

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR-NİKEL (CuNi) VE BAKIR-NİKEL-İNDİYUM (CuNiIn) ALAŞIM
NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) VE
HİDROJEN REDÜKSİYONU (HR) YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ramazan Oğuzhan APAYDIN

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR-NİKEL (CuNi) VE BAKIR-NİKEL-İNDİYUM (CuNiIn) ALAŞIM
NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) VE
HİDROJEN REDÜKSİYONU (HR) YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ramazan Oğuzhan APAYDIN
(521111007)**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 521111007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ramazan Oğuzhan APAYDIN** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BAKIR-NİKEL (CuNi) ve BAKIR-NİKEL-İNDİYUM (CuNiIn) ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) ve HİDROJEN REDÜKSİYONU (HR) YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN

İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Kürşat KAZMANLI

İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**

Savunma Tarihi : **3 Haziran 2013**

Tüm Sevdiklerime...

ÖNSÖZ

Lisans eğitimi ile başladığım üniversite yaşantımda edindiğim bilgi ve tecrübeleri bir araya getirmek ve üretileni tekrarlamak yerine yeniyi üretmek hedefiyle başladığım yüksek lisans eğitimimin sonuna gelmiş bulunmaktayım. Bugüne kadar üzerine çalışma yaptığım konuların hiç birini önemsiz olarak düşünmeden elimden gelenin en iyisini yapmaya çalıştım. Bu anlayışla başladığım eğitim sürecimde, lisans eğitimim sırasında tanıştığım ve yaklaşık 5 yıldır sürekli olarak kapısını aşındırıp her türlü problemimi kendisine anlatabildiğim, kendisinden hayat görüşü ve akademik görüş anlamında birçok şey öğrendiğim ve yüksek lisans tezim sırasında danışmanlığımı üstlenerek beni onurlandıran değerli hocam Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Karakterizasyon çalışmalarında bana her türlü desteği sağlayan Sn. Prof. Dr. Mustafa Ürgen'e, Sn. Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e, Sn. Hüseyin SEZER'e, Sn. Talat T. ALPAK'a, Met. ve Malz. Yük. Müh. Mehmet M. DOKUR'a ve Sn. Sevgin TÜRKEİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim sırasında her türlü bilgi ve fikir alışverişi yapabildiğim, bunun yanında her türlü konuda yardım alabildiğim İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü değerli öğretim üye ve görevlilerine ve idari kadrolarda çalışmalarını sürdüren çalışanlara teşekkür ederim.

Yedi yıldır sürdürmekte olduğum İTÜ eğitim hayatımda yanımda olarak her türlü paylaşıma açık olan değerli arkadaşlarım Araş. Gör. Burçak EBİN, Araş. Gör. Çiğdem TOPARLI, Met. ve Malz. Yük. Müh. Burak DERMENCİ, Met. ve Malz. Yük. Müh. Burak AŞIK, Met. Malz. Müh. İlayda KOÇ, Met. Malz. Müh. Burak KIRCI ve Malz. Müh. Deniz KILIÇ'a teşekkürlerimi sunar, hayatlarının geri kalan sürecinde başarılı ve sağlıklı bir yaşam geçirmelerini dilerim.

Son olarak, gerek maddi ve gerekse de manevi olarak hiçbir destek ve fedakarlıktan kaçınmayan, babam İsmail APAYDIN'a, annem Hülya APAYDIN'a ve değerli ağabeyim Gökhan APAYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2013

Ramazan Oğuzhan APAYDIN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	5
2.1 Nanoteknoloji	5
2.2 Nanoteknolojinin Tarihçesi	6
2.3 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları	8
2.3.1 Tekstil uygulamaları.....	8
2.3.2 Enerji uygulamaları	9
2.3.3 Elektronik uygulamaları.....	9
2.3.4 Savunma sanayi uygulamaları.....	10
2.3.5 Tıp ve sağlık uygulamaları.....	10
2.3.6 Uzay-havacılık uygulamaları	10
2.4 Nanopartiküller.....	11
2.5 Alaşım Nanopartikülleri	12
2.5.1 Bakır-nikel (CuNi) alaşım nanopartikülleri	13
2.5.1.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları	13
2.5.2 Bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım nanopartikülleri	14
2.5.2.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları	14
3. TOZ/PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ	17
3.1 Nanopartikül Üretimindeki Temel Yaklaşımlar.....	17
3.1.1 Yukarıdan aşağıya (Top-Down) yaklaşımı	17
3.1.2 Aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) yaklaşımı	17
3.2 CuNi ve CuNiIn Alaşım Partiküllerinin Üretim Yöntemleri	18
3.2.1 Gaz atomizasyon yöntemi	18
3.2.2 Sol-jel yöntemi	19
3.2.3 Elektrobiriktirme	21
3.2.4 Hidrotermal yöntem	22
3.2.5 Mekanik alaşımlama	23
3.2.6 Polyol yöntemi	24
4. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ (USP)	27
4.1 Ultrasonik Sprey Piroлиз Yönteminin Genel Prensipleri	28
4.2 Ultrasonik Atomizörün Çalışma Prensipleri	29

4.3 Damlacık Oluşum Modeli	29
4.4 Damlacık-Partikül Dönüşüm Mekanizması	32
4.5 Son Ürüne Etki Eden İşlem Parametreleri.....	33
4.5.1 Başlangıç çözeltisi.....	34
4.5.2 Sıcaklık etkisi	34
4.5.3 Taşıyıcı gaz debisi etkisi	34
4.5.4 Konsantrasyon etkisi	35
5. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	37
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat.....	45
6.2 Başlangıç Çözeltilerinin Hazırlanması	47
6.3 Deneylerin Yapılışı.....	47
6.3.1 Bakır-nikel alaşım partikülü üretimi	47
6.3.2 Bakır-nikel-indiyum alaşım partikülü üretimi.....	48
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	51
7.1 Bakır-Nikel Üretimi Deneysel Sonuçları	51
7.1.1 Parçalanma reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi	51
7.1.2 X-ışınları difraksiyonu faz analizi	52
7.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	54
7.1.4 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) sonuçları	61
7.2 Bakır-Nikel-İndiyum Üretimi Deneysel Sonuçları	66
7.2.1 Parçalanma reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi	66
7.2.2 X-ışınları difraksiyonu ile faz analizi	67
7.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri.....	71
7.2.4 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) sonuçları	74
8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	77
9. ÖNERİLER.....	79
KAYNAKÇA	81
ÖZGEÇMİŞ.....	91

KISALTMALAR

µm	: Mikrometre
AFM	: Atomik Güç Mikroskobu
Ar-Ge	: Araştırma Geliştirme
CENG	: Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
dak	: Dakika
EDS	: Enerji Saçılım Spektroskopisi
g	: Gram
M	: Molar
MHz	: Megahertz
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
PEG	: Polietilen Glikol
PVP	: Polivinil Proliden
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLS	: Sodyum Dodesil Sülfat
STM	: Taramalı Tünel Mikroskobu
USP	: Ultrasonik Sprey Proliz
USP-HR	: Ultrasonik Sprey Proliz ve Hidrojen Redüksiyonu
XRD	: X-Işınları Difraktometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Nanobilim ve Nanoteknolojinin tarihsel gelişiminde bazı önemli olaylar.....	7
Çizelge 6.1 : CuNi üretimi için çalışma koşulları.	47
Çizelge 6.2 : CuNiIn üretim parametreleri.	48
Çizelge 7.1 : EDS analizi sonuçları – 1.....	63
Çizelge 7.2 : EDS analizi sonuçları – 2.....	63
Çizelge 7.3 : EDS analizi sonuçları – 3.....	66
Çizelge 7.4 : EDS analizi sonuçları – 4.....	74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Farklı yapıların boyutlarının gösterimi.	6
Şekil 2.2 : Tümörlere ilaç taşınımı ve moleküler görüntüleme.	11
Şekil 2.3 : Kuantum hesaplama çipi.	12
Şekil 3.1 : İnert Gaz Atomizasyon Sistemi Şematik Gösterimi.....	19
Şekil 3.2 : Sol-Jel Tekniği Temel Adımları.....	20
Şekil 3.3 : Metallerin elektrobiriktirme ile üretilebilmesi için kullanılan basit elektrolitik hücre.	21
Şekil 3.4 : Hidrotermal üretim yönteminin şematik gösterimi.	23
Şekil 3.5 : Attritör tipi öğütücü şematik gösterimi.	24
Şekil 3.6 : FePt alaşımasının polyol yöntemi ile üretim işlemi	25
Şekil 4.1 : Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi şematik gösterim.....	28
Şekil 4.2 : Ultrasonik atomizörde aerosol oluşum mekanizması.....	29
Şekil 4.3 : Ultrasonik Sprey Piroliz yönteminde damlacık ve partikül boyutu ilişkisi.	30
Şekil 4.4 : Damlacık oluşum modeli.....	31
Şekil 4.5 : Ortalama damlacık çapının çalışma frekansı ile değişimi.....	32
Şekil 4.6 : Damlacık-Partikül Dönüşüm Mekanizması.	33
Şekil 4.7 : USP yöntemi ile elde edilebilecek farklı morfolojilerdeki ürünler.	33
Şekil 5.1 : CuNiIn alaşımına ait SEM görüntüsü.	38
Şekil 5.2 : CuNi alaşımlarına ait SEM görüntüsü (Kullanılan koruyucu madde: 1) PEG 2) Glutin 3) PVP ve 4) SLS).	39
Şekil 5.3 : Başlangıç malzemesi ve nanopartikül kompozisyonu.	40
Şekil 5.4 : NiCu alaşım partiküllerine ait FESEM görüntüsü.	40
Şekil 5.5 : Mekanik öğütme yöntemi ile üretilmiş CuNi alaşımlarına ait XRD grafiği.	41
Şekil 5.6 : CuNi nanoyapılı partiküllere ait SEM görüntüsü.....	42
Şekil 6.1 : Ultrasonik Sprey Piroliz Tekniği Görünümü.	46
Şekil 7.1 : Başlangıç tuzlarının a) Entalpi ve b) Serbest Enerji değişimleri.	52
Şekil 7.2 : 0,3 M başlangıç çözeltisinden 800 °C sıcaklıkta üretilmiş partiküllere (CuNi) ait XRD grafiği.	53
Şekil 7.3 : Farklı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde üretilen partiküllere (CuNi) ait XRD grafikleri a) 0,1M, b) 0,3 M ve c) 0,5 M.	54
Şekil 7.4 : 0,1 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.....	55
Şekil 7.5 : 0,1 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.....	56
Şekil 7.6 : 0,1 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.....	56

Şekil 7.7 : 0,3 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	57
Şekil 7.8 : 0,3 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	58
Şekil 7.9 : 0,3 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	58
Şekil 7.10 : 0,5 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	59
Şekil 7.11 : 0,5 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	60
Şekil 7.12 : 0,5 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	60
Şekil 7.13 : 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.	62
Şekil 7.14 : 0,3 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.	64
Şekil 7.15 : 0,5 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.	65
Şekil 7.16 : Başlangıç tuzlarının a) Entalpi ve b) Serbest Enerji değişimleri.	67
Şekil 7.17 : 0,1 M başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilmiş partiküllere (CuNiIn) ait XRD grafikleri.	68
Şekil 7.18 : 0,3 M başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilmiş partiküllere (CuNiIn) ait XRD grafikleri.	70
Şekil 7.19 : 0,1 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNiIn partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	72
Şekil 7.20 : 0,1 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNiIn partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	73
Şekil 7.21 : 0,1 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNiIn partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.	73
Şekil 7.22 : 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.	75

SEMBOL LİSTESİ

d	: Ortalama Damlacık Çapı
ρ	: Çözelti Yoğunluğu
γ	: Yüzey Gerilimi
f	: Ultrasonik Dalga Frekansı
d_p	: Partikül Çapı
ρ_p	: Üretilen Malzemenin Yoğunluğu
M_p	: Üretilen Malzemenin Molekül Ağırlığını
c_{pr}	: Çözelti Konsantrasyonunu
M_{pr}	: Çözeltinin Molekül Ağırlığı
ΔG	: Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	: Entalpi

BAKIR-NİKEL (CuNi) VE BAKIR-NİKEL-İNDİYUM (CuNiIn) ALAŞIM NANOPARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ (USP) VE HİDROJEN REDÜKSİYONU (HR) YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ

ÖZET

Son yüzyılın ikinci yarısında ortaya çıkan ve günümüzde çok ciddi yatırımlar ve çalışmalarla sürdürülmekte olan “Nanoteknoloji” çalışmaları, malzemelerin boyutlarının küçüldükçe özelliklerinin ne kadar değişebileceğini göstermiş ve gelecek vaad eden en önemli teknolojiler arasındaki yerini almıştır. Gelişmiş ve güvenilir teknolojik araçlar sayesinde yapılan karakterizasyon ve üretim çalışmaları ile desteklenen nanoteknoloji çalışmaları sayesinde birçok yeni malzemenin üretilmesi ve mevcut malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi mümkün duruma gelmiştir. Bu çerçevede üretilmiş olan nano boyuta sahip malzemeler göstermiş oldukları üstün elektronik, manyetik, optik, korozyon, mekanik vb. özellikler ile tekstilden otomotive, tıbbi savunma sanayine, elektronik endüstrisinden kimya uygulamalarına kadar çok geniş alanlarda kullanıma sahip durumdadır.

Nano boyuta sahip malzemelerin üretilmesi konusunda birçok çalışma yapılmış olup, bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu malzemelerin üretilmesi konusunda kullanılan yöntemler temel olarak iki yaklaşıma göre geliştirilmiş olup bu yaklaşımlar “Yukarıdan Aşağıya (TOP-DOWN)” ve “Aşağıdan Yukarıya (BOTTOM-UP)” olarak bilinmektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımı atom veya moleküllerden nano boyutta yapılara ulaşmayı esas alır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ise malzemelerin boyutunun nano boyuta indirgenmesine dayanır. Yüksek enerjili öğütme, elektrobiriktirme, litografi başlıca yukarıdan aşağıya yaklaşım örnekleridir. Sol-jel, kimyasal buhar yoğunlaştırma, asal gaz yoğunlaştırma ve alev/ultrasonik sprey piroliz yöntemleri de aşağıdan yukarıya yaklaşımında öne çıkan yöntemlerdir.

Aşağıdan yukarı yaklaşımını esas alan bir yöntem olarak Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu (USP-HR) yöntemi, endüstriyel uygulaması bulunan, ekonomik bir yöntemdir. Temel olarak 4 adımdan oluşur. Bu adımlar, aerosol oluşumu, boyut çekilmesi, kimyasal reaksiyon ve katı partikül oluşumu/toplanmasıdır. Bu adımlar arasında en önemli adım aerosol oluşumudur. Çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal kompozisyon, şekil ve boyutta partiküllerin üretilmesine izin veren USP-HR yöntemi, aynı zamanda metalik malzemelerden kompozitlere, oksitli malzemelerden seramiklere kadar her türlü malzemenin üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir.

CuNi ve CuNiIn alaşımları özellikle uzay-havacılık sektörlerinde uygulama alanlarına sahip olması nedeniyle önemli bir araştırma konusu durumundadır. Kullanıldığı bu alanlarda ana gövdenin korunması gibi önemli bir görev üstlenen bu alaşım partikülleri/tozları, bunun yanında yakıt pilleri, sensör uygulamaları, manyetik malzemelerin üretilmesi, çeşitli organik bileşiklerin parçalanması, bölgesel ve

hipotermik kanser tedavisi, pompa, valf, ısı dönüştürücüleri gibi parçalarda da kullanım bulmaktadır.

Bu tez çalışmasında, bakır-nikel (CuNi) ve bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım partiküllerinin USP-HR yöntemi ile nano boyutta yüksek safiyetteki bakır, nikel ve indiyum tuzlarından hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki başlangıç çözeltilerinden üretilmesi hedeflenmiştir. Bununla birlikte başlangıç çözeltisi konsantrasyonu ile sıcaklık değişiminin partikül boyut ve morfolojisi üzerine etkilerinin incelenmesi çalışmanın diğer amaçlarındandır.

Bakır-Nikel alaşımlarının üretilmesi amacıyla bakır ve nikel nitrat tuzlarından 0,1; 0,3 ve 0,5 M başlangıç konsantrasyonlarına sahip başlangıç çözeltileri kullanılırken, Bakır-Nikel-İndiyum alaşımlarının üretilmesi amacıyla da 0,1 M ve 0,3 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Termodinamik incelemeler sonucunda deney sıcaklıkları 700; 800 ve 900 °C olarak belirlenmiştir. Diğer deney parametreleri ise 1,7 MHz ultrasonik frekans ve 0,5 L/dak sabit gaz (H₂) akışı şeklindedir.

Yapılan deneyler sonrasında elde edilen partiküllerin faz analizleri X-Işınları Difraktometresi, boyut ve morfoloji analizleri ise Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca kompozisyonun belirlenebilmesi amacıyla Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır.

CuNi alaşım partiküllerine ait X-ışınları analizleri sonuçları incelendiğinde, partiküllerin kübik kristal yapısına sahip olduğu ve artan sıcaklık ile birlikte alaşım partikül yapısında herhangi bir faz dönüşümü olmadığı gözlemlenmiştir.. CuNiIn alaşım partiküllerine ait X-ışınları analizleri sonucunda ise yapıda kübik ve hegzagonal kristal yapısına sahip iki faz gözlemlenmiştir. Yapılan SEM incelemelerinde, USP-HR tekniği ile üretilen CuNi ve CuNiIn alaşım partiküllerinin boyutlarının 75 ile 700 nm arasında değişim gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca yüksek büyütmelelerdeki görüntülere bakıldığında, elde edilen partiküllerin daha küçük boyuttaki birincil partiküllerin aglomerasyonu sonucu olduğu saptanmıştır. EDS analizleri sonucunda ise, üretilen CuNi ve CuNiIn alaşım partiküllerinin kimyasal bileşiminin, başlangıç çözeltisi hazırlanırken kullanılan stokiyometrik oranlarla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

PRODUCTION OF COPPER-NICKEL (CuNi) AND COPPER-NICKEL-INDIUM (CuNiIn) ALLOY NANOPARTICLES BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS (USP) AND HYDROGEN REDUCTION (HR) METHOD

SUMMARY

“Nanotechnology” literally means any technology done on a nanoscale which has applications in the real world. Nanotechnology encompasses the production and application of physical, chemical, biological and other systems at scales ranging from individual atoms or molecules to submicron sizes, as well as the integration of the resulting nanostructures into larger systems. The concept of “Nanotechnology” came up in the middle of 21st century, spreaded its importance rapidly and became the most promising technology nowadays after understanding how nanotechnology can change whole properties of materials. From the most general perspective, nanotechnology can simply be described as an interdisciplinary science field that involves the characterization, fabrication and/or manipulation of structures, devices or materials that have at least one dimension that is approximately 1–100 nm in length. When a little mosquito scales only a few millimeters, it is easier to understand how small scale nanometer is so. Achieving this kind of small dimension makes materials unique, therefore the term of “nano” achieves a big interest and initiates numerous advancements. All advancements regarding nanotechnology now help people to make life more efficient and easier. All these advances are result of discoveries in production and identification techniques. Fabrication and characterization applications which have extremely rising dependability and efficiency through developing technology initiated not only numerous materials to be discovered and came up with new properties out of ordinary, but also field of studies to be explored.

Science and technology research in nanotechnology promises breakthroughs in different research areas such as materials and manufacturing, nanoelectronics, mechanics, medicine, healthcare, energy, nano-biotechnology, information technology, national security and etc. It is a wide opinion that nanotechnology will be the next industrial revolution. It's assumed that the nanotechnology market will grow up to trillions of dollars in the world within a few years. The biggest part of this market is directly related to materials science with one out of three portion. Nanotechnology in Turkey is relatively new and open for improvements. A few theoretical studies and personal initiatives were the starting point in the near past. Nowadays, with the help of European Union 6th Framework Program and Turkish Government, more researchers focus on the Nanotechnology and growing number of experimental setup can be seen in both universities and research centers. The first research center built in Turkey is UNAM (National Nanotechnology Research Center) with collaboration of government (DPT) and Bilkent University. High-tech

ceramics and polymers, thin film, semiconductors and nanocomposites are extensively studied research fields in Turkey.

Within nanotechnology researches, nano structured and nano materials or particles attract a great deal of attention. Because of their dimensions, nanostructured materials obey quantum mechanics, quantum laws and theories instead of their macro-sized equivalents which must obey classical physics theories. Nanostructured materials can gain extra-ordinary, unique properties as it has size-dependent quantum effects.

The production of nanostructured materials is the most important part of nanotechnology market in the world. In the light of the general knowledge that nanotechnology products are made of nanomaterials, synthesis/production and understanding the properties/characterization of nanomaterials are promising areas in this field. There are two main approaches to categorize the general production methods of nano sized materials. These are the “Top-Down” and “Bottom-Up” approaches. The Top-Down approach is based on downsizing which means sizing materials down to the nano-sized structures starting from the macro-sized, bulk raws. On the other hand the “Bottom-Up” approach is based on depositing atoms or molecules to the nano-sized structures. High energy ball milling, electrodeposition, lithography are important examples of top-down approach. Sol-gel, chemical vapour condensation (CVC), inert gas condensation (IGC), and aerosol based methods such as flame spray pyrolysis (FSP) and ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR) are widely-used methods in bottom-up approach.

The ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction method, which is an important bottom-up approach example, is very important due to its advantages. This method also have industrial applications in nanomaterials production. Amongst other methods USP-HR is a single step production method with four main steps. These steps are called as i) aerosol formation, ii) dimension shrinkage, iii) chemical reaction and iv) solid particle collection. The key step is aerosol formation. It allows producing different kinds of nanomaterials such as metallic, intermetallic, ceramic, composite nanomaterials. The products of USP method show high purity, spherical and non-agglomerated morphology, homogeneous composition and narrow size distribution. Nanoscale coating is also possible by this method.

Alloy nanoparticles are drawing great attention in materials science and nanotechnology research areas due to their potential applications such as catalysts, optoelectronic devices, corrosion resistant systems, wear/fretting resistance development and magnetic materials. The unique properties of alloy nanoparticles can be altered with changing alloy composition and changing the alloy elements. In this context researchers point out CuNi and CuNiIn alloy nanoparticles which have many different properties and applications.

Copper-Nickel alloy nanoparticles are generally applied to turbine engine blade roots and disc slots to improve fretting and galling wear resistance. In addition, they have applications in expansion joints or compressor air seals. Additionally these alloy nanoparticles can be used as catalyst for solid oxide fuel cells, sensor applications and they are used in magnetic material production. Depending on recent researches, alloy nanoparticles have can be used as catalyst for NO_x reduction, hydrocarbon decomposition, methane and methanol degradation, hydrogenation of

CO₂ and unsaturated aldehydes due to their improved activity, stability and selectivity. Besides, CuNi alloy nanoparticles promising future on medical applications. In this regard, the interest on hypothermic and local treatment of cancer disease is growing. Other than these, CuNi alloy nanoparticles find applications in ship industry, pipes, seawater related systems, chemical process equipments, heat exchangers, pumps and valves with their high corrosion resistance, excellent electrical and thermal conductivity. At the same time these materials are additives for metal-ceramic composites which are used in aerospace industry.

It is mentioned before that the alloy nanoparticles find applications as catalysts, optoelectronic devices, corrosion resistant systems, wear/fretting resistance development and magnetic materials. Besides CuNi nanoparticles, the CuNiIn nanoparticles are also very important for their high performance and unique properties. Within this context, CuNiIn alloy nanoparticles find applications to improve the fretting wear resistance of Ti6Al4V alloys. Additionally they are used in other aerospace application areas due to their lower porosity and oxide content and also high galling resistance.

In this thesis study, it is aimed to produce CuNi and CuNiIn nanostructured alloy particles with Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction Method (USP-HR) from their high purity salts. Besides, investigating the effects of the precursor solution concentration and temperature parameters on particle morphology and sizes are other goals of this study.

In this study, one of the widely used alloy nanoparticles CuNi and CuNiIn were produced using their high purity salts. Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction Method (USP-HR) method was used to produce CuNi and CuNiIn alloy particles. The study performed as a two-stage study; in the first stage copper-nickel alloy nanoparticles and in the second stage copper-nickel-indium alloy nanoparticles produced.

Firstly, copper and nickel nitrate high purity salts dissolved in distilled water. Proper amount of metal salts and distilled water used to obtain 0.1; 0.3 and 0.5 M solution concentrations. Then, depending on the thermodynamic investigations with HSC Chemistry 5.11 software, 700, 800 and 900 °C defined as process temperatures. In addition to all these, the experiments performed using an ultrasonic atomizer endowed with 1.7 MHz ultrasound frequency and 0.5 L/min carrier and reducing gas (H₂) rates.

Secondly, proper amount of copper nitrate, nickel nitrate and indium sulphate high purity salts dissolved in distilled water to obtain a solution with 0.1 M concentration and copper nitrate, nickel nitrate and indium nitrate salts dissolved in distilled water to obtain a solution with 0.3 M concentration. Then in analogy to CuNi production, the process temperatures defined as 700, 800 and 900 °C with the same software. Additionally, 1.7 MHz ultrasonic frequency and 0.5 L/min carrier/reducing gas rates used to perform the experiments.

After the experiments, the phase analysis of the particles was performed with X-Ray Diffraction (XRD) studies. Scanning Electron Microscope (SEM) investigation gave detailed information about particle size and morphology. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) was performed to determine the chemical composition of the particles.

X-Ray analysis showed that, CuNi alloy particles have cubic crystal structure and they didn't show phase transformation due to temperature increase. However, CuNiIn alloy particles showed two phases that have cubic and hexagonal crystal structure. The particles sizes calculated from SEM images are in the range of 75-700 nm for CuNi and CuNiIn alloy particles. Also, the characteristic morphology for the particles produced via USP-HR method was the presence of both primary and secondary particles as proven by SEM. Additionally, SEM images showed the morphology of the particles were spherical. EDS analysis showed that, chemical content of the particles are in harmony with the precursor solutions.

1. GİRİŞ

21. yüzyılın ikinci yarısında ismini duymaya başladığımız nanoteknoloji terimi, yıllar önce hayal dahi edemeyeceğimiz birçok gelişmenin kapılarını açmıştır. Nanobilim ve nanoteknoloji temel olarak nano yapıları malzemelerin sentezlenmesi, üretilmesi, karakterizasyonu, keşfedilmesi ve bu malzemelerin uygulamalarına yönelik araştırmaları konu almaktadır. Bu araştırmalar sayesinde sergiledikleri eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikler tespit edilen nano malzemeler ile daha dayanıklı, daha hafif ve daha ekonomik yeni, üstün özellikli ürünlerin üretilmesi mümkün hale gelmiştir. Nitekim günümüze geldiğimizde her alanda karşımıza çıkması da nanoteknoloji çalışmalarının ne kadar büyük önem kazandığının en büyük kanıtıdır [1-3].

Alaşım nanopartikülleri sergiledikleri üstün özellikler sayesinde fizik, kimya ve malzeme bilimi başta olmak üzere birçok bilim dalı ve teknolojik uygulamada kullanım bulmaktadır [4-6]. Optoelektronik başta olmak üzere, manyetik, elektronik, katalizör uygulamaları, yakıt hücreleri, tıp uygulamaları, organik bileşiklerin redüksiyonu, korozyon dayanımı geliştirme, aşınma dayanımı geliştirme, optik özelliklerin geliştirilmesi, termal uygulamalar, yüksek frekans uygulamaları ve bunlar gibi teknolojik öneme sahip birçok potansiyel uygulama alanında alaşım partikülleri kullanılmaktadır [7-14].

Bakır-Nikel (CuNi) ve Bakır-Nikel-İndiyum (CuNiIn) alaşım partikülleri özellikle havacılık-uzay sektöründe kullanılmaktadır. Günümüzde endüstriyel anlamda sadece gaz atomizasyon yöntemi ile üretilen bu malzemeler nano boyutta kanser tedavisinde daha etkin olma, manyetik özelliklerinde gelişme, katalitik özelliklerin gelişmesi, mekanik özelliklerinin gelişmesi gibi çeşitli avantajlar sağlamaktadır [15-17]. Bu avantajları sayesinde CuNi ve CuNiIn alaşım partikülleri birçok uygulama alanına sahip olmaktadır. Uzay havacılık sektöründe türbin motoru kanat köklerinde veya disk deilıklarında aşınma engelleyici olarak kullanıma sahip olan bu partiküllerin ayrıca kompresör hava contalarında ve genişleme bağlantılarında [18], yakıt pillerinde katalizör olarak, sensör uygulamalarında ve manyetik özelliklerinden dolayı manyetik malzeme üretiminde, geliştirilmiş aktivite, seçicilik ve kararlılık

özelliklerinden dolayı metan ayrıştırma ve metanol oksidasyonu gibi hidrokarbon parçalanma reaksiyonlarında, doymamış aldehytlerin ve karbondioksit (CO_2) hidrojenasyonlarında ve azot oksitlerin (NO_x) redüksiyonu gibi farklı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımları önem kazanmıştır [16,19-22]. Nanoteknolojinin medikal uygulamalara en önemli yansıması olarak karşımıza çıkan tedavi sürecinde CuNi alaşım nanopartiküllerinin kullanımı gelecek vaat etmektedir. Manyetik özelliklerinden dolayı CuNi partiküllerinin kanserin bölgesel ve hipotermik tedavisinde kullanımı yoğun olarak çalışılmaktadır [17,23]. Bu çerçevede günümüze kadar ki süreçte üretimi konusunda çalışmaların yapıldığı CuNi ve CuNiIn alaşım partiküllerinin hidrotermal yöntem [4,16], mekanik öğütme [17], gaz atomizasyon [18], polimerik destekli yöntem [19], ıslak aşılama [20], mikroemülsiyon yöntemi [22], polyol redüksiyon ve fiziksel ergitme yöntemi [23], ark plazma buharlaştırma [24], kimyasal sentezleme [25], elektrobiriktirme [26], kimyasal redüksiyon yöntemi [27], ultrasonik buhar yanma ve ultrasonik piroliz yöntemi [28] gibi birçok yöntemle üretildiği görülmektedir.

Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) yöntemi, mikron altı ve nano boyutta, yüksek yüzey alanına sahip, küresel morfolojide ve geniş kompozisyon aralığında, aglomere olmamış partiküllerin ekonomik, basit, tek aşamalı üretimine imkân veren çok önemli bir yöntemdir [29-32]. Bu yöntem çözeltiden aerosol termolizi grubuna bağlı bir yöntem olup, temelde çözeltiden atomizasyon ile aerosol oluşumu (aerosol çapı 1-100 μm) ve ardından bu aerosollerin fırın ortamına taşınmasını içermektedir [33]. Metal tuzlarının çözeltiye alınmasının ardından sabit frekansa sahip bir ultrasonik atomizör yardımıyla oluşturulan aerosol, taşıyıcı gaz kullanılarak fırın ortamına taşınmakta ve burada termal parçalanma/redüksiyon ile nihai ürüne dönüşmektedir. Oluşan nanopartiküllerin özellikleri sıcaklık, çözelti konsantrasyonu, kullanılan atomizörün frekansı ve taşıyıcı gaz debisine bağlı olarak değişmektedir [33-36]. Nihai ürün özelliklerinin kolay şekilde kontrol edilebilmesini sağlayan bu yöntem CuNi ve CuNiIn alaşım nanopartiküllerinin üretimi için de uygun ve alternatif bir yöntem olma özelliği taşımaktadır.

Bu tez çalışmasının amacı; Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu (USP-HR) yöntemini kullanarak, havacılık ve uzay sektöründe kullanılmakta olan bakır-nikel (CuNi) ve bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım partiküllerini mikron altı ve nano boyutlarda üretmek, üretim parametrelerini optimize etmektir. Bu alaşım

partikülleri, 1,7 MHz frekans, 0,5 L/dak sabit taşıyıcı gaz debisi (H₂) ile farklı konsantrasyona sahip başlangıç çözeltilerinden, farklı sıcaklıklarda H₂ redüksiyonu ile üretilmiş ve çalışma parametrelerinin alaşım partikülleri üzerine etkileri incelenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Nanoteknoloji

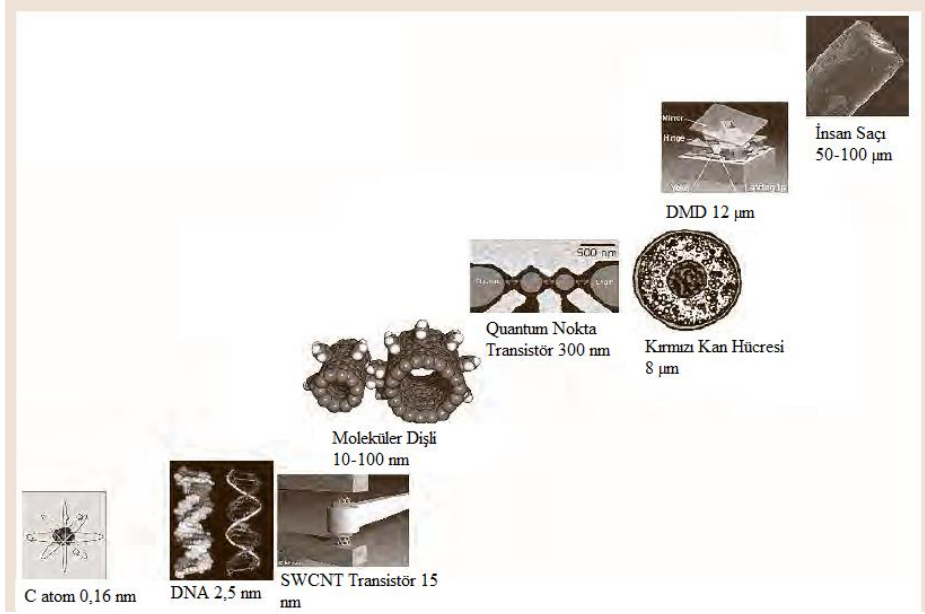
“Nano” kelimesi Yunanca’da cüce anlamına gelmekte olup, sözcük olarak bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometre ise metrenin milyarda birine eşittir. Nano boyutun, insan saç teli çapının 100000 nm olduğu düşünülürse, ne kadar küçük bir ölçek olduğu kolayca anlaşılabilir. Başka bir deyişle bir nanometre içine yanyana 2-3 atom dizilebilir, yaklaşık 100-1000 atom bir araya gelerek nanoölçeklerde bir nesneyi oluşturabilir [37].

Nanoteknoloji/nanobilim atomlar, moleküller ve nanoboyuta sahip malzemeler ile ilgili çalışmaları kapsamaktadır. Başka bir tanıma göre nanoteknoloji 1-100 nm arasında en az bir boyuta sahip malzemeler veya yapılar ile ilgilenen bilim dalıdır. Her durumda boyutlar çok kritik öneme sahiptir. Fiziksel, teknik ve kimyasal beklentiler nanomalzemelerin üretilmesi ve kullanılmasında etkin rol oynamaktadır. Fiziksel anlamda kuantum davranışı sergileyerek klasik fizikle çatışma halinde olan nano malzemeler, kimyasal anlamda da klasik kimya ile çatışmaktadır. Öyle ki küçük parçalar hatta birincil partiküller kimyasal ve fiziksel uygulamalarda belirleyici rol oynayabilmektedir [2,38-40].

Nanoteknoloji terimi birçok farklı şekilde ifade edilebilmekte olup, açıklanabilmesi için birçok farklı tanım getirilmiştir. Bu tanımlar arasında Kraliyet Derneği ve Mühendislik Kraliyet Akademisi’nin tanımı araştırmacıların düşüncelerini tam olarak karşılamaktadır. Bu tanıma göre nanobilim: malzemelerin atomik, moleküler ve makromoleküler skalada işlenmesi ve değişen özelliklerinin incelenmesidir. Nanoteknoloji ise: yapıların, cihazların ve sistemlerin nanometre skalasında boyutlarının ve şekillerinin kontrol edilmesi ve bunların tasarım, karakterizasyon, üretim ve uygulamalarının geliştirilmesi ile ilgilenen bilim dalıdır [2].

Nano boyutu daha yakından kavrayabilmek amacıyla günlük hayatta sürekli olarak karşılaştığımız nesneler ile karşılaştırma yapıldığında, örneğin insan saç kesit alanı dairesel şekilde olup yaklaşık 100 μm boyutundadır. Başka bir örnek ise eğitim hayatımız boyunca sürekli olarak karşımıza çıkan ve kalıtsal aktarımı sağlayan

DNA molekülleridir. Gözle göremediğimiz DNA moleküllerinin boyutu yaklaşık 2,5 nm'dir [38,41]. Bunlar dışında çıplak gözle göremediğimiz birçok farklı yapının var olduğu dünyamızda, Şekil 2.1'deki skala incelendiğinde nano boyut daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 2.1 : Farklı yapıların boyutlarının gösterimi [41].

Boyutları 100 nm'nin altında olan tozlar genel olarak nano tozlar olarak adlandırılmaktadır. Küçük boyutları sayesinde gösterdikleri üstün özellikler nedeniyle nano malzemeler birçok bilim adamının ilgisini çekmekte olup araştırmacılar tarafından disiplinler arası çalışmalar yapılarak bu özellikleri anlaşılmasına çalışılmaktadır. Ayrıca elde edilen üstün özellikler insanlığın ihtiyaçları doğrultusunda kullanılmaya çalışılmaktadır [42].

2.2 Nanoteknolojinin Tarihçesi

Son yirmi yılda çok büyük yatırımların yapıldığı, bilimsel ve teknolojik çalışmaların yoğunlaştığı nanoteknoloji konusu aslında çok öncesinden bilinmektedir. Tarihi tam olarak bilinmemekle birlikte, ilk nanoteknolojist olarak bilinen insanlar ortaçağ camcılarıdır denebilir. Özellikle ortaçağ kiliselerinde yer alan renkli mozaik camlar nano boyutta üretimin güzel bir örneğidir. Aynı durum antik camlarda da görülmektedir [38].

Nanoteknolojinin modern adımları ise Prof. Dr. Richard Feynman'ın 1959 yılında Amerikan Fizik Topluluğu'nda yaptığı konuşmaya dayanmaktadır. Burada yaptığı

“En altta çok fazla yer var (There is Plenty of Room at the Bottom)” başlıklı konuşmasında, damar içerisine çok küçük boyutta operatör koyarak bölgesel iyileştirmenin mümkün olduğunu belirtmiştir. Ayrıca *“aşağılara indikçe ve bir atomun etrafında vakit geçirdikçe farklı yasalarla çalışıyoruz ve farklı şeyler yapmayı bekleyebiliriz”* diyerek nano boyutta sistem tasarımı ve üretiminin önünü açmıştır. Bu konuşmanın dünyada büyük yankı uyandırması ile hızlı bir şekilde gelişme gösteren nano teknoloji çalışmaları ile nihayet 1974 yılında Japon bilim adamı Taniguchi, ilk defa *“nanoteknoloji”* terimini kullanarak literatüre nanoteknoloji teriminin girmesine yol açmıştır. Devam eden süreçte çeşitli çalışmalar ile birlikte geliştirilen malzemeler ve özellikler karakterizasyon yöntemleri ile nano boyut ve nanoteknoloji insan hayatındaki önemli yerini almıştır. Özellikle Taramalı Tünel Mikroskobu (STM) ve Atomik Güç Mikroskobu (AFM)’nun icadı sonrasında nanoboyutta karakterizasyon işlemleri yapılabildiğinden, bu alandaki çalışmalar ciddi anlamda ivme kazanmıştır. 1990 yılında İngiliz Fizik Enstitüsü tarafından çıkarılmaya başlanan *“Nanotechnology”* dergisi ile bu alanda yapılan çalışmaların yayınlanması için ilk somut adım atılmıştır [1,38-42]. Nanoteknolojinin tarihsel gelişim süreci Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Nanobilim ve Nanoteknolojinin tarihsel gelişiminde bazı önemli olaylar [38].

M. Ö. 5.yy	Demokritos ve Lökippus, maddenin hareket halinde küçük, bölünemez parçalardan meydana geldiğini gösterdi
1803	İngiliz kimyacı ve fizikçi John Dalton ilk atom teorisini ortaya attı.
1897	Fizikçi J. J. Thomson, katot ışınlarının atomlardan daha küçük partikül akımları olduğunu belirledi.
1911	E. Rutherford, atomun merkezinde çekirdeğin bulunduğunu ve elektronların çekirdek etrafında döndüğünü belirledi.
1914	N. Bohr, elektronların çekirdek etrafında belirli enerji seviyelerinde döndüğünü belirttiği atom teorisini ortaya attı.
1959	Feynman, atomistik hassaslıkta moleküler makineleri tanıttı
1974	Taniguchi, ilk defa nano-teknoloji terimini kullandı
1977	Drexler, MIT’ye moleküler nanoteknoloji konseptini getirdi
1981	G. Binnig ve H. Rohrer tarafından Taramalı Tünelleme Mikroskobu IBM Zürih Laboratuvarlarında icat edildi.
1985	R. Curl, H. Kroto, R. Smalley tarafından fulleren keşfedildi.
1986	Binnig, Quate ve Gerber tarafından Atomik Kuvvet Mikroskobu icat edildi.
1990	İlk nanoteknoloji dergisi yayınlanmaya başladı
1991	Iijama tarafından karbon nanotüpler bulundu.
1997	İlk nanoteknoloji şirketi Zyvex kuruldu.
2000	Amerika Başkanı Clinton Ulusaş Nanoteknoloji Girişimi’ni açıkladı

Modern anlamda nanoteknoloji tarihi kısaca şu şekilde özetlenebilir. Feynman ile başlayan nanoteknoloji görüşü, 1981 yılında Taramalı Tünel Mikroskobu (STM)'nin icadı ile atomların kullanımı ve ardından çok moleküllü kimya çalışmaları sonrası bucky küresinin bulunması bilim adamlarına nanoboyutta sistemlerin üretilmesi konusunda örnek teşkil etmiştir [38].

