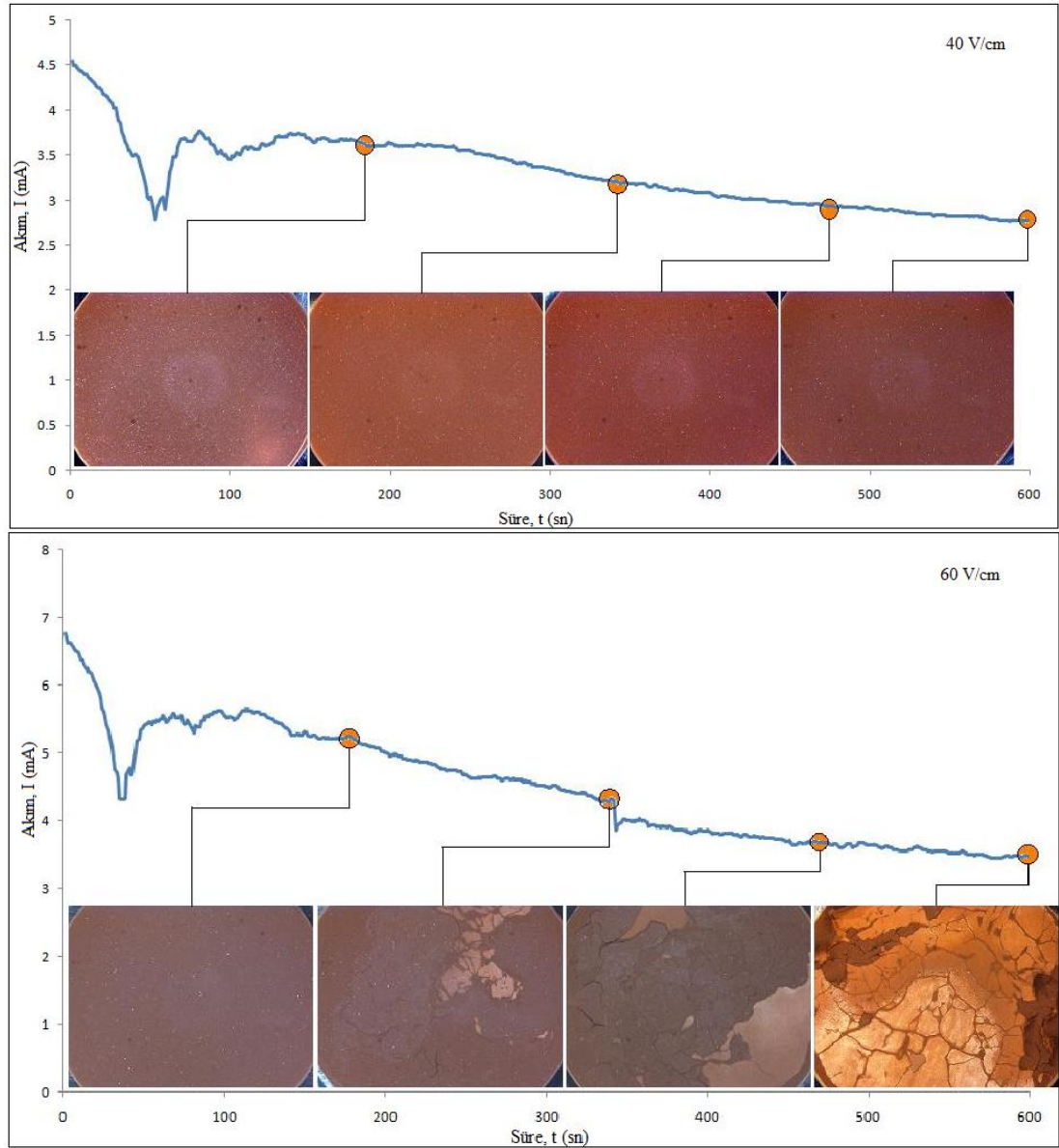
Süre (sn)	Elektrik alan Kuvveti (V/cm)	$1/t$ deneysel (1/sn)	$1/t$ teorik (1/sn)
195	20	0.00019	0.000566
195	40	0.00105	0.00113
195	50	0.00301	0.00141
330	20	0.000233	0.000566
330	40	0.00245	0.00113
330	50	0.00409	0.00141
465	20	0.00063	0.000566
465	40	0.00323	0.00113