2.3 Nanoteknolojinin Uygulama Alanları

Bütün bilim dalları ile etkileşim içerisinde olan nanoteknoloji birçok farklı bilim dalını bir araya getirerek disiplinler arası bir çalışma sayesinde birçok yeniliğin ortaya çıkmasına olanak tanımaktadır. Bu sayede insanoğlunun geçmişten geleceğe sahip olduğu ve olacağı birçok problemin çözümüne ortam hazırlamaktadır. Bu çerçevede nanoteknoloji başlıca enerji üretimi ve depolanması, tıp, malzeme bilimi, iletişim teknolojileri, uzay-havacılık gibi alanlarda uygulamalara sahiptir. Bunların yanında kozmetik, kimya, gıda gibi endüstrilere de hitap etmektedir [42,43]. Aşağıdaki alt bölümlerde nanoteknoloji uygulama alanları hakkında detaylı bilgiler verilecektir.

2.3.1 Tekstil uygulamaları

Nanoteknoloji, birçok endüstriyel ve bilimsel alanda olduğu gibi tekstil endüstrisinde de büyük bir öneme sahiptir. Tekstil kumaşları nanoteknoloji uygulamaları için çok iyi bir platformdur. Özellikle yüksek yüzey alanına sahip fiberlerin kullanımı ve bu fiberlere çeşitli katkılandırmaların yapılması ile birçok özelliği değiştirilebilen kumaşlar ile tekstil endüstrisinde önemli ilerlemeler yaşanmıştır. Bunun yanında tekstil endüstrisinde nanoteknolojinin kullanılması ile önemli ticari gelişmeler de yaşanmıştır. Bu durumda klasik yöntemlerle üretilen kumaşların bir süre sonra özelliğini kaybettiği düşünüldüğünde nanoteknoloji uygulamalarının önemi daha iyi anlaşılmaktadır [42,44-49].

Nanoteknoloji uygulamaları ile kumaşların yüzey alanı – hacim oranı arttırılarak yüzey alanı arttığı için dayanıklılığı da artmaktadır. Bu durumda daha dayanıklı kumaşların üretimi sağlanmaktadır [47]. Bunun yanında gümüş, TiO_2 ve ZnO nanopartikülleri kullanılarak antibakteriyel kumaşların, hidrofob kumaşların, çok iyi yarı iletken özellik gösteren TiO_2 , ZnO , SiO_2 ve Al_2O_3 gibi metal oksit nanopartikülleri ile UV ışınlarından koruma sağlayan kumaşların, TiO_2 , ZnO iğnesel

yapıları, antimuan eklenmiş TiO_2 (ATO) ve silan nano çözeltileri kullanılarak anti-statik kumaşların ve yine TiO_2 ve silika nanopartikülleri kullanılarak kırışmayan kumaşların üretildiği bilinmektedir [46].

2.3.2 Enerji uygulamaları

Son yıllarda hızla azalan geleneksel enerji kaynakları insanoğlunun ihtiyaçlarını karşılamakta zorlanmaktadır. Bu nedenle yeni enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve mevcut enerji kaynaklarının iyileştirilmesi konusunda çalışmalar hız kazanmıştır. Nanoteknoloji araştırmaları da bu kapsamda önemli bir alan haline gelmiştir. Fotovoltaik malzemelerden yakıt pillerine, elektrik motorlarından hidrojen üretimi ve depolanmasına, nükleer uygulamalardan hafif yapıların üretimine kadar çok geniş kapsamda enerji maliyetlerinin azaltılması ve yeni kaynakların geliştirilmesi gibi önemli potansiyel uygulamalarda çalışmalar yapılmaktadır [50-53].

Termoelektrik malzemeler ile bulundukları ortamdaki ısı farklılıklara bağlı olarak sıcak bölgeden soğuk bölgeye gerçekleşen akış sırasında kaçak ısının elektrik enerjisine dönüştürülmesi enerji uygulamaları için güzel bir örnektir. Rüzgar türbinlerinden elde edilen enerji kanat uzunluğunun karesi ile doğru orantılıdır. Mükemmel mukavemet/ağırlık ve direngenlik/ağırlık oranları sayesinde nanokompozit malzemeler daha uzun kanatların üretimine olanak sağlamaktadır. Bunun yanında düşük sürtünmeli kaplamalar ve nano yağlayıcılar ile şanzımda meydana gelen kayıpların engellenmesi sayesinde enerji üretim verimi artmaktadır [51].

2.3.3 Elektronik uygulamaları

Günümüzde gerek üretim, gerek araştırma-geliştirme (Ar-Ge) gerekse de bilimsel çalışmalar anlamında çok geniş bir alana sahip olan nanoteknoloji ciddi bir pazar da oluşturmuş bulunmaktadır. Bu alanlar içerisinde en önemlilerden birisi de elektronik sektörüdür. Yapılan çalışmalar ile birlikte geliştirilen elektronik cihazlar ve malzemelerin yanında yeni keşfedilen cihazlar ve malzemeler de bulunmaktadır. Yarıiletken, sensör ve nanosensörler, otomotiv elektronikleri, transistörler, bellek aygıtları, kuantum hesaplama aygıtları bu cihazlar ve malzemelere verilebilecek sadece birkaç örnektir. Bu cihazların üretimi ve geliştirilmesinde kullanılan bazı malzemelere karbonanotüpler, grafen, ferrosen, silisyum örnek olarak verilebilir [54-57].

2.3.4 Savunma sanayi uygulamaları

İnsanlık tarihinin günümüze kadar gelen sürecinde yaşanan değişim ve gelişmeler birçok açıdan önem taşımaktadır. Özellikle günümüz şartlarına sahip olana kadar geçen süreçte yaşanan büyük savaşlar ve yıkımlar insanoğlunu savunma yönünün gelişmesi konusuna teşvik etmiştir. Bu çerçevede yapılan çalışmalar ve araştırmalar sonrasında gelişen teknoloji ile birlikte yeni ürünlerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Bu çerçevede başlatılan ve devam eden askeri uygulamalar mevcuttur. Nanoteknoloji konusu da geçtiğimiz yıllarda gerçekleştirilen gelişmeler ile savunma alanında yerini almıştır. Savunma alanı ile doğrudan ilgili olan konularda yerini alan nanoteknoloji, aerodinamik, hareketlilik, görünmezlik, sensör, güç üretimi ve yönetimi, akıllı yapılar ve malzemeler, algılama, iletişim ve görüntüleme gibi birçok alandaki gelişmelere de ışık tutmaktadır [58-60].

2.3.5 Tıp ve sağlık uygulamaları

Günümüz tıp dünyasında nanoteknolojinin yeri çok büyüktür. Eşsiz özellikleri sayesinde araştırmacıların dikkatini çeken nano malzemeler, tıp alanında insanın biyolojik yapısını moleküler düzeyde görüntüleme, kontrol etme, kurgulama, onarma, koruma ve geliştirme temel amacıyla yer almaktadır. Kanser teşhis ve tedavisi, parkinson hastalığı ve kardiyovasküler rahatsızlıklar başta olmak üzere pek çok alanda uygulamaya sahip olan nano malzemelerin işlenmesi ile yapay organ ve implant geliştirme çalışmaları da tıp dünyasında nanoteknolojinin önemini gözler önüne sermektedir [61-64].

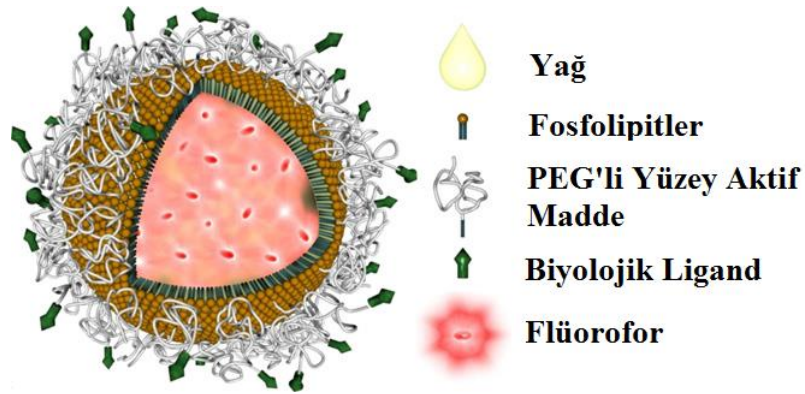
2.3.6 Uzay-havacılık uygulamaları

Havacılık ve uzay sektöründe yüksek mekanik özelliklere sahip malzemelere olan ihtiyaç çok büyüktür. Yüksek mukavemetli malzemelerin ağırlık azalmasına imkân sağlaması ile daha hafif araçların yapılmasına olanak tanınması aynı zamanda yakıt tüketiminin de azalmasına yol açmaktadır [65]. Bu çerçevede birçok yeni malzemenin üretilmesi ve var olan malzemelerin geliştirilmesi amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle nano yapıli metaller, nanotüp destekli kompozitler, karbon nanotüpler uzay ve havacılık sektöründe kullanılmaya başlanmış ve gelişmekte olan malzemelerdir. Özellikle karbon nanotüplerin mükemmel mekanik özellikleri ve hafifliği, bu sektör için büyük önem taşımaktadır [65-67].

2.4 Nanopartiküller

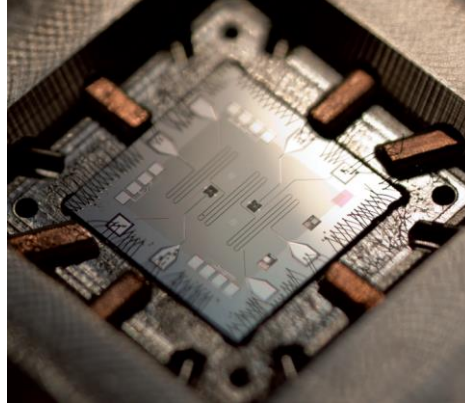
Günlük hayatta ve ileri teknoloji çalışmalarında kullanılmakta olan sistem ve malzemelerin geliştirilmesi adına yeni ürünlerin geliştirilmesi çok büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla fizikten kimyaya, makine mühendisliğinden uçak mühendisliğine, elektronikten malzemeye birçok alanda yapılan çalışmalar sonrasında birbirinden farklı plastikler, ilaçlar, yüzey aktif maddeler, metaller ve alaşımları, kompozitler, elektronik devreler, seramikler, bilgisayarlar gibi hayatımızın vazgeçilmezleri arasında bulunan ve yaşamımızı çok büyük oranda değiştirip geliştirme yeteneğine sahip birçok ürün geliştirilmiştir. Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar sonrasında bilinen malzemelerin nano boyuta indirgenmesi ve nano boyutta yeni ürün ve sistemlerin geliştirilmesi ile özellikleri üzerinde kontrol kurulması stratejik öneme sahip duruma gelmiştir. Bunun temel nedeni ise nano boyuta sahip malzeme ve sistemlerin, hacimsel olanlarına oranla çok daha üstün ve farklı özellikler göstermesidir. Bu özellikler nano boyuta sahip malzemelerin klasik fizik yasalarından kurtularak kuantum davranışları sergilemesi, elektronik yapılarının boyut bağımlılığı, yüzeyde yer alan atomların eşsiz karakterlere sahip olması ve hacim/yüzey oranlarının çok yüksek olması olarak belirtilebilir [42]. Bu çerçevede nano malzemelerin sergilediği özellikler incelendiğinde partikül boyutunun ne kadar önemli olduğu görülmektedir.

Teknolojik anlamda üzerine birçok araştırmaların yapıldığı nanopartiküller, ilaç taşınımı, görüntüleme, fotodinamik terapi, moleküler motor, nöro-elektronik arayüzeyler, biyosensörler gibi ciddi önemi bulunan biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır. Şekil 2.2’de insan vücudunda yer alan bir tümöre ilaç taşınımı ve bu tümör üzerinden moleküler görüntüleme işlemine ait görünüm verilmektedir.



Şekil 2.2 : Tümörlere ilaç taşınımı ve moleküler görüntüleme [64].

Bunun yanı sıra enerji kullanımı, ışık üretimi ve taşınımı, elektronik devrelerin oluşturulması ve geliştirilmesi, sensör veri depolama aygıtları ve dönüştürücülerde kullanımı ile optik ve elektronik alanında da uygulamalar bulmaktadır (Bknz. Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Kuantum hesaplama çipi [55].

Şekil 2.3’de elektronik sektöründe kullanılan kuantum hesaplama çipi yer almaktadır. Görülen iki siyah kare kuantum bitler, kıvrımlı izler işlem merkezi ve yatay çizgiler ise kuantum hafıza bölgesidir.

Nanopartiküller aynı zamanda daha önce Bölüm 2.3’te de belirtildiği gibi tekstilden enerji sektörüne savunma sanayisinden havacılık sektörüne kadar çok geniş bir yelpazede uygulamalara sahiptir.

Birçok alanda kullanılarak yaşamımızda büyük bir pay sahibi olmaya devam eden nanopartiküller, çeşitli yöntemler kullanılarak farklı kimyasal bileşim ve morfolojilerde üretilmektedirler. Günümüzde küresel, iğnesel, boşluklu, çubuk benzeri, yassı, tüp benzeri, oval, kübik, helisel gibi çok farklı morfolojilerde ve metal, seramik, alaşım, oksit ve polimer esaslı gibi birçok farklı kimyasal bileşimde nanopartiküller hazırlanabilmektedir [42, 68].

2.5 Alaşım Nanopartikülleri

Geçtiğimiz yüzyılda hayatımızda meydana gelen değişikliklerin birçoğunda yer alan nanoteknoloji ile bu değişikliklerin temelini oluşturan nanopartiküller üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu çerçevede farklı boyutlarda, morfoloji ve bileşimde nanopartiküllerin üretimi yoğunluk kazanmaktadır. Alaşım nanopartikülleri de yapılan araştırmalar içerisinde büyük bir yere sahiptir.

Metaller ve bu metallerin alaşımlarından üretilmekte olan nanopartiküller gösterdikleri benzersiz davranışlar sayesinde, birçok uygulamaya uygun olmaları ve tüm nano boyuttaki malzemelerin davranışlarının anlaşılmasına yardımcı olmaları nedeniyle çok büyük ilgi görmektedir. Örneğin kobalt-nikel (CoNi) alaşım nanopartikülleri sergiledikleri üstün manyetik özellikler nedeniyle manyetik malzemelerin üretimi, katalistler, piller ve diğer benzer alanlarda kullanılmaktadır. Bunun yanında gümüş-kalay ve gümüş-kalay-inko (SnAg ve SnAgZn) alaşımları elektriksel bağlantıların yapılması amacıyla lehim olarak kullanım bulabilmektedir. Yine altın-gümüş (AuAg) nanopartikülleri de gösterdikleri eşsiz optik, elektronik ve katalitik özellikler ile birçok alanda uygulamaya sahiptir [13,69,70].

Bakır-Nikel (CuNi) ve Bakır-Nikel-İndiyum (CuNiIn) alaşım nanopartikülleri tıpkı diğer alaşım nanopartikülleri gibi birçok alanda üstün özellikler sergilemekte olup önemli uygulamalara sahip durumdadır. Özellikle manyetik ve mekanik özellikleri ile manyetik malzeme üretimi, kanser tedavisi ve aşınma direnci arttırmak amacıyla kullanılan bu malzemelere ait bilgiler ilerleyen bölümlerde detaylandırılacaktır.

2.5.1 Bakır-nikel (CuNi) alaşım nanopartikülleri

Malzeme bilimi ve nanoteknoloji dünyasında alaşım nanopartikülleri, sahip oldukları üstün özellikler sayesinde çok büyük bir ilgi görmekte olup katalizör, optoelektronik cihazlar, korozyon direnci gerektiren sistemler, aşınma direnci arttırma ve manyetik malzeme üretimi gibi birçok potansiyel uygulamaya sahiptir. Ayrıca alaşım nanopartiküllerinin özellikleri alaşım bileşimi ve alaşım elementlerinin değiştirilmesi ile kolay bir şekilde değiştirilebilir ve geliştirilebilir. Bakır-Nikel alaşım nanopartikülleri de birçok farklı özelliği sayesinde çok çeşitli uygulamalara sahip olan bir malzemedir.

2.5.1.1 Genel zellikleri ve kullanım alanları

Bakır-Nikel alaşım nanopartikülleri birçok alanda üstün özellikler sergilemekte olup, bu özellikleri sayesinde çok geniş uygulamalar bulmaktadır. Bu alaşımlar genellikle trbın motoru kanat köklerinde veya disk deliklerinde aşınma engelleyici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kompresör hava contalarında ve genleşme bağlantılarında ticari kullanımları belirtilmiştir [18]. Bu uygulamaların dışında CuNi alaşım nanopartikülleri katalitik özellikleri sayesinde yakıt pillerinde katalizör olarak, sensör uygulamalarında ve üstün manyetik özelliklerinden dolayı manyetik malzeme

üretiminde uygulamalar bulmaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalar ışığında nanoyapılı alaşım partiküllerinin geliştirilmiş aktivite, seçicilik ve kararlılık özelliklerinden dolayı, metan ayrıştırma ve metanol oksidasyonu gibi hidrokarbon parçalanma reaksiyonlarında, doymamış aldehytlerin ve CO₂ hidrojenasyonu ve NO_x redüksiyonu gibi farklı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımları önem kazanmıştır [16,19-22,24]. Nanoteknolojinin medikal uygulamalara en önemli yansıması olarak karşımıza çıkan tedavi sürecinde CuNi alaşım nanopartiküllerinin kullanımı gelecek vaat etmektedir. Manyetik özelliklerinden dolayı CuNi partiküllerinin kanserin bölgesel, ve hipotermik tedavisinde kullanımı yoğun olarak çalışılmaktadır [17,23]. Yüksek korozyon direnci, mükemmel elektrik ve termal iletkenlik sergileyen CuNi alaşımları bu özellikleri ile gemi sanayinde, borularda, deniz suyu ile etkileşimi olan sistemlerde, kimyasal proses ekipmanlarında, ısı dönüştürücülerde, pompa ve valfler gibi parçalarda kullanılmaktadır [25]. Aynı zamanda bu malzemeler uzay uygulamalarında kullanılan metal-seramik kompozitlerinde katkı maddesi olarak kullanılabilir [24].

2.5.2 Bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım nanopartikülleri

Bölüm 2.5.1’de de belirtildiği üzere alaşım nanopartikülleri üstün özellikleri sayesinde katalizörlerde, optoelektronik cihazlarda, korozyon direnci gerektiren sistemlerde, aşınma direnci artırma işlemlerinde, manyetik malzeme üretiminde ve bunlar gibi birçok farklı endüstriyel alanda uygulamalara sahiptir. CuNiIn alaşım nano partiküllerinin özellikleri alaşım bileşiminin ve alaşımı meydana getiren elementlerin değiştirilmesiyle değiştirilebilmekte olup aynı zamanda geliştirilebilmektedir. Bu çerçevede CuNiIn alaşım nanopartikülleri de daha önce belirtilen bakır-nikel ikili alaşım nanopartiküllerine indiyumun eklenmesiyle elde edilmektedir. Bu malzeme de sergilediği özelliklerin üstünlüğü sayesinde endüstriyel anlamda önemli uygulamalar bulmaktadır.

2.5.2.1 Genel özellikleri ve kullanım alanları

Bakır-Nikel ikili alaşımlarının yanı sıra Bakır-Nikel-İndiyum üçlü alaşım partikülleri titreşimli aşınma dirençleri, düşük porozite ve oksijen içeriği ve yüksek sürtünme yapışması direncine sahip olmaları nedeniyle özellikle havacılık sektöründe uygulama alanına sahiptir. Hava araçlarında titreşimli aşınma yorulmasının kritik öneme sahip olduğu parçalara CuNi ikili ve CuNiIn üçlü alaşım partikülleri

kaplanarak, malzemenin hem mekanik performansı arttırılmakta hem de ömrünü uzatmaktadır [71-73].

Yukarıda belirtildiği gibi havacılık sektöründen, kimya ve medikal sektörlerine kadar birçok uygulama alanına sahip ve kullanımı günden güne genişleyen CuNi ve CuNiIn alaşım partiküllerinin nano ve mikronaltı boyutlarda üretimleri kritik öneme sahip bir konu haline gelmiştir. Endüstriyel ihtiyaçların karşılanması için bu konu üzerine bilimsel çalışmalar yoğunlaşarak devam etmektedir. Bu alaşım nanopartiküllerinin üretilmesi konusunda kullanılan farklı yöntemlere Bölüm 3'te yer verilmektedir.

3. TOZ/PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Son yüzyılda büyük bir hızla ilerleme göstererek endüstriyel anlamda büyük uygulama potansiyeline sahip olan nanopartiküller birçok farklı yöntemle üretilmektedir. Gerek bilimsel anlamda gerekse de endüstriyel anlamda kullanımı mevcut olan bu yöntemler temel olarak iki yaklaşım altında toplanmaktadır. Bu yaklaşımlar “Yukarıdan Aşağıya (Top-Down)” ve “Aşağıdan Yukarıya (Bottom-Up)” olarak bilinmektedir.

3.1 Nanopartikül Üretimindeki Temel Yaklaşımlar

3.1.1 Yukarıdan aşağıya (Top-Down) yaklaşımı

Bu yaklaşımda, hacimsel malzemeye dışarıdan mekanik ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonrasında malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Bu yaklaşım ile çalışan yöntemler genellikle yüksek miktarlarda mikronaltı ve nano boyutta malzemenin üretimine imkan tanıyan yöntemlerdir. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; yüksek enerjili mekanik öğütme ve aşındırma, litografi, dağlama, elektro parlatma, lazer ergitme olabilir [74,75].