Sarkar ve Nicholson’un EPD işlemi süresince süspansiyondaki katı konsantrasyon azalışının birikme kinetiği üzerindeki etkisini tartıştığı kinetik yaklaşımın, elektrotlararası mesafenin kısa tutulduğu biriktirme hücresi yapılarında geçerli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Geleneksel biriktirme hücrelerinde birikme kinetiğinin, elektrik alan kuvveti etkisi dışındaki partiküllerin biriktirme hacmine difüzyonuna bağımlı oluşu akım kontrollü biriktirmelerde elektrik alan kuvveti sabit tutularak katı konsantrasyonundaki azalmasına bağlı zaman sabiti ($1/t$) doğrulamasını uygulanabilir kılmaktadır. Sonuçlarını karşılaştırdığımız deneylerde birikme arayüzeyini besleyen bölgede katı konsantrasyonunda azalma olmamakla birlikte lokal olarak artış göstermektedir. Deneysel ve teorik karşılaştırmanın temel değerlendirmesi EPD hücresinin tasarımının farklılığını vurgulamaktadır.

6.2.3 Joule ısınmasının EPD kinetiği üzerindeki etkisi

Metal oksitler (MO)’in spesifik elektriksel dirençleri yarı metallere göre oldukça yüksektir ($Al_2O_3 \sim 10^{14} \Omega.cm$, am.B $\sim 1.5 \times 10^6 \Omega.cm$). EPD prosesinde biriktirme süresince gözlenen elektrik alan kuvveti düşüşünün temel kaynağı birikme tabakasının oluşturduğu elektriksel dirençtir. Literatürde EPD kinetiği çalışmalarının tamamı, EPD konvansiyonel olarak seramik malzemelerin biriktirilmesi olarak tanımlandığından, TiO_2 , Al_2O_3 gibi temel metal oksit malzemeleri üzerinde yürütülmüştür. Bor gibi yarı metal maddelerin EPD yöntemiyle biriktirilmesi üzerine kinetik çalışmalara ihtiyaç vardır. Metal oksitlerin elektroforetik yöntem ile biriktirilmesi süresince teşekkül eden birikme tabakası hızlı bir şekilde sistemin

elektrik alan kuvvetini düşürür. Birikme fazı ile elektrot yüzeyi arasında arayüzey oluşturan EDL, birikme kalınlığı arttıkça, ürettiği joule ısısının termal izolasyona uğramasına rağmen, sistemden akan akım yoğunluğunun azalması vasıtasıyla sübvansedilerek arayüzey kararlılığını korur. Yürütülen EPD deneyleri sonucunda, yarı metal Bor'un birikmesi süresince artan birikme kalınlığına bağlı gelişen termal izolasyon katmanının sistemden akan akım yoğunluğuna bağlı olarak EDL arayüzeyini dekompoze ettiği ve birikme tabakasını arayüzeyden ayırdığı gözlenmiştir. Şekil 6.14'de multimetre datalarının stereo mikrokobundan alınmış birikme görüntüleriyle eşleştirilerek elde edilen birikme morfolojisi gelişimi gösterilmektedir.



Şekil 6.14: Multimetre dataları ile eşleştirilmiş stereo mikroskop görüntüleri.

Joule ısınmasına bağlı birikme tabakasında oluşan hasarı karakterize etmek amacıyla biriktirme deneylerinden elde edilmiş son akım değerleri ile birikme kalınlıkları arasındaki ilişki irdelenmiştir. Akım yoğunluğu – birikme kalınlığı arasında joule ısınmasını ifade eden analitik termodinamik bir ilişki kurulması bu tür bir çalışma için ihtiyaçtır. Yapılan değerlendirme analitik bir ifade olmayıp deneysel verilerin empirik sonuçlarını ifade etmektedir. Termal izolasyon (R) birikme kalınlığı (δ) ve birikme yoğunluğu (d) ile doğru orantılıdır. Empirik tartışma için termal izolasyon derecesi, birikme tabakası ile biriktirme elektrodu arasındaki arayüzeyde açığa çıkan termal enerjinin şiddeti ve izolasyon derecesi büyüklüğü;

$$R \sim \delta dxJ \quad (6.17)$$

$$J \sim I^2R \quad (6.18)$$

denklikleri ile ele alınmıştır. Çizelge 6.8’de EPD deneylerinden elde edilmiş birikme yoğunluğu, birikme kalınlığı ve okunan son akım değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.8: Birikme yoğunluğuna, kalınlığına ve son okunan akım değerine bağlı Joule ısınması değerlendirmesi.

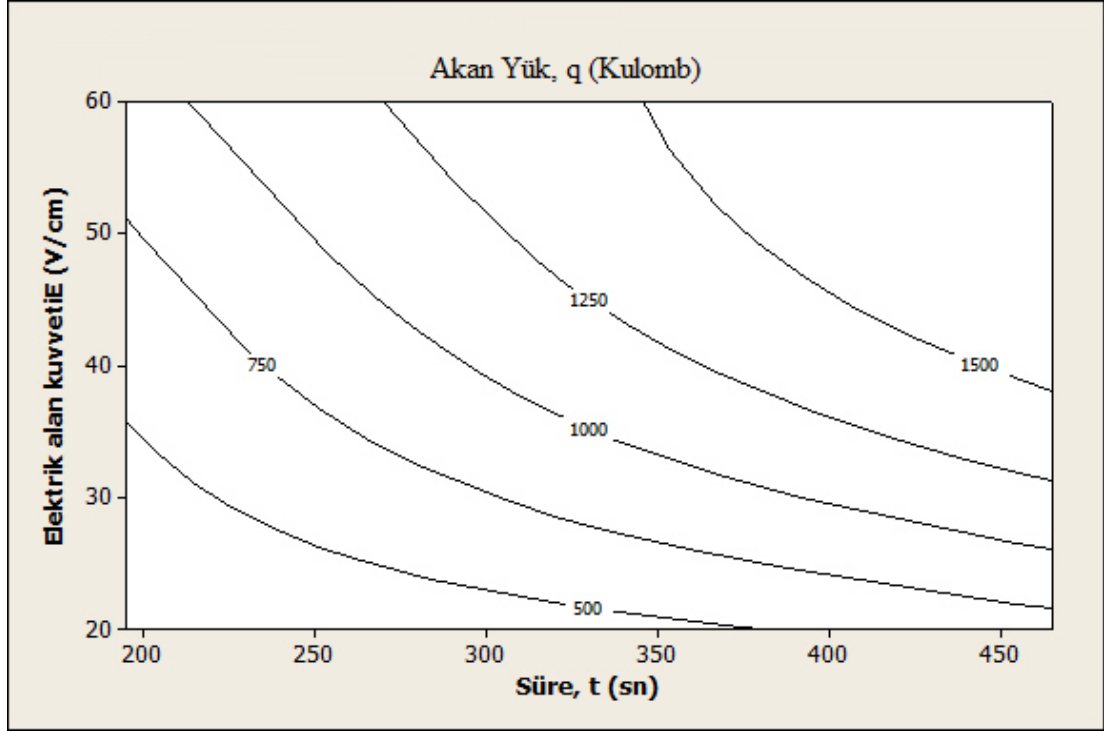
Süre (sn)	Elektrik alan Kuvveti (V/cm)	Birikme Yoğunluğu, d (g/cm ³)	Birikme kalınlığı, $\delta \times 10^{-4}$ (cm)	Son okunan akım, $I \times 10^{-3}$ (A)	Empirik Isı denkliği, $R \times 10^{-8}$
195	40	0.395	9.93	2.78	0.303
330	40	0.834	14.13	3.11	1.13
465	40	0.837	18.9	2.99	1.414
600	40	0.789	22.89	2.77	1.385
195	50	0.727	12.96	4.27	1.717
330	50	0.824	19.07	3.74	2.197
195	60	0.861	13.23	4.33	2.135
465	20	0.573	11.64	1.32	1.162