3.1.2 Aşağıdan yukarıya (Bottom-Up) yaklaşımı

Aşağıdan yukarı yaklaşımında ise atomik veya moleküler mertebedeki malzemelerin çeşitli kimyasal reaksiyonlar yardımı ile büyütülerek nano boyuta sahip partiküllerin üretimi esas alınmaktadır. Bu yöntemde bir atomun yada molekülün çekirdeğinden başlayarak istenilen boyuta gelindiğinde işlemi sonlandırmak mümkündür. Bu yaklaşımı ilke edinen yöntemlerde en temel sorun ise partikül büyümesini kontrol etmek ve olası aglomerasyonları engellemektir. Aşağıdan yukarı yöntemi ile çalışan yöntemlere sol-jel, kimyasal buhar yoğunlaştırma, plazma sentezi, kimyasal buhar biriktirme ve sprey piroliz gibi yöntemler örnek olarak verilebilir [74,75].

3.2 CuNi ve CuNiIn Alaşım Partiküllerinin Üretim Yöntemleri

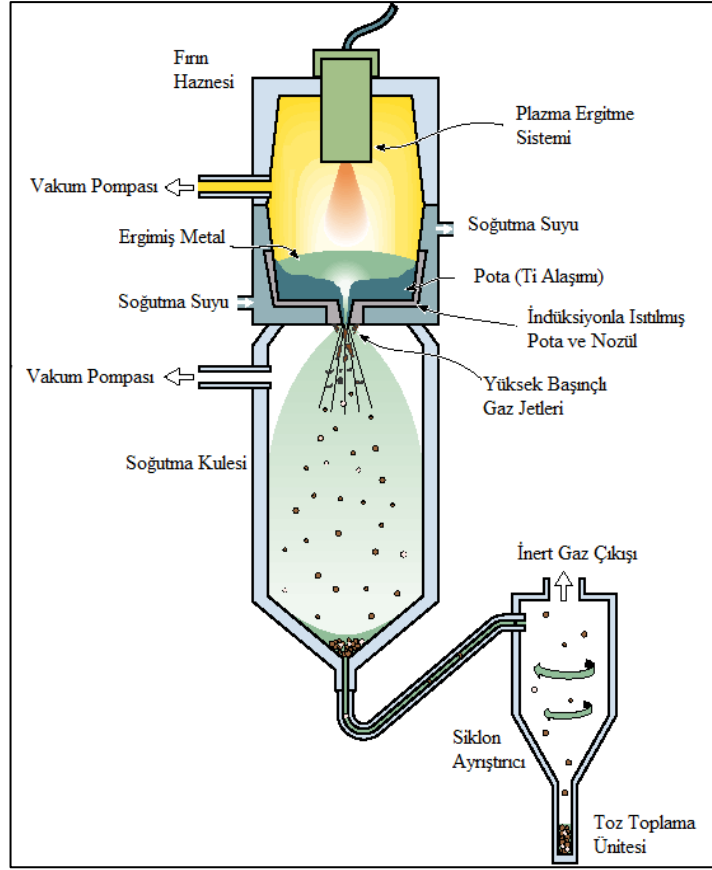
Sahip olduğu mekanik ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra manyetik ve katalitik özellikleri ile de dikkat çeken bakır-nikel ve bakır-nikel-indiyum alaşımlarının üretilmesi konusunda yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Sensör uygulamaları, manyetik malzeme üretimi, mekanik ve korozif özelliklerin geliştirilmesi gibi önemli uygulamalara sahip olan bu alaşımların mikronaltı ve nano boyutta üretilebilmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Aşağıda bu alaşım nanopartiküllerinin üretilmesi için kullanılan yöntemlerden bazıları özetlenmektedir.

3.2.1 Gaz atomizasyon yöntemi

Gaz atomizasyon yöntemi ergimiş metalin, istenilen ürünün özelliklerine bağı olarak azot, hava, hidrojen ve helyum gibi gazlar yardımıyla yüksek hızlarda dağıtılması sonucu partikül üretim yöntemidir. Atomizasyon işleminde, atomize edici ortamdan metale kinetik enerji transferi ile gerçekleşmektedir. Bu yöntemde partikül boyutu gaz/metal oranına bağı olarak değışiklik göstermekte olup, ortalama partikül boyutu gaz/metal oranının karekökü ile ters orantılı bir değışim göstermektedir [76].

Atomizasyon işleminin birinci aşamasında, metal yüzeyinden sinüzoidal dalgalanmalar ile düzensiz hale getirme ve ardından metal yüzeyinden büyük karasız damlacıkların kopması sağılanır. Daha sonra kopan partiküller sistem içerisinde hareketli halde iken düşük yada yüksek türbülans mekanizmaları kullanılarak küçük parçalara ayrılır. Bu parçacıklar da herhangi bir yüzeye temas etmeden soğıtularak partiküller elde edilir. Bazı sistemlerde atomizasyon tankı içerisindeki gaz sistemine bağı siklon yardımıyla daha küçük boyutta partiküller de toplanarak gazın tekrar kullanılması sağılanabilmektedir. Bu işlemde gaz akış debisi, (türbülans miktarı) metal damlacıklarının küçülmesi ve sonuçta ise ürünün partikül boyutu ile ağırlıkça dağılımı üzerinde etkilidir. İşlemin metalurjik kalitesini ise partikül boyutu, ağırlıkça dağılım, türbülans etkisi ve ısı transferi etkilemektedir [76,77].

Şekil 3.1’de inert gaz ortamında gerçekleştirilen atomizasyon işlemi için kullanılan bir sistemin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.1 : İnert Gaz Atomizasyon Sistemi Şematik Gösterimi [78].

Şekilden görüldüğü üzere inert gaz atomizasyon sisteminde temel olarak vakum pompası, ergitme sistemi, soğutma suyu, soğutma kulesi, gaz püskürtme ünitesi, pota, siklon ve toz toplama üniteleri yer almaktadır. Bu kurulum farklı atomizasyon yöntemleri için değişiklik gösterebilmektedir.

3.2.2 Sol-jel yöntemi

Sol-Jel yöntemi alkoksit ve inorganik tuzlardan hazırlanan başlangıç çözeltilerinden hidroliz ve yoğunlaştırma reaksiyonları yardımıyla nanometre mertebesinde malzemelerin üretimine imkan veren bir yöntemdir. Bu yöntem çok pahalı ve uygulanabilirlik açısından çok zor olmasına karşın, çeşitli mineral ve kimyasallardan gelişmiş proses adımları ile kontrol edilebilir boyut ve morfolojide, moleküler skalada homojen malzemelerin üretilmesine olanak tanıdığı için çokça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem kullanılarak farklı boyut ve morfolojilerde metal oksit partikül, yoğun film, yoğun seramik, aerogel ve seramik fiber üretimi gerçekleştirilebilmektedir [79,80].

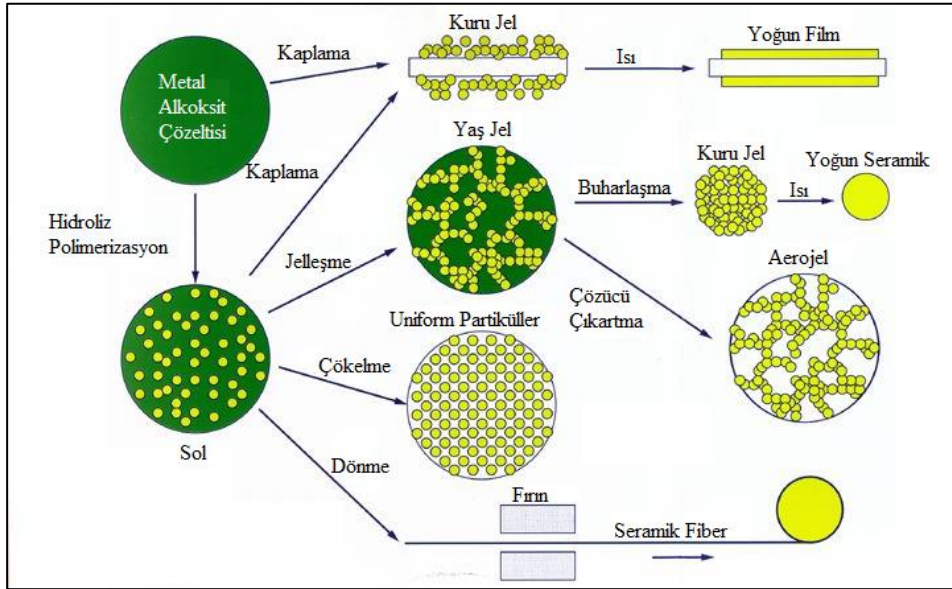
Sol-Jel yöntemi temel olarak beş aşamadan meydana gelmekte olup bu aşamalar: *i)* ayrışma (hidroliz) polimerizasyonu *ii)* “sol” oluşumu *iii)* “jel” oluşumu *iv)* jellerin

yaşlandırılması ve v) kurutma ve sinterleme şeklinde tanımlanmaktadır. İlk olarak hazırlanan başlangıç çözeltisi içerisinde bulunan birkaç yüz nanometre büyüklüğündeki katı partiküllerden hidroliz ile sol oluşumu gerçekleşirken “sol”lerin yoğunlaşarak birleşmesi ile makroskobik boyutlardaki “jel”ler meydana gelmektedir. Daha sonra yaşlandırma aşamasında, jel oluşum aşamasında meydana gelen reaksiyonlar devam ederek daha mukavim, direngen ve hacimsel olarak çekilmeye uğramış bir yapı meydana gelir. Bu aşamanın ardından da son aşama olan kurutma ve sinterleme aşamasına geçilir. Metal alkoksit başlangıç çözeltisi kullanılarak yapılan bir sol-jel işleminde reaksiyon 3.1 eşitliğindeki gibi gerçekleşmektedir.



Eşitlikte, $M(OR)_n$ alkoksitleri, M metali, R CH_3 ya da C_2H_5 gibi alkil grubunu, n ise metalin değerliğini ifade etmektedir. Sol-Jel tekniğinde son ürün özelliklerini etkileyen en önemli faktörler hidroliz ve yoğunlaşma hızlarıdır. Bu kademelerde geçen süreye göre ürünlerin boyut ve morfolojilerinde değişiklikler görülmektedir [79,80].

Şekil 3.2’de sol-jel tekniğinin temel adımları ve son ürünler gösterilmektedir.



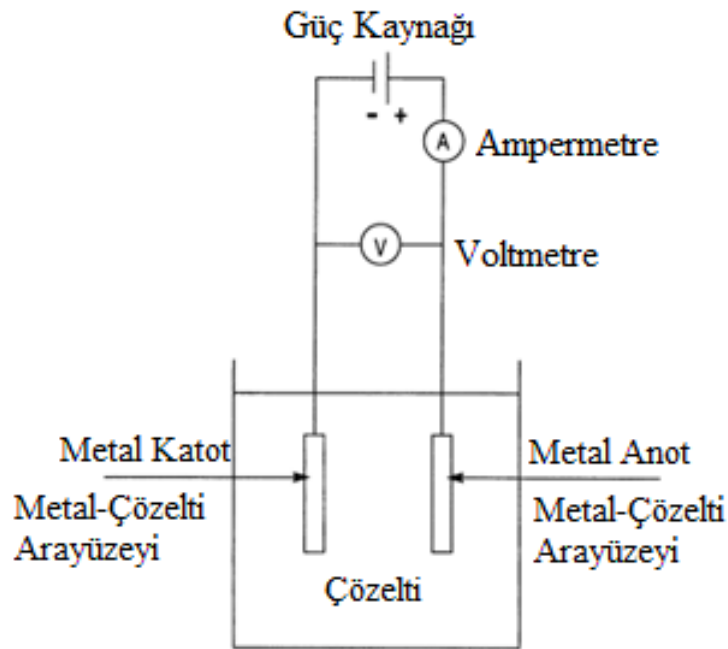
Şekil 3.2 : Sol-Jel Tekniği Temel Adımları [80].

Şekilden de görülebildiği üzere sol-jel yöntemi ile farklı malzemelerin üretimi mümkündür.

3.2.3 Elektrobiriktirme

Elektrobiriktirme temel olarak, elektrokimyasal bir süreç olup, dışarıdan bir güç kaynağı kullanılarak akım geçirilmesi işlemidir. Elektrokimyasal hücre ise en az bir anot ve katot, çözelti ve güç kaynağı ile dışarıdan verilen akımı kontrol edebilmek amacıyla kullanılan bir adet ampermetre ve voltmetreden oluşan sistemdir. Bu sisteme ait şematik gösterim aşağıda Şekil 3.3’de verilmektedir [81,82].

Bu şekilde çözeltilerden akım geçirerek metallerin nano boyutta tozlarının ve nano/mikron altı boyutlarda kaplama filmlerinin üretimine imkan sağlayan bu yöntem, metal yüzeyinde yer alan ve çok yüksek elektrik alan altında bulunan çok küçük bir bölgede gerçekleşmektedir. Bu işlemin en önemli karakteristik özelliği de bu sayede ortaya çıkmakta olup, bu özellik yüksek elektrik alan altında bulunan bölgede işlem ilerlerken bu elektrik alanın dışarıdan bağlanan bir güç kaynağı ile kontrol edilmesi olarak belirtilmektedir [81,82].



Şekil 3.3 : Metallerin elektrobiriktirme ile üretilebilmesi için kullanılan basit elektrolitik hücre [82].

Herhangi bir metal ya da alaşımın elektro biriktirme işlemi ile üretilebilmesi için o metale ait denge potansiyelinin aşılması gerekmektedir. Bu durumda denge potansiyeli, dışarıdan verilen akım nedeniyle elektrot üzerinde oluşan potansiyel gerilimden çıkarıldığında sistemin ileri yönde işlemesine yol açan ve dört farklı aşamadan sonra açığa çıkan fazla potansiyel bulunmuş olur. Bu aşamalar;

- ✓ Şarj taşınımı
- ✓ Difüzyon
- ✓ Kimyasal reaksiyon
- ✓ Kristalizasyon

olarak tanımlanmaktadır [82].

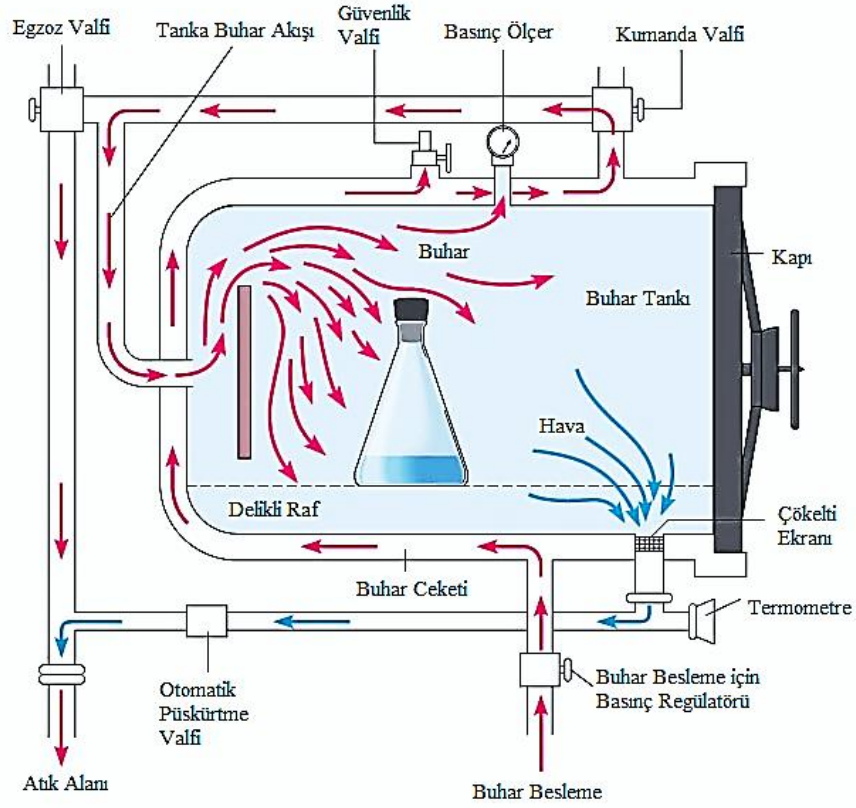
3.2.4 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, çözücüler veya mineralleştiriciler içeren sulu sistemlerden, geleneksel yöntemlerle çözündürülmesi ve kristalizasyonu mümkün olmayan malzemelerin, yüksek sıcaklık ve basınç altında üretilmesine imkan sağlayan yöntemdir. Otoklav’da gerçekleştirilen hidrotermal sentezleme işleminde su hem katalizör hem de bazı durumlarda katı fazların bir bileşeni olarak yer alabilmektedir. Düşük maliyet, düşük sıcaklık, şekil ve boyut açısından potansiyel kontrol edilebilirlik gibi avantajları ile öne çıkan hidrotermal yöntem sayesinde beklenmedik reaksiyonlar ve bunlara bağlı geleneksel yöntemlerle elde edilemeyen nano morfolojilerin oluşumu sağlanabilmektedir [83,84]. Hidrotermal yöntem genel olarak hızlı, ekonomik ve temiz bir yöntem olup diğer yöntemlerden belirli farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar aşağıdaki şekilde tanımlanabilmektedir [83]:

- ✓ Tozlar sulu çözeltilerden direkt olarak üretilir
- ✓ Oluşan tozlar kristalin veya amorf yapıya sahiptir (bu durum sıcaklığa bağlıdır)
- ✓ Partikül boyutu kontrol edilebilir
- ✓ Partikül şekli başlangıç malzemesi ile kontrol edilebilir
- ✓ Kimyasal kompozisyonu kontrol etmek kolaydır
- ✓ Elde edilen tozlar sinterleme işleminde reaktif özellik gösterir
- ✓ Öğütmeye gerek yoktur

Hidrotermal yöntemle üretim yapabilmek için başlangıç malzemesinin kompozisyonunun çok iyi bilinmesi, kullanılan başlangıç malzemelerinin yüksek saflıkta olması, mümkün olduğunca homojen kompozisyona sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklere sahip başlangıç malzemeleri ile yapılan çalışmalarda metaller, oksitler, karbonatlar ve silikatlar gibi pek çok farklı yapıda malzeme üretimi yapılabilmektedir. Bunun yanında ticari değere sahip tek kristal malzemeler

de bu yöntemle üretilmektedir [80,83,84]. Şekil 3.4’de hidrotermal sentez yönteminin şematik görünümü yer almaktadır.



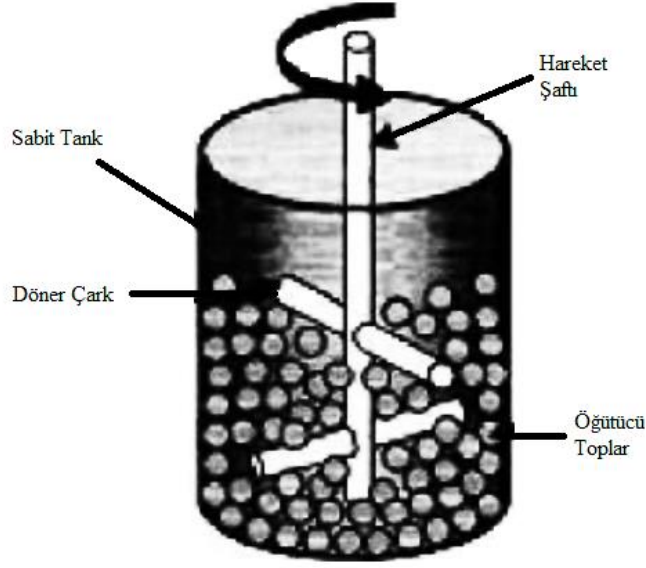
Şekil 3.4 : Hidrotermal üretim yönteminin şematik gösterimi [85].

3.2.5 Mekanik alaşımlama

Mekanik alaşımlama, yüksek enerjili bir bilyalı öğütücü içinde, tekrarlanan soğuk kaynaklanma, kopma ve yeniden kaynaklanma sonucu kontrollü ve ince mikro yapıya sahip kompozit tozlarının üretilbildiği bir toz metalurjisi yöntemidir. Bu yöntem tamamen bir katı hal üretim tekniği olduğundan özellikle soy metaller başta olmak üzere hiçbir şekilde karıştırılamayan elementlerin alaşımlandırılmasına olanak tanımaktadır. Bu yöntemde kullanılan öğütücü sistemler [86; 87];

- ✓ Spex Karıştırıcı Öğütücüler
- ✓ Gezegen Tipi Öğütücüler
- ✓ Attritörler
- ✓ Titreşimli Öğütücüler

şeklinde belirtilmektedir. Aşağıdaki Şekil 3.5’de attritör öğütücüye ait şematik gösterim verilmektedir.



Şekil 3.5 : Attritör tipi öğütücü şematik gösterimi [86].