EPD deneylerinde elde edilen bozuk tabakalardan birikme ağırlığı ölçümleri sağlıklı alınamadığından bozuk tabaka oluşumu gösteren biriktirme işlemlerinin birikme ağırlıkları şarj geçiş prensibi ile istatistiki olarak hesaplanarak joule ısınması değerlendirmesine tabi tutulmuştur [40];

$$m(t) = k.q \quad (6.19)$$

eşitliği sabit süspansiyon koşullarında birikme kinetiğini ifade etmektedir. k sabit olmak üzere sistemden akan toplam yük (q) birikme miktarı ($m(t)$) ile doğru

orantılıdır. Biriktirme verileri kullanılarak Minitab v.16 istatistik programında deneysel tasarım modellenmesi ile elde edilen uygulanan elektrik alan kuvveti ve biriktirme süresine bağlı sistemden akan yüke ait kontr grafiği Şekil 6.15'te verilmiştir.



Şekil 6.15: Elektrik alan kuvveti-süre-akan yük kontr grafiği.

Şekil 6.15'te verilen kontr grafiğin istatistiksel eşitliği;

$$q = -1171.08 + (44.3853 \times E) + (3.11903 \times t) + (-0.440333 \times E^2) + (-0.00317028 \times t^2) + (0.0408602 \times E \times t) \quad (6.20)$$

şeklindedir. İstatistik değerlendirmenin veri tutarlılığı %85 seviyesindedir. Bu açıdan bakıldığında akan yük modelinin istatistik değerlendirmede sapma sonuçlar vereceği öngörülebilir. İstatistik girdisi olarak kullanılmayan EPD deneylerinin, istatistik ve ölçülmüş akan yük değerleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 6.9).

Çizelge 6.9: Farklı biriktirme şartlarında akan yük (q) istatistik ve deneysel değerleri.

Elektrik alan kuvveti, E (V/cm)	Süre, t (sn)	Akan yük, İstatistik, q (mKulomb)	Akan yük, Deneysel, q (mKulomb)
50	195	833.40	858.77
50	330	1305.58	1418.78
50	465	1662.2	1864.4

Hasarlı birikme deneylerinde ölçülemeyen birikme miktarları istatistik eşitlik ile hesaplanarak hasarsız birikmenin ölçülmüş ısı denkliği seviyeleri hasarlı birikmenin istatistik ısı denkliği ile kıyaslanmıştır. Çizelge 6.10'da ısı denkliği karşılaştırması verilmiştir.

Çizelge 6.10: Hasarsız ve hasarlı birikme tabakalarının Joule ısınması ile kıyaslanması.

Elektrik alan kuvveti, E (V/cm)	Süre, t (sn)	Empirik Isı denkliği, $R \times 10^{-8} R$	Akan yük, Deneysel, q (mKulomb)
60	195	2.14*	872.56
60	330	2.48	1400
60	465	2.26	1811.69

*Hasarsız birikme elde edilen EPD.

Seramik malzemeler dışında EPD işlemi ile biriktirilecek orta düzey iletken malzemelerin biriktirme kinetiğini sınırlayan faktörün birikme kalınlığına ve birikme yoğunluğuna bağlı ortaya çıkan ısı transfer hızındaki düşüşünün yarattığı arayüzey dekompozisyonu olduğu görülmektedir. EPD yöntemindeki kararsız kademeler giderildiği takdirde birikme kalınlığı ve birikme yoğunluğu kontrolü mümkün olacaktır. Biriktirmenin uygulanacağı alanın ihtiyaçlarına göre proses, salt elektriksel sinyaller vasıtasıyla kontrol altında tutulabilir. Deneysel çalışmalar neticesinde yarı metal malzemelerin elektroforetik biriktirilmesine yönelik aydınlatılması gereken en önemli unsurun birikme – elektrot arayüzeyindeki ısı transfer mekanizmasının modellenmesi olduğu görülmüştür.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Amorf Bor tozu Elektroforetik Biriktirme yöntemi ile AISI 420 paslanmaz çelik altlık üzerine homojen, koherent ve yoğun bir yapıda biriktirilmiştir. Süspansiyon stabilite karakterizasyonu ve birikme kinetiği üzerine yapılan çalışmaların sonuçları ile ilerki aşamalarda yürütülebilecek çalışmalara yönelik öneriler aşağıda sıralanmıştır.