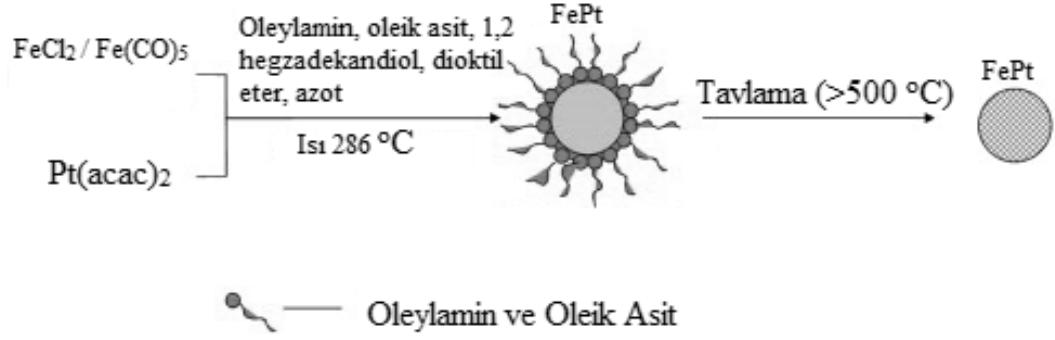
Ancak bu yöntem kirlenmeye çok müsait olup, geniş bir boyut dağılımına sahip partikül eldesi ve kısmen amorf yapı oluşumu ile sünek yapıdaki tozlar için uygun değildir [86,87].

3.2.6 Polyol yöntemi

Polyol yöntemi, yüksek kaynama noktasına sahip diol veya polyollerin hem çözücü hem de metalik öncüler için redükleyici ajan olarak kullanıldığı, metalik veya bimetallik nano parçacıkların sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem temel olarak çözücü ve metalik öncüler arasında gerçekleşen redoks reaksiyonları ile metal iyonlarının redüklenmesi esasına dayanmaktadır. Burada meydana gelen redoks reaksiyonunun itici gücü verilen sıcaklıkta, çözücünün sahip olduğu yükseltgenme potansiyeli ile metalin redüklenme potansiyeli arasındaki farktır [88; 89].

Polyol yönteminde, genellikle etilen glikol veya dietilen glikol gibi çözücüler kullanılmaktadır. Bu işlemde, öncelikle metal öncüleri çözücü içerisinde çözündürülerek dağıtılmakta, ardından oluşan süspansiyon veya çözeltiye geri akıtma (reflux) işlemi uygulanarak metal parçacıklarının oluşumu sağlanmaktadır. Uygun polimerik kararlılaştırıcıların kullanılması ile de nano boyuta sahip parçacıklar ile bunların kararlı kolloidleri elde edilebilmektedir. Ardından da elde edilen çözeltiye santrifüj işlemi uygulanarak veya çözelti süzgeçten geçirilerek oluşan parçacıklar alınır. Bu yöntemde deney sıcaklığı, deney süresi, çözelti konsantrasyonu gibi

parametreler çok önemli olup bunların değiştirilmesi ile farklı boyut ve morfolojide nano yapıların elde edilmesi mümkündür [88; 89]. Şekil 3.6'da polyol yöntemi kullanılarak elde edilen FePt alaşımının üretim adımları verilmektedir.



Şekil 3.6 : FePt alaşımının polyol yöntemi ile üretim işlemi [90].

4. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ (USP)

Ultrasonik Sprey Piroiliz (USP) yöntemi, ilk olarak Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi (CENG) tarafından yapılan araştırmalar sonrasında geliştirilmiş olup, medikal uygulamalar ve ince film üretimi amacıyla kullanılmıştır. Bu yöntemle mikron altı boyutlara sahip partiküllerin üretimi ise yaklaşık olarak son yirmi yıldır yapılmaktadır. Özellikle CENG ve diğer araştırma kurumlarının araştırmaları ile manyetik, optik, yarı iletken ve süper iletken oksit ince filmlerinin ve partiküllerinin üretimi bu yöntemle gerçekleştirilmektedir [75,80,91]. Ekonomik olmasının yanında sistemin kontrol kolaylığı ve güvenilirliğinden dolayı tercih edilen USP yönteminin temel özellikleri şu şekilde belirtilebilir [92]:

- ✓ İşlem kontrolünün kolay olması
- ✓ Küresel morfolojide ve aglomere olmamış partiküllerin üretilebilmesi
- ✓ Çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal kompozisyon, morfoloji ve boyutta partiküllerin elde edilmesine olanak tanınması
- ✓ İşlem süresinin kısa olması
- ✓ Partikül üretimi için kullanılan teçhizatın diğer sistemlerle karşılaştırıldığında daha ucuz olması
- ✓ Partikül üretiminin tek aşamada gerçekleştirilmesi

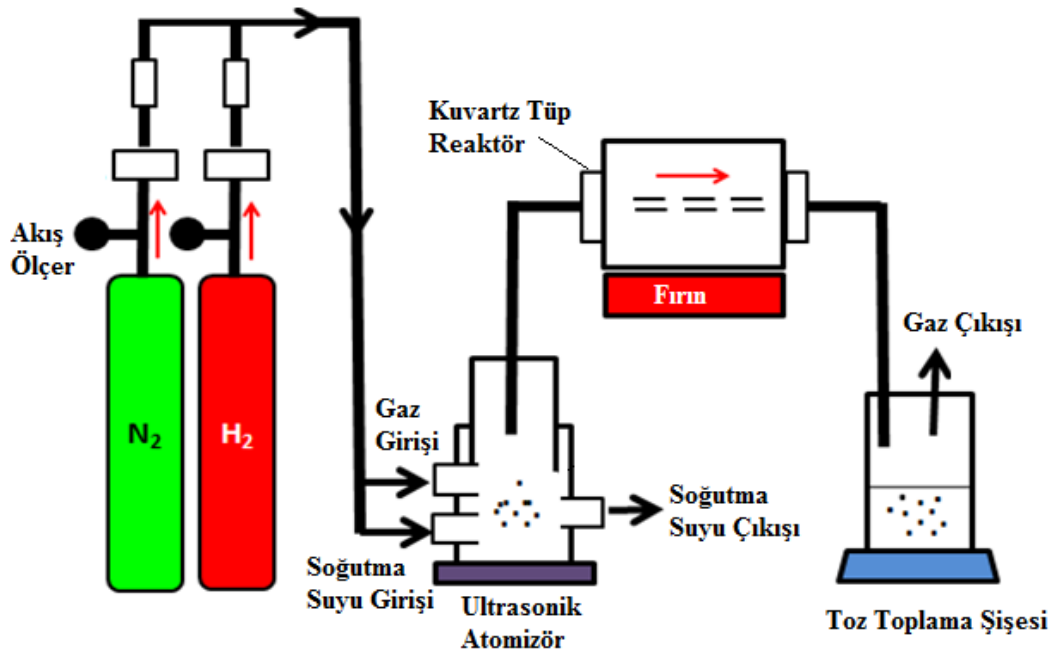
Metal, seramik ve intermetalik gibi ticari ve bilimsel açıdan önemli olan çok geniş yelpazede malzemenin üretimine imkân sağlayan USP yönteminde yüksek safiyete sahip metal tuzlarından elde edilmiş veya ikincil hammaddelerden elde edilmiş liç çözeltileri başlangıç çözeltisi olarak kullanılmaktadır [29].

Ultrasonik sprej piroliz yöntemi 4 temel adımdan oluşmaktadır. Bunlar; *i*) ultrasonik atomizör kullanılarak elde edilen dalgalar aracılığıyla kullanılan başlangıç çözeltisinden aerosol damlacıkların oluşturulması, *ii*) oluşturulan aerosol damlacığının taşıyıcı/redükleyici gaz veya gazlar yardımı ile fırına taşınması ve buharlaşma ile çekilmenin gerçekleşmesi, *iii*) ısı parçalanma veya redüksiyonun gerçekleşmesi ve *iv*) partikül oluşumu şeklinde tanımlanmaktadır [93].

Aerosol damlacıkları kullanılan ultrasonik atomizörün sahip olduğu çalışma frekansıya bağlı olup ultrasonik dalganın gaz-sıvı arayüzüne yönlendirilmesi sonucunda oluşmaktadır. Burada kullanılan güç kaynağından elde edilen frekans değerine bağlı olarak çok küçük boyutlarda damlacıklar elde edilir ve bu damlacıklar daha sonraki aşamada fırın içerisinde ısı parçalanma/redüklenme işlemleri ile elde edilmesi beklenen ürünlere dönüşecektir. Bu nedenle USP sisteminde, partikül boyut ve morfolojisinde en önemli etkenin damlacık oluşumu olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca oluşan damlacıkların her biri sistem içerisinde küçük bir reaktör gibi davranır ve partikül yüzeyinde ve/veya içerisinde meydana gelecek difüzyon ile uniform boyut dağılımının yanında uniform kimyasal kompozisyon ve faz dağılımına sahip partiküller elde edilebilir [42,94].

4.1 Ultrasonik Sprey Piroliz Yönteminin Genel Prensipleri

USP yöntemi daha önce de belirtildiği üzere dört temel aşamadan oluşmaktadır. Aerosol oluşumu, oluşan aerosolün fırın ortamına taşınması, ısı parçalanma veya redüksiyon ve son olarak da partikül toplanması şeklinde özetleyebileceğimiz bu dört temel aşamanın şematik olarak gösterimi Şekil 4.1’de verilmektedir.

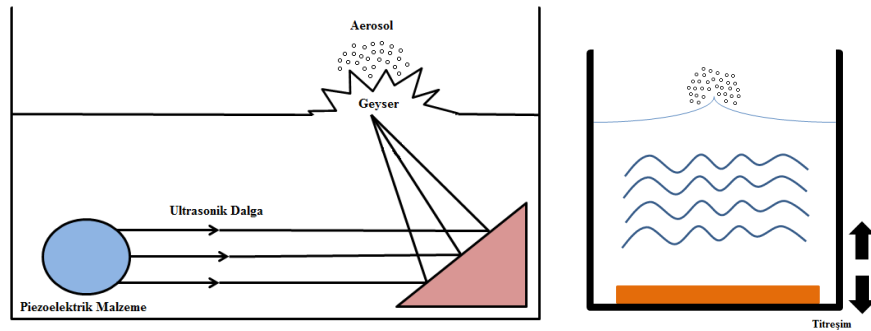


Şekil 4.1 : Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi şematik gösterim [91].

USP tekniğinde; azot gazı taşıyıcı ve inert atmosfer yaratıcı gaz olarak kullanılırken hidrojen gazı ise redükleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Oksitli partikül üretiminde ise sisteme oksitleyici gazlar verilmektedir.

4.2 Ultrasonik Atomizörün Çalışma Prensibi

Ultrasonik atomizörün çalışması temel olarak içerisinde yer alan piezoelektrik dönüştürücüye dışarıdan bir güç kaynağı yardımıyla verilen elektrik enerjisinin, sürekli salınımlar ile ses ötesi dalgalar haline dönüştürülmesine dayanmaktadır. Oluşan bu ses dalgalarının sürekliliği ve üst üste binmesine bağlı olarak gaz-sıvı arayüzeyinde “geyser” ismi verilen üç boyutlu dalgalar meydana gelmektedir. Tekrarlanan bu dalgaların çakışarak üst üste gelmesini etkileyen dört temel etmen yüzey gerilimi, çözelti viskozitesi, atomizör haznesinin şekli ve atomizörün frekansıdır. Geyser oluştuktan sonra yeterli frekans değerine ulaşıldığında ise aerosol oluşumu gerçekleşmektedir. İşlem sırasında elde edilmesi beklenen partikül boyutlarına ve elde edilecek partiküllerin kullanım alanlarına bağlı olarak çok geniş bir aralıkta frekansa sahip farklı atomizörler kullanılabilir. Ancak günümüzde nano boyutta partikül üretimi için yaygın olarak 0,8-2,5 MHz aralığında frekanslara sahip atomizörler kullanılmaktadır [42,80]. Şekil 4.2’de USP yönteminde aerosol oluşumunun şematik gösterimi tanımlanmıştır.

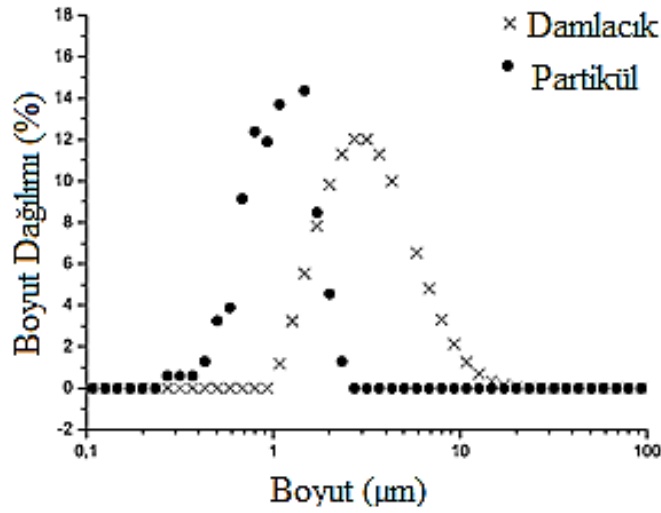


Şekil 4.2 : Ultrasonik atomizörde aerosol oluşum mekanizması [95].

4.3 Damlacık Oluşum Modeli

Temeli aerosol oluşumuna dayanan Ultrasonik Sprey Piroliz yönteminde bir diğer önemli konu da damlacık oluşum modelidir. Bu konu üzerine yapılan çalışmalarda baz alınan iki temel yaklaşım ön plana çıkmaktadır. Bunlardan birincisi, çözelti yüzeyine dik olacak yönde titreştirildiğinde başlangıç titreşiminin iki katı olacak

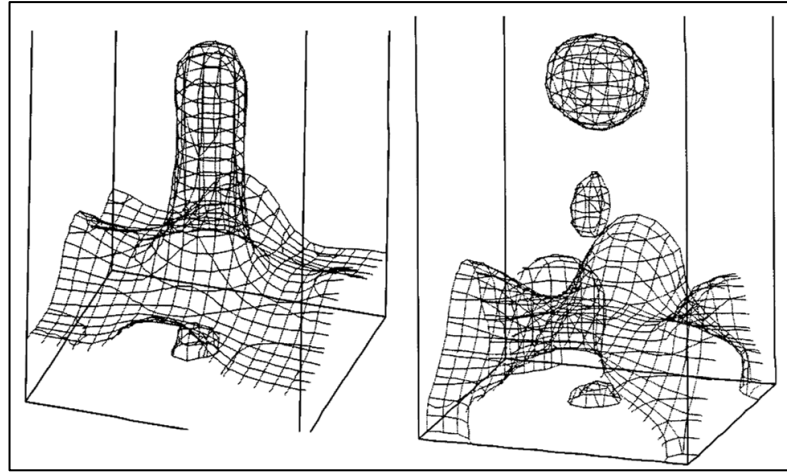
şekilde küçük damlacıkların yada kapiler dalgaların oluşumu ile açıklanmaktadır. Sıvı yüzeyinde kapiler dalgalar nedeniyle oluşan sarsıntılar büyükse, bu durumda benzer bağlardan oluşan boyun vermiş yapılar gözlemlenir. Çözelti derinliğinden daha büyük sarsıntılar oluşturularak boyun veren yapıların oluşumu sağlanabilmektedir. Eğer çözelti derinliği büyük ve sarsıntı yeterliyse oluşan bu kararsız haldeki damlacıkların kopması ve küçük damlacıklar (aerosol) halinde sistem içerisine salınması sağlanabilir. Bu işlemde partikül hacminin çözelti derinliği ve kapiler dalgalar nedeniyle oluşmuş damlacıkların hacmiyle açıklanabildiği belirtilmiştir [96]. Oluşan damlacık ile partikül boyutları arasındaki ilişki Şekil 4.3’de gösterilmektedir.



Şekil 4.3 : Ultrasonik Sprey Piroлиз yönteminde damlacık ve partikül boyutu ilişkisi [97].

İkinci yaklaşım ise kavitasyon mekanizması olarak tanımlanmaktadır. Çok yüksek şiddette ultrasonik titreşim ile çözeltinin alt kısmında meydana gelen patlamalar nedeniyle sıvı içerisinde çok yüksek basınçlar açığa çıkar. Bu basınçlar da sıvıyı ciddi oranda dağıtacak kavitasyonlara neden olmaktadır [96].

Kapiler dalga yaklaşımı baz alınarak yapılan araştırmalarda damlacık boyutu hesaplaması ilk kez Lang [98] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada kapiler dalga piklerinin yeterli titreşim altında kararsız hale gelene kadar büyümesi ardından da yeterli titreşim sağlandığında sıvı yüzeyinden koparak hava ortamında askıda bulunan damlacıklar haline gelmesi belirtilmiştir [98]. Damlacık oluşum modeline ait grafiksel gösterim aşağıda verilmektedir (Bknz. Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : Damlacık oluşum modeli [99].

Kapiler dalga mekanizmasında ilk aşamada ortaya çıkan geyslerden damlacık oluşumu daha önce de belirtildiği üzere titreşimin yeterli seviyeye gelmesine bağlıdır. Bu çerçevede frekans ve ortalama aerosol/damlacık boyutu arasındaki ilişki Peskin ve Raco [100] tarafından araştırılmış ve aşağıdaki eşitlik 4.1’de tanımlanmıştır.

$$d = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte:

d = Ortalama damlacık çapı

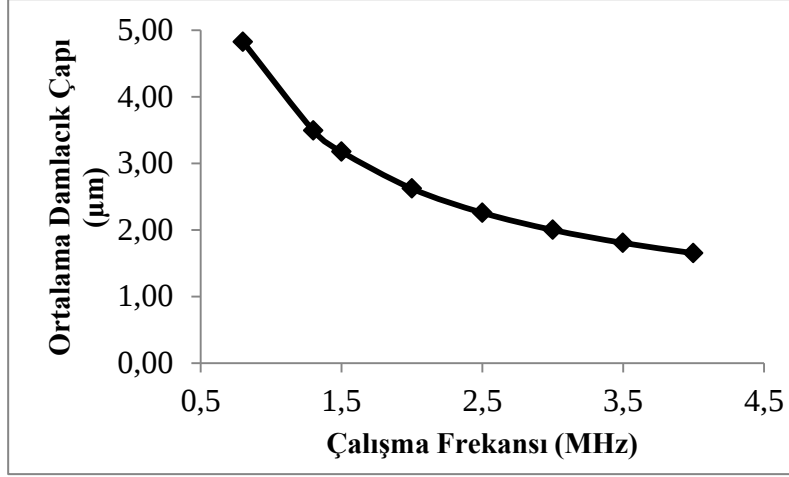
ρ = Çözelti (sıvı) yoğunluğu

γ = Yüzey gerilimi

f = Ultrasonik dalga frekansı

Partikül üretiminde kullanılan çözelti genel özelliklerinin suyun özellikleri ile ($72,9 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-1}$ yüzey gerilimi, 1 g/cm^3 yoğunluk) benzerlikleri göz önünde bulundurulduğunda ortalama teorik damlacık çapının çalışma frekansına göre değişimi Şekil 4.5’te verilmektedir.

Şekilden görüldüğü üzere, ultrasonik atomizörün sahip olduğu frekans değerinin artmasına bağlı olarak damlacık çapında azalma meydana gelmektedir. Bu durumda artan frekans değeri ile daha küçük boyutlara sahip partiküllerin üretilmesi mümkün hale gelmektedir.



Şekil 4.5 : Ortalama damlacık çapının çalışma frekansı ile değişimi.

4.4 Damlacık-Partikül Dönüşüm Mekanizması

USP yönteminde damlacık partikül dönüşüm mekanizması ve damlacık çapının küçülmesi birçok farklı parametreye bağlıdır. Bunlardan en önemlileri damlacık yüzeyi ile merkezi arasında meydana gelen sıcaklık değişimi, damlacığın viskoelastik özellikleri, termodifüzyon katsayısı ve katılma sırasında damlacık yüzeyinde meydana gelen kabuksu yapının geçirgenliğidir [94].

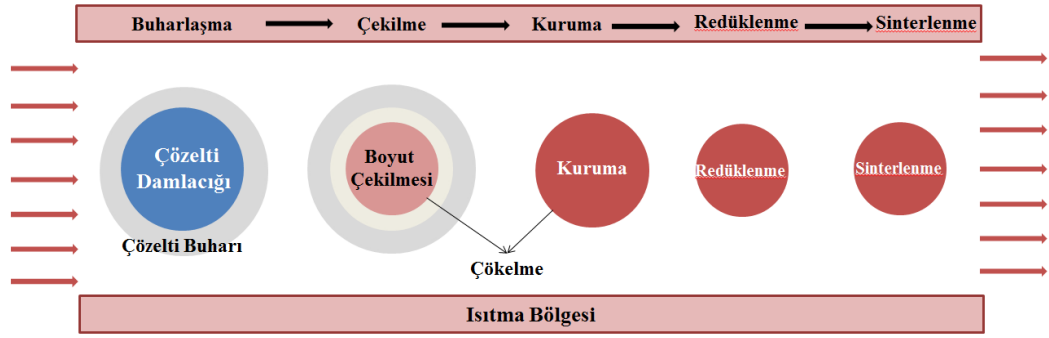
USP yönteminde, yukarıda bahsedildiği gibi birçok farklı parametreye bağlı olan damlacık-partikül dönüşümü temel alınan mekanizmadır. Bu mekanizmaya göre oluşturulmuş damlacıkların boyut değerleri temel alınırsa ortalama toz partikül boyutu aşağıdaki eşitlik (eşitlik 4.2) kullanılarak hesaplanabilmektedir [42,94].

$$d_p = d \left(\frac{c_{pr} M_p}{\rho_p M_{pr}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte belirtilen d_p partikül çapını, ρ_p üretilen malzemenin yoğunluğunu, M_p üretilen malzemenin molekül ağırlığını, c_{pr} çözeltinin konsantrasyonunu ve M_{pr} de çözeltinin molekül ağırlığını ifade etmektedir.

Damlacık oluşumundan sonra damlacıktan partiküle geçiş süreci beş aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar i) buharlaşma ile damlacık boyunun çekilmesi, ii) çökeltme, iii) kuruma, iv) redüklenme ve v) sinterlenmedir [42]. Bu mekanizmanın şematik gösterimi Şekil 4.6'da verilmektedir.

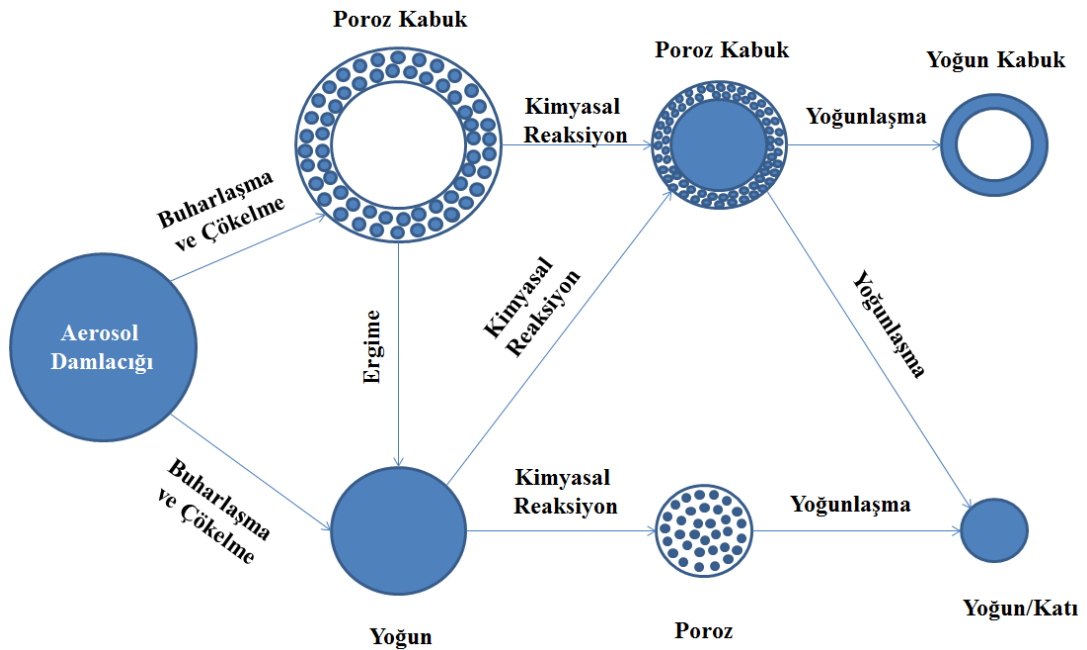
Şekilden de görüldüğü üzere fırın içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar birbirini takip ederek partikül üretimi gerçekleşmektedir.



Şekil 4.6 : Damlacık-Partikül Dönüşüm Mekanizması [101].

4.5 Son Ürüne Etki Eden İşlem Parametreleri

USP yönteminde partikül oluşum mekanizması, oluşan partikülün çapı, boyut dağılımı ve morfolojisi birçok parametreye bağlıdır. Partikül boyutuna daha önce de belirtildiği gibi oluşan damlacık konsantrasyonuna etkiye bulunan başlangıç çözeltisi konsantrasyonu, işlem sıcaklığı ile işlem süresi arasındaki ilişki ve yine daha önce bahsedildiği üzere oluşan damlacık çapını belirlemede en etkin rol oynayan ultrasonik atomizör frekansıdır (Bknz. Şekil 4.5). Ayrıca başlangıç çözeltisinin de ürün özelliklerinde etkili olduğu söylenebilir. Bu üretim parametreleri ürün özelliklerinden bağımsız olarak istenildiği gibi değiştirebileceğimiz parametrelerdir [42,80,91]. Bu parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilebilecek farklı morfolojilerdeki ürünler Şekil 4.7’de gösterilmektedir.



Şekil 4.7 : USP yöntemi ile elde edilebilecek farklı morfolojilerdeki ürünler [102].

4.5.1 Başlangıç çözeltisi

Başlangıç çözeltisi olarak kullanılan çözeltinin gerek fiziksel ve gerekse de kimyasal özellikleri ürün boyutunu etkilemektedir. Fiziksel olarak kullanılan çözeltinin uçuculuğu ve çözünürlüğü ürünün özelliklerine etki eden başlıca parametrelerdir. Kullanılan malzemelerin çözünürlük ve kristal davranışı incelendiğinde tozun morfolojik yapısı üzerinde etkili olduğu söylenebilir ancak bu parametreler ürün morfolojisini belirlemede tek başına etkin değildir [102,103].

4.5.2 Sıcaklık etkisi

İşlem sırasında fırın içerisinde gerçekleşen ve USP tekniği ile üretimin ikinci kademesini oluşturan çökeltme sonrası açığa çıkan sıcaklık-zaman profili oluşan birincil partiküllerin boyut ve boyut dağılımına önemli derecede etkide bulunmaktadır. Sıcaklık etkisini inceleyebilmek adına yapılan çalışmalarda, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında çok ince partiküllerin birbirleri ile temas etmesi sonucunda birleşmesi ve sonrasında düşük spesifik yüzey alanına sahip aglomere olmuş partiküllerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında sıcaklık düştükçe daha az sayıda temasın olduğu ve daha yüksek spesifik yüzey alanına sahip düzensiz morfolojilerdeki aglomerelerin oluştuğu belirtilmektedir [42,104].

4.5.3 Taşıyıcı gaz debisi etkisi

USP yöntemi kullanılarak yapılan deneyler sonrasında elde edilen partiküllere sıcaklık ve başlangıç çözeltisinin yanında, taşıyıcı gaz debisi de etki etmektedir. Bu etki Okuyama ve meslektaşları [105] tarafından yapılan çalışmada şu şekilde açıklanmıştır: sıcaklık, ortam basıncı ve taşıyıcı gaz debisi başlangıç çözeltisinden aerosol oluşumuna ve daha sonraki aşamada buharlaşmaya etki etmektedir. Bu noktada sabit sıcaklık ve basınç altında taşıyıcı gaz debisi değiştirildiğinde partikül boyutu üzerinde önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir. Bu bağlamda taşıyıcı gaz debisi azaldıkça daha büyük partiküllerin oluşacağı, gaz debisi arttığında ise tam tersi bir durumun gözlemleneceği belirtilmiştir [105]. Ayrıca kullanılan taşıyıcı gaz debisinin önemi, USP yönteminde kullanılan laboratuvar tipi fırınların ısıtma bölgeleri göz önüne alındığında daha iyi anlaşılmaktadır. Taşıyıcı gaz debisinin damlacığın fırın içerisinde kalan sürede USP işleminin beş temel aşamasının gerçekleşmesine izin vermesi istenilen bileşim ve saflıkta partikül üretimi için büyük önem arz etmektedir.

4.5.4 Konsantrasyon etkisi

Partikül oluşumuna en fazla etki eden parametre oluşan damlacıkların sahip olacağı konsantrasyonu ve dolayısıyla da oluşan ilk partikül içerisindeki ürün miktarını belirlemede etkin olan çözelti konsantrasyonudur. Eğer ultrasonik atomizör kullanılarak üretilen damlacığın merkezindeki konsantrasyon, damlacık sıcaklığındaki çözeltinin denge doyumundan büyük veya bu değere eşit ise yüzeyde meydana gelen çekirdeklenme damlacık boyunca meydana gelen çökelmeyi hızlandırır ve hacimsel çekilme gözlenir. Ancak eğer damlacığın merkezindeki çözelti konsantrasyonu denge doyumundan düşük ise bu durumda yüzey çekirdeklenmesi gerçekleşir. Bu durumda son üründen beklenen özelliklere göre çözelti konsantrasyonu belirlenebilir. Bir başka deyişle yüksek konsantrasyon hacimsel çökelmeler için uygunken düşük konsantrasyon yüzey çökmesinin gerçekleşmesi için uygundur [42,94].

Hacimsel çökmenin gerçekleştiği durumlarda partiküller ısıtılmış bölgede yeterli sürelerde kalabiliyorsa yoğun ve boyut dağılımı düşük olan katı partiküller elde edilmektedir. Ancak damlacıklar sistem içerisinde yeterli sürelerde kalmazlarsa poroziteli ve dar boyut dağılımına sahip partiküller elde edilir. Yüzey çökmesi gerçekleştiğinde ise dar boyut dağılımına sahip içi boş veya yoğun yapılar elde edilmektedir. Bazı durumlarda ise bu partiküller geniş boyut dağılımına sahip olabilmektedir [42,105].

Bunun yanında konsantrasyon artışının daha önce açıklanan damlacık-partikül dönüşüm modeline göre partikül boyutuna da doğru orantılı olarak etki ettiği bilinmektedir [42].

5. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Nano boyuta sahip partiküllerin/malzemelerin üretimi üzerine olan ilgi son yıllarda giderek artmaktadır. Nano boyutlu metal partikülleri/tozları, ileri teknoloji malzemelerinin vazgeçilmez hammaddeleri olup, uygulama alanları çok değişik sektörlerle yayılmış durumdadır. Uzay-havacılık, otomotiv, elektrik-elektronik, kimya, çevre, enerji, tıp ve savunma sanayi en önemli uygulama alanlarıdır.

1990'lı yılların başından itibaren “nano boyutlu toz, nanopartikül, nanokristal ve nanoyapı” kelimeleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Nano boyutlu tozlar ve partiküller çok farklı şekillerde elde edilmektedir. Bunlar arasında asal gaz yoğunlaştırma metodu, lazer metodu, ark plazma tekniği, kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi, mikrodalga plazma metodu, çözeltiden çöktürme, mekanik alaşımlama ve sol-jel metodu yaygın kullanılanlarıdır. Bunlardan bir tanesi de ultrasonik sprey piroliz (USP) tekniğidir. USP yöntemi, küresel ve aglomere olmamış nano boyutlu partiküllerin/tozların üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir [29,75,93].

Uzun bir zamandır metalik, intermetalik ve seramik yapıların üretilmesi ve bunların yanında çeşitli alaşımların ve oksitli yapıların üretilmesi konusunda kullanılmakta olan USP yöntemi, nanopartikül üretiminde başarılı sonuçlar vermeye devam etmektedir.

Özellikle havacılık endüstrisinde mükemmel mekanik özellikleri nedeniyle dikkat çeken CuNi ve CuNiIn alaşımları endüstriyel anlamda önem kazanmıştır. Bunun yanında pek çok manyetik ve optik uygulamaları ile kimya ve biyomedikal uygulamaları da bulunan bu alaşımlar günümüze kadar geleneksel yöntemler ile üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir.

Yukarıda belirtildiği gibi, havacılık sektöründen, kimya ve medikal sektörlerine kadar birçok uygulama alanına sahip ve kullanımı günden güne genişleyen CuNi ve CuNiIn alaşım partiküllerinin nano ve mikronaltı boyutlarda üretimleri kritik öneme sahip bir konu haline gelmiştir. Endüstriyel ihtiyaçların karşılanması için bu konu

üzerine bilimsel çalışmalar yoğunlaşarak devam etmektedir. Aşağıda bu alaşımların üretimi üzerine yapılan çalışmalar özetlenmektedir.

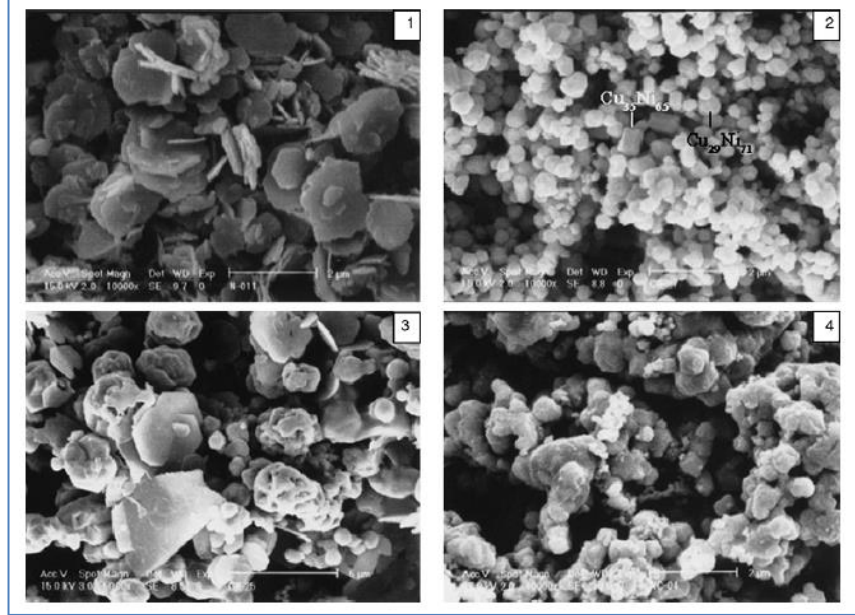
Bu malzemelerin üretimleri konusunda yapılan çalışmalara baktığımızda, endüstriyel anlamda hayata geçirilmiş olması nedeniyle, en önemli yöntemin gaz atomizasyon yöntemi olduğu görülmektedir. Özellikle titanyum esaslı malzemelerin sürtünmelerden dolayı aşınmasını engellemek amacıyla kullanılan CuNi ve CuNiIn alaşımlarının, inert gaz atmosferinde atomizasyon yöntemi ile üretildiği belirtilmektedir [18]. Sulzer Firması'nın gaz atomizasyon yöntemiyle ürettiği CuNiIn alaşımlarının SEM görüntüsü Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Bu yöntemle üretilen partiküllerin küresele yakın morfoloji sergilediği ve boyutlarının ortalama 45 µm olduğu ifade edilmiştir.



Şekil 5.1 : CuNiIn alaşımına ait SEM görüntüsü [18].

Nanoyapılı CuNi alaşım partikülleri gaz atomizasyon, sol-jel, mikro-emülsiyon, hidrotermal, mekanik alaşımlama, ark plazma, polimerik destekli kimyasal yöntem, polyol sentezi, oksitlerden hidrojen redüksiyonu yöntemleri gibi farklı teknikler kullanılarak üretilmektedir [17,19-25]. Yüksek katma değere sahip CuNi ve CuNiIn nano-alaşım partiküllerinin üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve ekonomik olarak üretilmesi için bilimsel çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Songping ve ekibi [4] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, CuNi alaşım tozları, metal tuzları, sodyum karbonat, hidrotermal indirgeme ajanı olarak formik asit ve saçılma ajanı olarak glutin, polivinilpiroliden (PVP), polietilen glikol (PEG) ve sodyum dodesil sülfat (SLS) kullanılarak hidrotermal yöntem ile üretilmiştir. Belirtilen katkıları ile hidrotermal yöntemle ürettikleri CuNi alaşım partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 5.2'te verilmektedir. Koruyucu ajan olarak polietilen glikol

kullanıldığında pul şeklinde ve 2,0-3,0 μm boyutlarında, jelatin kullanıldığında çok yüzeyli ve 0,5 μm boyutlarında, polivinilpiroliden kullanıldığında küresel benzeri ve pulsu ve sodyum dodesil sülfat kullanıldığında ise karmaşık bir yapı elde edilmiştir.



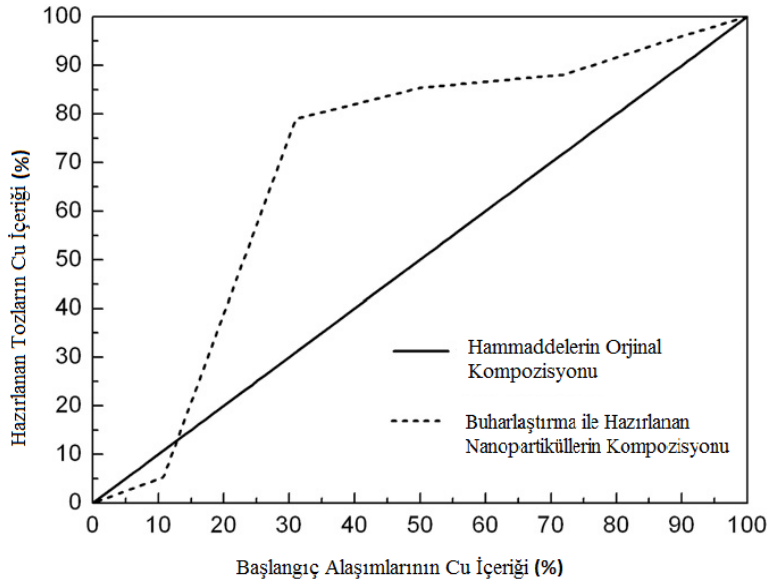
Şekil 5.2 : CuNi alaşımlarına ait SEM görüntüsü (Kullanılan koruyucu madde: 1) PEG 2) Glutin 3) PVP ve 4) SLS) [4].

Saeed ve ekibi [16] tarafından yapılan çalışmada, CuNi alaşım nanopartikülleri metal asetat tuzları ve saf suya ek olarak yüzey aktifleştirici olarak sodyum dodesil sülfat, polioksietilen, isooktilfenil eter, amonyak çözeltisi ve hidrazin hidrat kullanılarak hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Ban ve ekibi [17] elemental Cu (partikül boyutu <63 μm) ve Ni (partikül boyutu <150 μm) partiküllerini kullanarak CuNi alaşım tozlarını mekanik öğütme yöntemi ile üretmişlerdir.

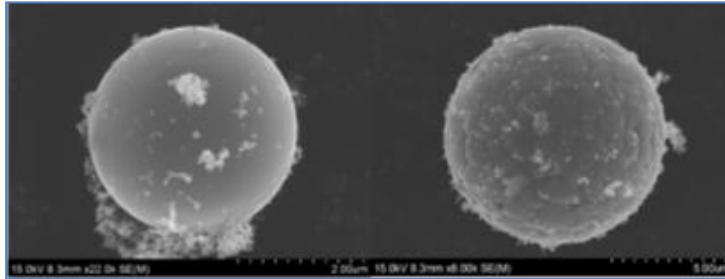
Leo'n-Quiroz ve grubu [19] tarafından yapılan araştırmada, CuNi nano alaşımlarını polimerik destekli kimyasal yöntemle üretmişlerdir. Çalışmalarında metalik tuzlara ilaveten sitrik asidi şelatlaştırıcı ajan ve etilen glikölü polimerleştirici ajan olarak kullanarak elde ettikleri ara ürünü kalsinasyon işlemine tabi tutarak iki adımlı üretim yöntemi kullanmışlardır.

CuNi alaşım partiküllerinin üretim sisteminin geliştirilmesi üzerine çalışan Song ve ekibi [24], saf Ni ve Cu tozlarını kullanarak argon gazı ortamında ark fırınında ergitme işlemi ile alaşım tozlarını üretmişlerdir. Ancak ürünün kimyasal kompozisyonun kontrolünde zorluklar bulunmaktadır. Şekil 5.3'de kullanılan hammadde ve ürünün kimyasal kompozisyon değişimi görülmektedir. Küresel

morfolojide üretilen partiküller, yüzey enerjilerinin çok yüksek olması nedeniyle çok fazla aglomere olmuş ve ortalama partikül boyutu 50 nm olarak verilmektedir. Fakat nanopartiküllerin aglomerasyonu sonucu 5 μm boyutundan daha küçük düzgün yüzeyli partiküller de elde edilmiştir (Bknz. Şekil 5.4).

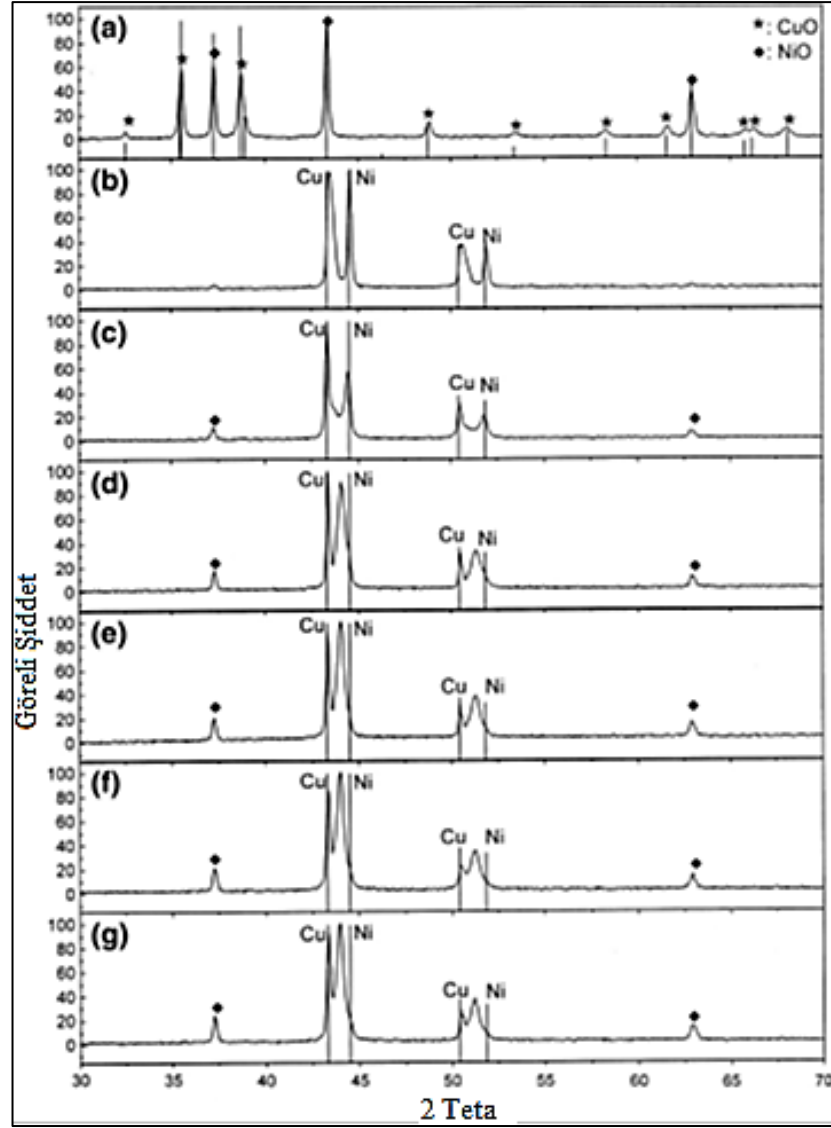


Şekil 5.3 : Başlangıç malzemesi ve nanopartikül kompozisyonu [24].