7.1 Sonuçlar

- Biriktirmede kullanılan koloidal süspansiyonun optimum koşullarının oda sıcaklığında 60 ml Aseton organik sıvısı içerisinde yüzey aktifleştirici süblime edilmiş 8 mg İyot çözündürülerek partikül boyut dağılımı $\{d(0.5)\}$ 182 nm olan 12 mg amorf Bor tozu süspanse edilmesi ile elde edildiği görülmüştür. Teknik kalite aseton medyasında 0.2 g/L amorf Bor, 0.133 g/L İyot optimum süspansiyonun bağlı konsantrasyon değerleridir.
- Partikül boyut dağılım analizi sonucu EPD için kullanılan amorf Bor tozunun 0.2 μm ve 2 μm olmak üzere iki farklı düzeyde dağılım gösterdiği, ortalama partikül boyutunun 0.182 μm düzeyinde olduğu görülmüştür.
- Süspansiyonda artan İyot miktarı ile süspansiyonun elektriksel iletkenliğinde doğrusal bir artış olduğu görülmüştür.
- İyot konsantrasyonu kontrollü Zeta potansiyeli ölçümleri sonucunda optimum iyot konsantrasyonunun 0.133 g/L olduğu görülmüştür.
- Amorf Bor tozunun tam absorpsiyon özellik gösterdiği 600 nm dalga boyunda yapılan Geçirgenlik ölçümleri sonuçları istatistik olarak değerlendirilmiş, oluşturulan kontr grafik yardımı ile optimum katı konsantrasyonunun biriktirme şartlarında yaklaşık 0.2 g/L amorf Bor tozu olduğu tespit edilmiştir.
- Birikme kinetiği çalışmaları ile teorik birikme miktarı ile deneysel elde edilen birikme miktarı karşılaştırılmış, EPD için tasarlanan biriktirme hücresinin

birikme elektrodu çevresindeki lokal konsantrasyon ve birikme verimi üzerinde belirleyici faktör olduğu görülmüştür. Bu çalışmada tasarlanan hücre tipi ile elde edilen birikme miktarının en ideal koşullarda elde edilmesi beklenen teorik birikme miktarından daha verimli olduğu görülmüştür. Verim artışının birikme elektrodu çevresinde gelişen konsantrasyon artışına bağlı geliştiği sonucuna varılmıştır.

- Elde edilen birikme tabakalarının miktarı, kalınlığı, yoğunluğu ve yüzey morfolojileri analitik olarak değerlendirilmiş $0.4 - 0.85 \text{ g/cm}^3$ aralığında yoğunlukta, $10 - 23 \text{ }\mu\text{m}$ aralığında kalınlıkta ve $0.4 - 1.80 \text{ mg/cm}^2$ aralığında birikme yoğunluğunda homojen ve koherent birikme elde edilecek biriktirme şartları tespit edilmiştir. Joule ısınmasının neden olduğu arayüzey bozulmasının sistemden akan elektrik akımı ve birikme kalınlığına bağlı ortaya çıktığı, 40 V/cm başlangıç elektrik alan kuvveti altında 600 saniye biriktirme süresi boyunca arayüzey bozunumu ortaya çıkmadan $10 - 23 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlık aralığında güvenli biriktirme yapılabileceği ortaya konmuştur.
- Elektriksel Akım sinyalleri değerlendirilip birikme kinetiğinin kararsızlıkları ortaya konarak sebepleri üzerinde değerlendirme yapılmıştır. Hücrenin geometrisi gereği elektrotlararası mesafenin geleneksel tip hücrelere kıyasla uzun olması nedeniyle sisteme uygulanan voltajın yüksek olması elektrotların elektrik çift tabaka kapasitans etkisi göstermesine neden olmaktadır. Biriktirmenin ilk 50 saniyesi içerisinde, uygulanan voltajın büyüklüğüne göre kapasitans dolumunun ortaya çıkardığı faradik direncin neden olduğu elektriksel kararsızlığın biriktirme işlemi üzerinde geçici bir olumsuz etki yarattığı görülmüştür. Tespit edilen kararsızlığın geçici karakteri regresyon yöntemi ile ortaya konmuştur.
- Amorf Bor malzemesinin seramik malzemelerden farklı olarak geleneksel EPD uygulamalarına yönelik ortaya konmuş ilkelerle uyuşmayan karakteri deneysel veriler ile ortaya konmuştur. Yarı metal sınıfına giren Bor'un elektriksel direnci seramik malzemeler ile kıyaslandığında 10^7 kat daha düşüktür. Bu karakteri nedeniyle Bor'un birikme tabakasının oluşturduğu elektriksel direnç, süspansiyonun elektriksel direncinden küçük olduğundan birikme tabakasının oluşturduğu elektriksel direncin sistemden geçen akımı düşürücü etkisi görülmez. Bu yönüyle seramik malzemelerin tabakada

oluşturduğu elektriksel direnç ile ortaya çıkan voltaj düşüşü üzerine modellenmiş kinetik bağıntılar Bor sisteminde geçerli değildir. Biriktirme sırasında gözlenen voltaj düşüşü Bor sisteminde koloid konsantrasyonunun karşı elektrot çevresinde azalımından kaynaklanmaktadır.

7.2 Öneriler

Seramik dışı malzemelerin Elektroforetik Biriktirme (EPD) yöntemi ile biriktirilmesinin kinetiği üzerine yeterli çalışma mevcut değildir. Bu tez çalışmasında ortaya konmaya çalışıldığı üzere yarı metal malzemelerin koloidal sistem içerisinde elektrik alan kuvveti altında gösterdikleri davranış seramik malzemelerden oldukça farklıdır. Birikme tabakasının elektrik çevrimi içerisinde gösterdiği elektriksel direnç üzerine oluşturulmuş kinetik model seramik dışı malzemelerin birikme kinetiğinde joule ısısının yarattığı arayüzey dekompozisyonu ile sınırlanmaktadır. Mevcut kinetik modellere ilave olarak termodinamik yaklaşımlar oluşturulmalıdır.