Şekil 5.4 : NiCu alaşım partiküllerine ait FESEM görüntüsü [24].

Konu üzerine gerçekleştirilen diğer bir çalışmada ise Cangiano ve ekibi [25], iki farklı üretim yöntemi üzerine çalışmalarını yoğunlaştırmışlardır. Bakır ve nikel oksit mekanik karışımlarına hidrojen redüksiyonu uygulayarak farklı üretim koşullarına bağlı olarak 20–500 nm boyutlarında düzensiz şekil morfolojisine sahip alaşım partiküllerini üretmişlerdir. Fakat üretilen alaşım partiküllerinde Şekil 5.5'deki XRD analizlerinde belirtildiği gibi oksit kalıntıları bulunmaktadır. XRD grafikleri incelendiğinde yapıda var olan oksit kalıntılarının üretilen malzemelerin özelliklerinde değişikliklere ve sonuç üründen beklenen özelliklerin elde edilememesine yol açacağı söylenebilir.



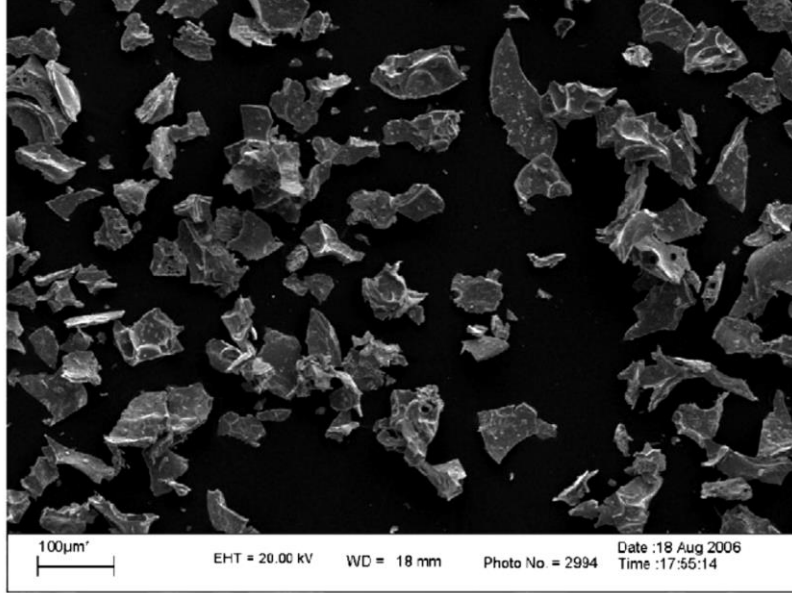
Şekil 5.5 : Mekanik öğütme yöntemi ile üretilmiş CuNi alaşımlarına ait XRD grafiği [25].

Salgado ve ekibi [106] yapmış oldukları çalışmada, 110-170 μm boyutlarında küresele yakın morfolojide CuNi alaşımlarını atomizasyon yöntemi ile üretmişlerdir.

Farklı bir çalışmada, Songping ve ekibi [107], metal tuzları, sodyum karbonat ve formik aside ilaveten koruyucu ajan olarak polietilenglikol ve jelatin kullanarak hidrotermal yöntem ile CuNi alaşım tozlarını üretmişlerdir. Koruyucu ajan olarak polietilen glikol kullanıldığında pul şeklinde ve 1,8-2,0 μm boyutlarında partiküller üretilmiştir. Diğer taraftan jelatin kullanıldığında çok yüzeyli ve 0,5-0,8 μm boyutlarında alaşım partiküllerinin hazırlandığını belirtmişlerdir.

Cangiano ve arkadaşları [108] tarafından yapılan bir başka çalışmada sitrat jel yöntemi kullanarak nano yapıli bakır nikel alaşımı üretmişlerdir. Bakır-nikel nitrat

tuzlarından Cu/Ni=1 stokiometrisine sahip sulu çözelti hazırlamışlar ve ardından bu çözeltiye kompleks oluşturuca ajan olarak sitrik asit çözeltisi katmışlardır. Daha sonra parçalanma, kalsinasyon ve redüklenme aşamalarını gerçekleştirerek partikülleri üretmişlerdir. Fakat üretilen partiküller aşağıda Şekil 5.6'dan da görülebileceği gibi düzensiz morfolojiye sahiptir.



Şekil 5.6 : CuNi nanoyapılı partiküllere ait SEM görüntüsü [108].

Kritik uygulamalara sahip CuNiIn alaşım partiküllerinin üretimi üzerine yapılan bilimsel çalışmalar sınırlı sayıda bulunmaktadır. CuNiIn alaşım partiküllerinin çeşitli malzemeler üzerine yapılan kaplamalarının sergiledikleri özellikler üzerine çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalarda değişik kompozisyonlarda CuNiIn alaşım tozları Ti-6Al-4V ve Al-Mg-Si gibi çeşitli alaşımlar üzerine plazma sprej yöntemi başta olmak üzere, ark sprej, tabanca sprej, elektro biriktirme ve alev püskürtme yöntemleri kullanılarak kaplanmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda titreşimli aşınma dayanımı düşük olan bu alaşımların, CuNiIn alaşım tozlarının kaplanması sonrasında aşınma dayanımlarının arttığı belirtilmiştir [71-73,109-118].

Yapılan literatür taraması sonucunda görülmektedir ki; CuNi ve CuNiIn alaşım tozları ve bu tozlar kullanılarak elde edilen kaplamalar hem bilim dünyasının hem de endüstrinin yoğun ilgisini çekmektedir. Özellikle endüstrinin ihtiyaç duyduğu bu alaşım tozlarının küresel morfolojide, boyut kontrollü ve istenilen kompozisyonlarda üretimi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu bağlamda tez

alışması kapsamında CuNi ve CuNiIn alaşım tozunun üretilmesi konusuna yeni bir açılım getirerek, bu alaşım tozlarının küresel morfolojide ve nano yapılı olarak daha önce uygulaması görülmemiş olan USP-HR yöntemiyle üretilmesi konusunda çalışmalar yapılarak üretilimi sağlanmış ve incelenen parametreler göz önünde bulundurularak üretim optimizasyonu yapılmıştır. Ayrıca tercih edilen yöntemin tek aşamalı ve sürekli bir yöntem olması, bileşim kontrolünün sağlanabilmesi gibi nedenlerle gerek literatüre ve gerekse de endüstriyel uygulama anlamında önemli oranda katkı sağlaması hedeflenmektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yukarıdaki bölümlerde belirtildiği üzere gerek mekanik gerekse de optik ve manyetik özellikleri ile manyetik malzeme üretimi, katalist üretimi ve çeşitli alaşımların mekanik özelliklerinin geliştirilmesi gibi uygulamaları bulunan CuNi ve CuNiIn alaşımlarının nano boyutta üretilmesi önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Bu bölümde de CuNi ve CuNiIn alaşımlarının üretilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği, teçhizat, kimyasal malzemeler ve diğer detaylar açıklanmıştır.

6.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Malzeme ve Teçhizat

Yapılan deneyisel çalışmalar sırasında farklı konsantrasyonlara sahip stabil çözeltilerin hazırlanması amacıyla Merck firmasından tedarik edilmiş yüksek safiyette bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich firmasından tedarik edilmiş indiyum sülfat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) ve AlfaAesar firmasından tedarik edilmiş indiyum nitrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) tuzları ile saf su kullanılmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin hazırlanması sırasında gerekli miktarlarda metal tuzu tartımının ardından saf su ile çözümlendirme işlemi yapılmış olup, karıştırma işleminin gerçekleştirilmesi amacıyla MTops marka MS-300 modeli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Kullanılan tuzların saf su içerisinde tamamen çözünmesi ve homojen bir çözelti elde edilebilmesi amacıyla 30 dakika süresince karıştırma yapılmıştır.

Başlangıç çözeltilerinden aerosol oluşturulması amacıyla kullanılan ve yöntemde en büyük öneme sahip olan ultrasonik atomizör, BRC marka olup 1,7 MHz frekans değerine sahiptir.

Başlangıç çözeltilerinden aerosol oluşturulması amacıyla kullanılan ve sistemde en büyük öneme sahip olan ultrasonik atomizör, BRC marka olup 1,7 MHz frekans değerine sahiptir.

Üretilen aerosol damlacıklarının fırın içerisinde ısı parçalanmasının ve redüklenmesinin gerçekleşmesini sağlamak amacıyla 700 mm uzunluğunda ve 20 mm çapta kuvars reaktör tüpler yardımcı ekipman olarak kullanılmıştır. Ayrıca ultrasonik atomizör ile kuvars reaktör arasındaki bağlantıyı sağlamak amacıyla farklı ölçülerde yine kuvars bağlantı ekipmanları kullanılmıştır. Bağlantı ekipmanları ve kuvars reaktör kullanımı ile sisteme taşınan aerosol damlacıklarının deneysel çalışma sıcaklıklarında ısı parçalanmasının ve redüklenmesinin gerçekleştirilmesi amacıyla Nabertherm firması tarafından üretilen tek zonlu, 1200 °C maksimum sıcaklık skalasında çalışan ve 250 mm ısıtma bölgesine sahip R50/250/12 model laboratuvar tipi fırın kullanılmıştır.

Deneylere başlamadan önce düzenek içerisinde inert atmosfer oluşturmak amacıyla %99,998 safiyete sahip azot (N_2) gazı kullanılmıştır. Temizleme işlemi sonrasında ısı parçalanma bölgesine (fırın içerisine) oluşturulan aerosol damlacıklarının taşınması ve redüklenmesi amacıyla yine yüksek safiyette hidrojen (H_2) gazı kullanılmıştır. Gaz akış debilerinin stabilizasyonunu sağlamak amacıyla da Aalborg firması tarafından üretilmiş akış ölçer kullanılmıştır.

Isı parçalanma işleminin ardından hidrojen gazı ile redüklenme işlemi gerçekleşmektedir. Bu işlem sonucunda elde edilen partiküller, içerisinde Merck firması tarafından üretilmiş %99,99 safiyete sahip etanol (C_2H_5OH) bulunan Borucam marka 100 ml hacimli toz toplama şişelerinde biriktirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan ultrasonik spray piroliz tekniğinin şematik gösterimi Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Ultrasonik Spray Piroliz Tekniği Görünümü.

6.2 Başlangıç Çözeltilerinin Hazırlanması

Yapılan çalışmalarda bakır, nikel ve indiyum kaynağı olarak sırasıyla yüksek safiyette bakır nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), indiyum sülfat ($\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$) ve indiyum nitrat ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) tuzları kullanılmıştır. Belirlenen konsantrasyonlara sahip çözeltilerin hazırlanması için metal tuzları ile birlikte saf su kullanılmıştır. Saf su ile metal tuzları beher içerisine koyularak manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmış ve homojen çözeltiler elde edilmiştir.

6.3 Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar, bakır-nikel (CuNi) ve bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım partiküllerinin üretilmesi amacıyla iki grup halinde gerçekleştirilmiştir. İlerleyen bölümlerde bu iki alaşım partikülünün üretimi amacıyla yapılan deneyler detaylı olarak anlatılmıştır.

6.3.1 Bakır-nikel alaşım partikülü üretimi

CuNi alaşım partiküllerinin USP-HR tekniği ile üretiminde, çalışma parametreleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : CuNi üretimi için çalışma koşulları.

Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (mol/L)	Gaz Akış Debisi (L/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)	Deney Süresi (saat)
700	0,1	0,5	1,7	2
	0,3	0,5	1,7	2
	0,5	0,5	1,7	2
	0,1	0,5	1,7	2
800	0,3	0,5	1,7	2
	0,5	0,5	1,7	2
	0,1	0,5	1,7	2
	0,3	0,5	1,7	2
900	0,5	0,5	1,7	2

Deney düzeneğinin kurulmasının ardından ultrasonik atomizörde aerosol oluşumuna başlamadan önce sistem içerisinde bulunan havanın temizlenmesi ve inert atmosfer oluşturulması amacıyla 0,5 L/dak akış debisi ile azot gazı kullanılmıştır.. Ardından azot gazı kapatılarak ultrasonik atomizörde üretilen aerosol, taşıyıcı ve redükleyici olarak kullanılan hidrojen (H₂) gazı yardımı ile istenilen redüksiyon sıcaklığına getirilmiş fırın içerisine taşınmıştır.

Burada gerçekleşen ısıl parçalanma ve redüklenme işlemlerinin ardından elde edilen partiküller içerisinde etanol bulunan üç adet seri bağlanmış toz toplama (gaz yıkama) şişesi içerisinde toplanmıştır.

DeneySEL çalışmalar sonrasında elde edilen partiküllerin tamamını alabilmek amacıyla kullanılan toz toplama şişeleri ultrasonik banyo içerisine yerleştirilerek bu şişelerin duvarlarına ve tabanına yapışan partiküller geri kazanılmıştır. Ardından gaz yıkama şişelerinde bulunan etanol santrifüj tüplerine aktararak 30 dakika süreyle santrifüj işlemi uygulanmıştır. Bu işlemin ardından elde edilen partiküllere etanol ile yıkama yapılmıştır.

6.3.2 Bakır-nikel-indiyum alaşım partikülü üretimi

CuNiIn alaşım nanopartiküllerinin USP-HR yöntemi kullanılarak üretilmesi sırasında, nihai ürünlerdeki değişimi gözlemlemek amacıyla sabit taşıyıcı gaz debisi ve frekans değerlerinde sıcaklık (700, 800 ve 900 °C) ve çözelti konsantrasyonu (0,1 ve 0,3 M) taraması yapılmıştır. Çizelge 6.2’de bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım tozlarının üretilmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalara ait çalışma parametreleri verilmiştir.

Çizelge 6.2 : CuNiIn üretim parametreleri.

Konsantrasyon (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Gaz Akış Debisi (L/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)	Deney Süresi (saat)
0,1	700	0,5	1,7	2
	800	0,5	1,7	2
	900	0,5	1,7	2
0,3	700	0,5	1,7	2
	800	0,5	1,7	2
	900	0,5	1,7	2

Deneyler sırasında bakır nikel üretiminde olduğu gibi güvenlik koşullarının sağlanması, sistem içerisinde bulunan havanın temizlenmesi ve inert atmosferin

oluşturulması amacıyla ultrasonik atomizörde aerosol oluşumuna başlanmadan önce azot gazı (0,5 L/dak) kullanılarak temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından ultrasonik atomizörde üretilen aerosol taşıyıcı ve redükleyici olarak kullanılan hidrojen (H₂) gazı ile istenilen redüksiyon sıcaklığına getirilmiş fırına taşınmıştır.

Fırın içerisinde gerçekleşen ısı parçalanma ve redüklenme işlemlerinin ardından elde edilen partiküller içerisinde etanol bulunan toz toplama şişeleri içerisinde toplanmıştır.

Farklı iki grup halinde üretilen gerek CuNi gerekse de CuNiIn alaşım partiküllerinin karakterizasyon çalışmaları için öncelikle ön numune hazırlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. X işınları difraktometresi ile faz analizleri için difrakte olmayan silisyum tek kristal altık üzerine ultrasonik banyoda homojenize edilmiş yoğun partikül süspansiyonundan damlatma işlemi uygulanmış ve etanolün uçurulması ile tek kristal üzerinde kaplama yapılmıştır. X-işınları faz analizi (XRD) Philips 1700 model cihazda gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri (SEM) için zımparalama ve parlatma gibi numune hazırlık ön işlemleri uygulanmış alüminyum altlıklar hazırlanmış ve üzerine elde edilen partiküller süspansiyondan damlatılmış ve kurutulmuştur. Ardından elektron mikroskobu incelemeleri için 45 saniye süresince 5 mA akımda platin kaplanmıştır. SEM ve EDS analizleri JEOL FEG-SEM alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

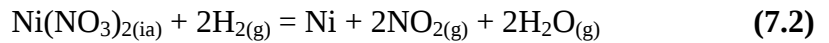
Bu bölümde CuNi ve CuNiIn alaşım tozlarının USP-HR yöntemi ile üretim koşullarının optimiasyonu için yapılan deneysel çalışmalara ait sonuçlar incelenmiştir. Bu amaçla USP-HR reaksiyon mekanizması ile birlikte sıcaklık, konsantrasyon gibi üretim parametrelerinin ürün boyut ve morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca üretim sonrasında partiküllerin tanımlanması ve karakterize edilmesi amacıyla yapılan karakterizasyon çalışmalarına yer verilmiştir.

7.1 Bakır-Nikel Üretimi Deneysel Sonuçları

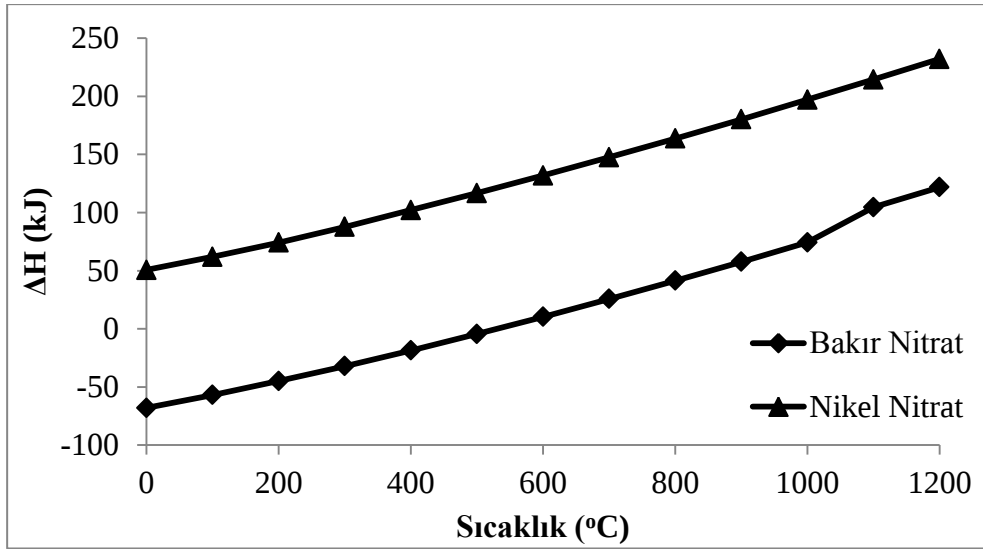
Bu bölümde birinci grup çalışmalarda üretilen CuNi alaşım tozlarının üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir.

7.1.1 Parçalanma reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi

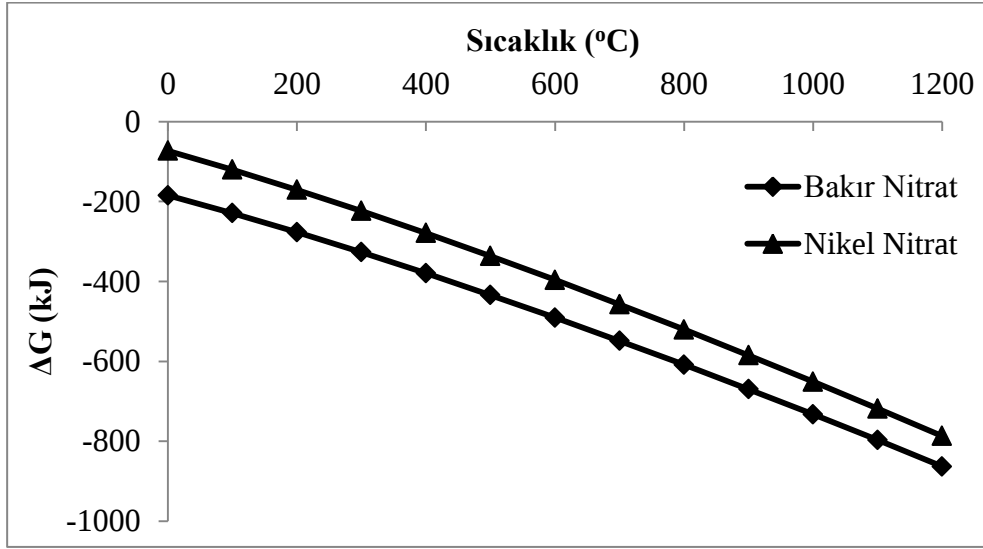
Farklı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde optimum üretim koşullarının ve özelliklerin belirlenebilmesi için, bakır nitrat ve nikel nitrat tuzlarından hazırlanan başlangıç çözeltilerinden elde edilen aerosol damlacıklarının taşıyıcı ve redükleyici gaz yardımıyla fırına taşınmasını takiben meydana gelen termal parçalanma ve redüklenme işlemine ait kimyasal reaksiyonlar 7.1 ve 7.2 numaralı eşitliklerde verilmiştir.