Elektroforetik Biriktirme için dizayn edilen biriktirme hücresinin yapısının birikme mekanizması üzerindeki etkisi detaylı araştırılmalı, elektrik alan kuvvetinin etkin hacmi üzerinde tartışılmalıdır. Elektrotlararası mesafenin uzunluğuna bağlı değişen uygulama voltajının yarattığı kapasitans etkisinin yüksek voltajlar için EPD kinetiği üzerindeki etkisi araştırılmalıdır. Etkin hacmin birikme yüzeyine dik eksen boyunca uzamasına bağlı ortaya çıkan lokal konsantrasyon artışının birikme verimi ile ilişkisi ve birikme kinetiği üzerindeki etkisi analitik olarak çözümlenmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Besra, L., and Liu, M.** (2007). A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD). *Progress in Material Science*, 52, 1-61.
- [2] **Corni, I., Ryan, M. P., Boccaccini, A. R.** (2008). Electrophoretic Deposition: From Traditional Ceramics to Nanotechnology. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1353-1367.
- [3] **Van der Biest, O. O. and Vandeperre, L. J.** (1999). Electrophoretic Deposition of Materials. *Annu. Rev Mater. Sci.*, 29, 327-352.
- [4] **Abdeltawab, A. A., Shoeib, M. A., Mohamed, S. G.** (2011). Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coatings on Titanium from Dimethylformamide Suspension. *Surface&Coatings Technology*, 206, 43-50.
- [5] **Nold, A., Zeiner, J., Assion, T., Clasen, R.** (2010). Electrophoretic Deposition as Rapid Prototyping Method. *Journal of European Ceramic Society*, 30, 1163-1170
- [6] **You, Ch., Jiang, D. L., Tan, S. H.** (2004). SiC/TiC Laminated Structure Shaped by Electrophoretic Deposition. *Ceramics International*, 30, 813-815.
- [7] **Put, S., Vleugels, J., Van Der Biest, O.** (2003). Microstructural Engineering of Functionally Graded Materials by Electrophoretic Deposition. *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144, 572-577.
- [8] **Stoll, E., Mahr, P., Krüger, G., Kern, H., Thomas B.J.C., Boccaccini, A.R.** (2006) Fabrication Thechnologies for oxide-oxide ceramic matrix composites based on electrophoretic deposition. *Journal of European Ceramic Society*, 26, 1567-1576.
- [9] **Chandel, V. S., Vibhu, I.** (2009). Engineering Physics. Volume II, Global Media. IND.
- [10] **Murarka, S. P.** (2003). Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies. Elsevier.
- [11] **Masliyah, J. H., and Bhattacharjee, S.** (2006). Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena. Wiley-Interscience. Canada
- [12] **Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R. A.** (1995). Paticle Deposition and Aggregation. *Butterworth-Heinemann*, USA.
- [13] **White, E. M.** (1975). Electrical Conductivity of Low Dielectric Constant Liquids. *M.Sc. Thesis*, MIT, USA.
- [14] **Stappers, L., Zhang, L., Van der Biest, O., Fransaer, J.** (2008). The Effect of Electrolyte Conductivity on Electrophoretic Deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328, 436-446.

- [15] **Park, S.J. ve Seo, M.K.** (2011). Intermolecular Force. *Interface Science and Composites*, 18, 1-57.
- [16] **Hyam, R. S., Subhedar, K.M., Pawar, S.H.** (2008). Effect of Particle Size Distribution and Zeta Potential on the Electrophoretic Deposition on Boron Films. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 315, 61-65.
- [17] **Abdoli, H., Zarabian, M., Alizadeh, P., Sadrnezhad, S.K.** (2011). Fabrication of Aluminum Nitride Coatings by Electrophoretic Deposition: Effect of Particle Size on Deposition and Drying Behavior. *Ceramic International*, 37, 313-319.
- [18] **Duncan, S.** (1992). Introduction to Colloid and Surface Chemistry Ch:7. Elsevier Butterworth-Heinemann.
- [19] **Adamczyk, Z.** (2006). Particles at Interfaces: Interactions, Deposition, Structure. *Interface Science and Technology*, 9, Chp:2.
- [20] **Weiner, B. B., Tscharnuter, W. W., Fairhust, D.** (1993). Zeta Potential: A New Approach. *Canadian Mineral Analysts Meeting*, CANADA.
- [21] **Righetti, P. G., Stoyanov, A. V., Zhukov, M. Y.** (2001). The Proteome Revisited Theory and Practice of all Relevant Electrophoretic Steps. *Journal of Chromatography Library*, 63, 3-5.
- [22] **Ohshima, H.** (2006). Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena. *Interface Science and Technology*. 12.
- [23] **Valdez, C. A., Hermann, M., Boccacini, A. R.** (2012). Alternating Current Electrophoretic Deposition (EPD) of TiO₂ nanoparticles in Aqueous Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 375, 102-105.
- [24] **Valdez, C. A., Boccacini, A. R.** (2012). Innovations in Electrophoretic Deposition: Alternating Current and Pulsed Direct Current Methods. *Electrochimica Acta*, 65, 70-89.
- [25] **Ferrari, B., and Moreno, R.** (2010). EPD Kinetics: A Review. *Journal of The European Ceramic Society*, 30, 1069-1078.
- [26] **Yang, L., Wu, X., Weng, D.** (2006). Development of Uniform and Porous Al Coatings on FeCrAl Substrate by Electrophoretic Deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 287, 16-23.
- [27] **Radice, S., Bradbury, C. R., Michler, J., Michler, S.** (2010). Critical Particle Concentration in Electrophoretic Deposition. *Journal of European Ceramic Society*, 30, 1079-1088.
- [28] **Orlovskaya, N., and Lugovy, M.** (2009). Boron Rich Solids. *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*. USA.
- [29] **Xu, X., Qin, M. J., Konstantinov, K., Santos, D. I., Yeoh, W. K., Kim, J. H., Dou, S. X.** (2006). Effect of Boron Powder Purity on Superconductive Properties of MgB₂. *Superconductive Science Technology*, 19, 466-469.
- [30] **Ohya, K., Kawata, J., Wienhold, P., Karduck, P., Rubel, M., Seggern, J.** (1999). Boron Erosion and Carbon Deposition due to Simultaneous

Bombardment with Deuterium and Carbon Ions in Plasmas. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 153, 52-57.

- [31] **Buzhinskij, O. I., Otroshchenko V. G., Whyte, D. G., Baldwin, M., Conn, R. W., Doerner, R. P., Seraydarian, R., Luckhardt, S., Kugel, H., West, W. P.** (2003). Plasma Deposition of Boron Films with High Growth Rate and Efficiency Using Carborane. *Journal of Nuclear Materials*, 313-316, 214-218.
- [32] **Sota, H., Komatsu, N., Chikamatsu, K., Kimura, C., Aoki, H., Sugino T.** (2008). Optical and Electrical Properties of Boron Nitride Oxide Films . *Diamond and Related Materials*, 17, 826-829.
- [33] **Mirkarimi, P. B., McCarty, K. F., Medlin, D. L.** (1997). Review of Advances in Cubic Boron Nitride Film Syntesis. *Materials and Science Engineering R*, 21, 47-100.
- [34] **Yu, S., Wang, G., Yin, S., Zhang, Y., Liu, Z.** (2000). Nanostructured Films of Boron Suboxide by Pulsed Laser Deposition. *Physics Letters*, 268, 442-447.
- [35] **Sista, V., Kahvecioglu, O., Eryilmaz, O. L., Erdemir, A., Timur, S.** (2011). Electrochemical Boriding and Charazterization of AISI D2 Tool Steel. *Thin Solid Films*, 520, 1582-1588.
- [36] **Campos, I., Torres, R., Bautista, O., Ramirez, G., Zuniga, L.,** (2006). Effect of Boron Paste Thickness on the Growth Kinetics of Polyphase Boride Coatings During the Boriding Process. *Applied Surface Science*, 252, 2396-2403.
- [37] **Atar, E., Kayali, E. S., Cimenoglu, H.** (2008). Characteristics and Wear Performance of Borided Ti₆Al₄V Alloy. *Surface & Coatings Technology*, 202, 4583-4590.
- [38] **Chen, SK., Yates, K.A., Blamire, M.G., Macmanus-Driscoll, J.L.** (2005). Strong Influence of Boron Precursor Powder on the Critical Current Density of MgB₂. *Superconductive Science Technology*, 18, 1473.
- [39] **Hao, T. ve Riman, R.E.** (2006). Calculation of Interparticle Spacing in Colloidal System. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 374-377.
- [40] **Baldisserri, C., Gardini, D., Galassi, C.** (2010). An Analysis of Current Transients During Electrophoretic Deposition (EPD) from Colloidal TiO₂ Suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347, 102-111.
- [41] **Simon, P. ve Gogotsi, Y.** (2008). Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Materials*, 7, 845-854.
- [42] <http://www.hlsms.net/teacher/yhq-dc/s/ni-hiawang/www.ni-mh.cn/Ni-MH_batteries/Discharge_Characteristics.htm>, alındığı tarih: 01.12.2012
- [43] **Sarkar, P. ve Nicholson, P.S.** (1996). Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics and Application to Ceramics. *Journal of American Ceramic Society*, 79 (8), 1987-2002.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Gürol ALDIÇ
Doğum Yeri ve Tarihi: Gebze / 08.01.1983
Adres: Dikilitaş m. Karanfil s. No:1 Beşiktaş / İSTANBUL
E-Posta: gurol.aldic@gmail.com
Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2009)