Eşitlik 7.1 ve 7.2’de verilen reaksiyonlar için termodinamik inceleme HSC Chemistry 5.11 programı ile 0-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 7.1 a ve b’de sırasıyla bakır nitrat ve nikel nitrat tuzlarının hidrojen redüksiyonu sırasında sıcaklığa bağlı olarak değişen Entalpi (ΔH°) ve Gibbs Standart Serbest Enerjisi (ΔG°) değerlerine ait grafik verilmiştir.



a)



b)

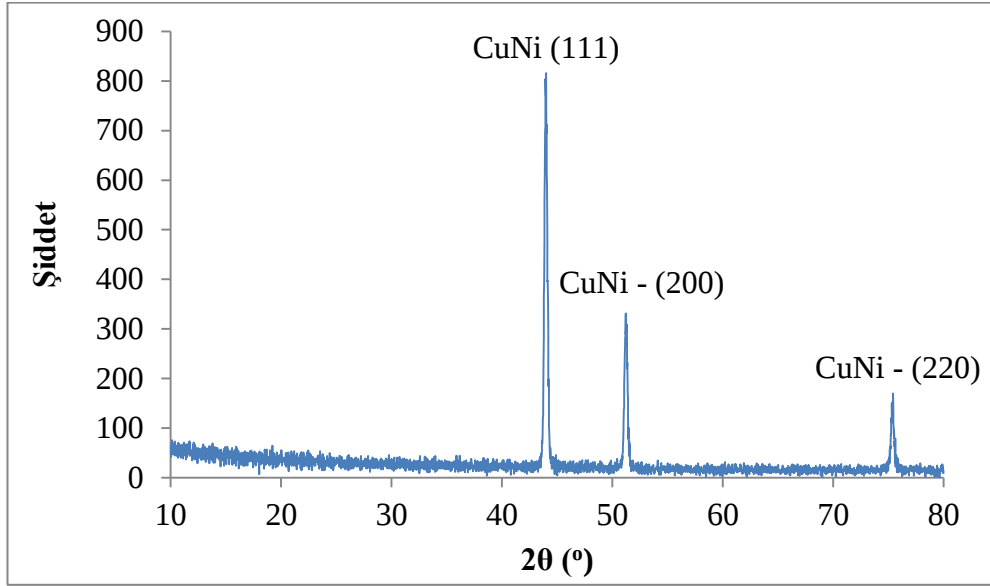
Şekil 7.1 : Başlangıç tuzlarının a) Entalpi ve b) Serbest Enerji değişimleri.

Elde edilen Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) değerlerinin sıfırın altında olması, reaksiyonun termodinamik olarak ileri yönde gerçekleşeceği, bir diğer deyişle bakır ve nikel nitrat tuzlarından bakır ve nikel elementlerinin hidrojen ortamında redükleneyeceği öngörülmektedir.

7.1.2 X-ışınları difraksiyonu faz analizi

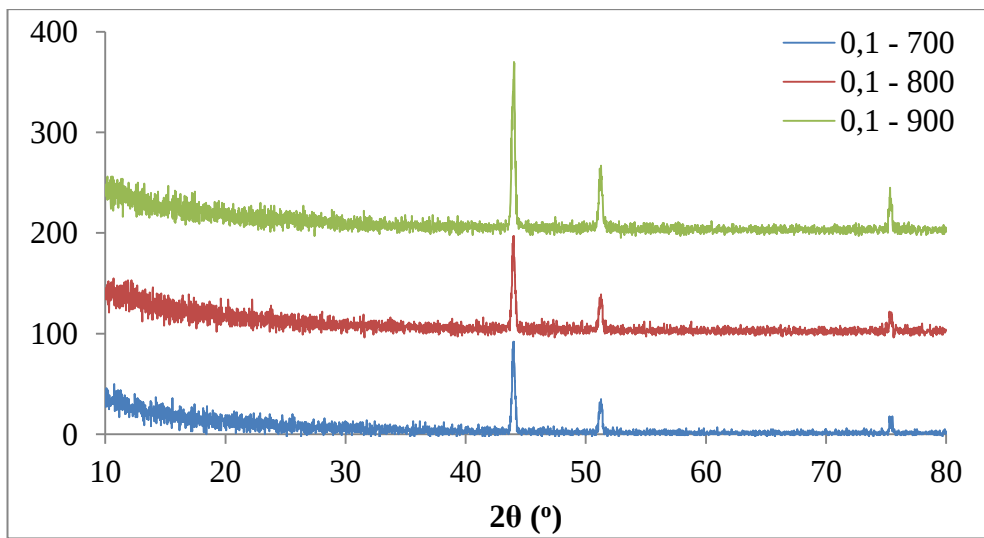
Üretilen CuNi alaşım partiküllerinin kristal yapılarının, elde edilen fazların, değişik konsantrasyon ve sıcaklıklardaki kristalizasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla Philips 1700 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Şekil 7.2’de 0,3 M başlangıç çözeltisi kullanılarak 800 °C işlem sıcaklığında üretilmiş CuNi alaşım

partiküllerine ait XRD grafiği verilmiş olup aynı grafik üzerinde CuNi yapılarına ait kristalografik düzlemler belirtilmiştir.

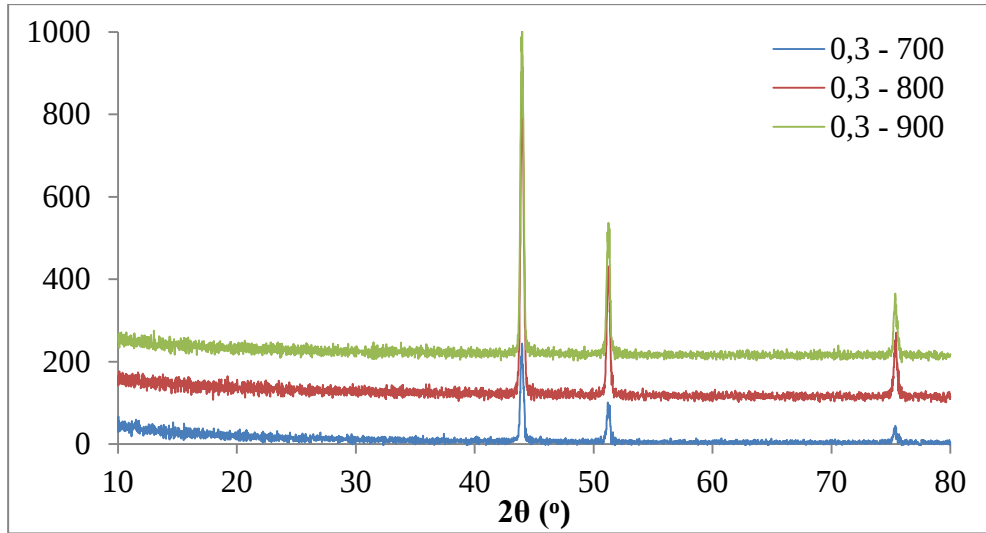


Şekil 7.2 : 0,3 M başlangıç çözeltisinden 800 °C sıcaklıkta üretilmiş partiküllere (CuNi) ait XRD grafiği.

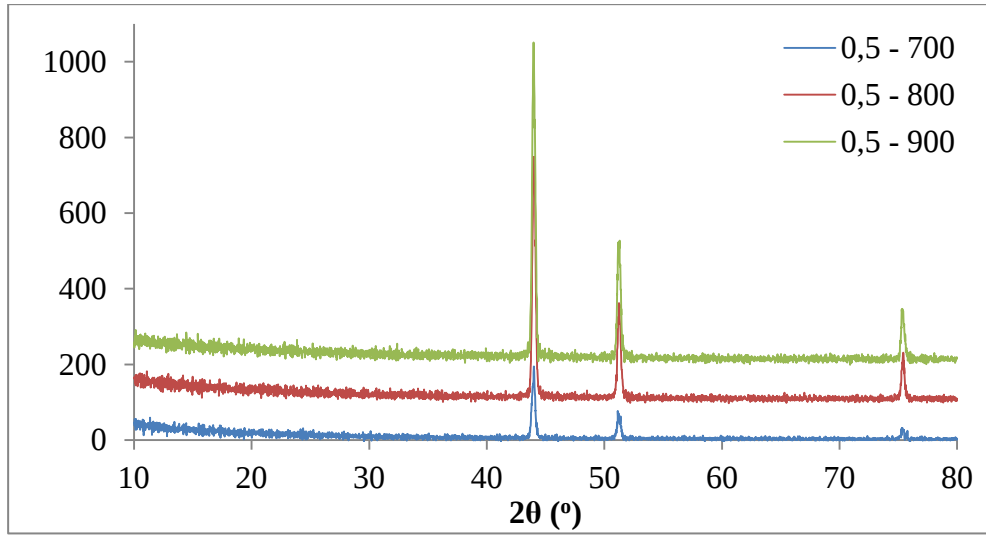
Şekil 7.2’de Fm-3m uzay grubuna ait kübik yapıda CuNi alaşımının (111), (200) ve (220) pikleri görülmektedir (JCPDS Kart Numarası: 03-065-7246). Yapılan XRD faz analizi sonrasında açıkça görülmektedir ki, elde edilen partiküller sadece CuNi fazını içermektedir. Aşağıda, yapılan deneyler sonrasında elde edilen XRD analizi sonuçları 0,1 M, 0,3 M ve 0,5 M başlangıç çözeltisi konsantrasyonları için ayrı ayrı verilmektedir (Bknz. Şekil 7.3 a, b ve c)



a)



b)



c)

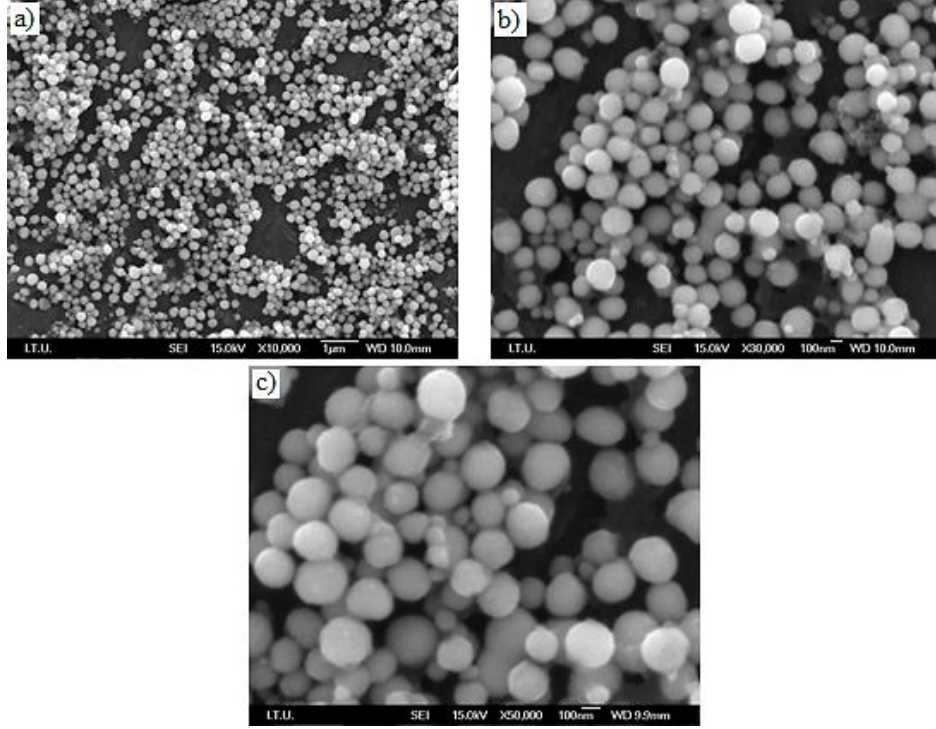
Şekil 7.3 : Farklı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde üretilen partiküllere (CuNi) ait XRD grafikleri a) 0,1M, b) 0,3 M ve c) 0,5 M.

Şekil 7.3’de gösterilen XRD paternleri göz önünde bulundurulduğunda çalışılan tüm konsantrasyon ve sıcaklık değerleri için 03-065-7246 referans kodu ile tanımlanan kübik kristal yapıya ve Fm-3m uzay simetrisine sahip CuNi alaşım partiküllerinin üretildiği tespit edilmiştir.

7.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

USP tekniği ile üretilen partiküllerin morfolojik incelemesi JEOL FEG-SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

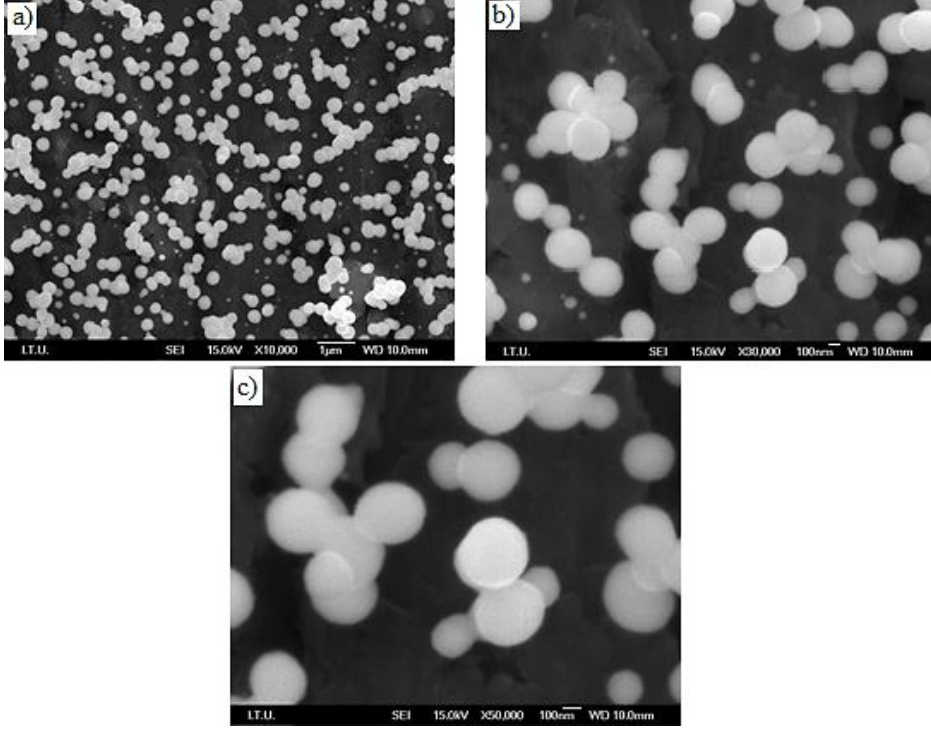
Şekil 7.4’de 0,1 M konsantrasyonuna sahip başlangıç çözeltisinden 700 °C redüksiyon sıcaklığında USP-HR tekniği ile üretilmiş CuNi alaşım partiküllerinin farklı büyütme ölçeklerindeki görüntülerine yer verilmiştir.



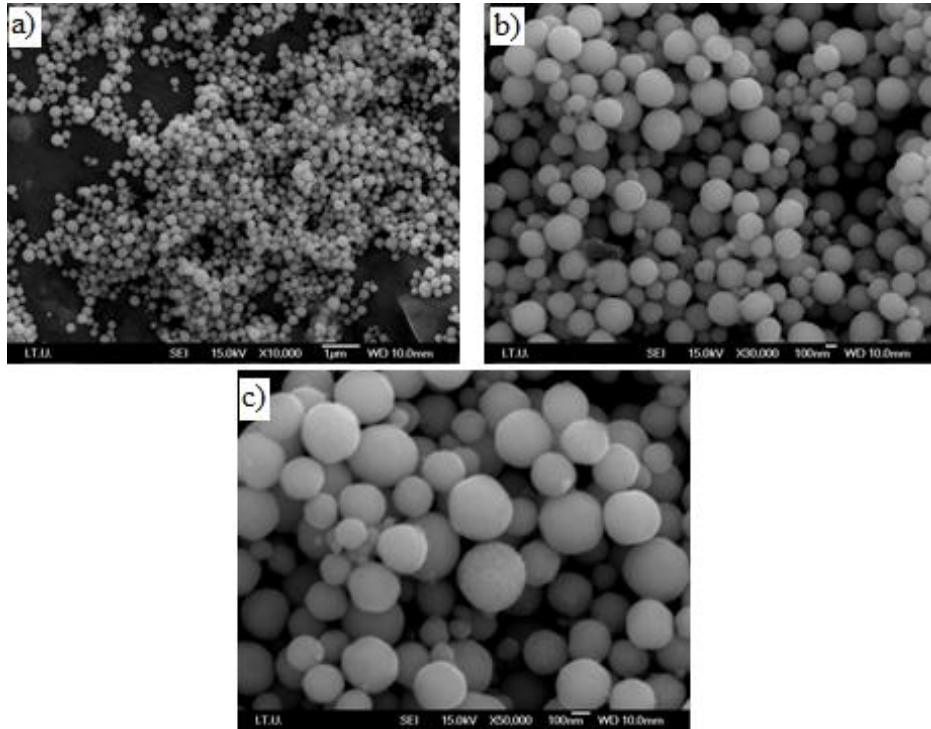
Şekil 7.4 : 0,1 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

Şekil 7.4’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 0,1 M konsantrasyon ve 700 °C sıcaklık parametreleri kullanılarak elde edilen partiküllerin küresel morfolojiye ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. 0,1 M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip çözeltiden 800 ve 900 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen CuNi alaşım partiküllerine ait SEM görüntüleri ise Şekil 7.5 ve Şekil 7.6’da gösterilmiştir. Şekil 7.5 ve Şekil 7.6’da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 0,1 M konsantrasyon ve 800 °C ve 900 °C sıcaklık parametreleri kullanılarak elde edilen partiküllerin, 0,1 M ve 700 °C çalışma parametreleri kullanılarak yapılan deneyde gözlemlendiği gibi küresel morfolojiye ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu görülmektedir. SEM fotoğrafları incelendiğinde sıcaklık artışı ile partikül morfolojisinde değişim gözlenmemiştir.

Artan sıcaklık ile birlikte partikül boyutunun arttığı SEM görüntüleri incelendiğinde görülebilmektedir.



Şekil 7.5 : 0,1 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.



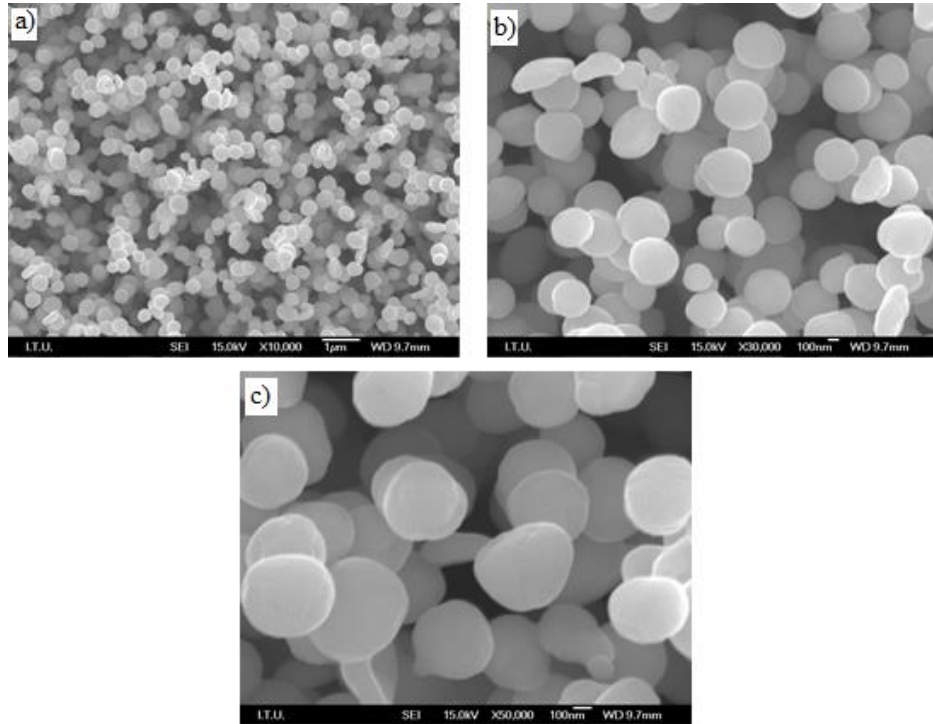
Şekil 7.6 : 0,1 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

Tüm deney parametreleri kullanılarak üretilen partiküllere ait, düşük büyütmelelerdeki SEM görüntüleri üzerinden 30 adet partikül seçilerek yapılan partikül boyutu

analizlerinde, ortalama partikül boyutları; 700 °C işlem sıcaklığında 299 nm ve 900 °C işlem sıcaklığına çıkıldığında ise 336 nm olarak belirlenmiştir. Partikül boyutlarının artan sıcaklıkla birlikte artmış olması, artan sıcaklıkla birlikte sinterlenme etkisi gözlenmesinden kaynaklanmaktadır.

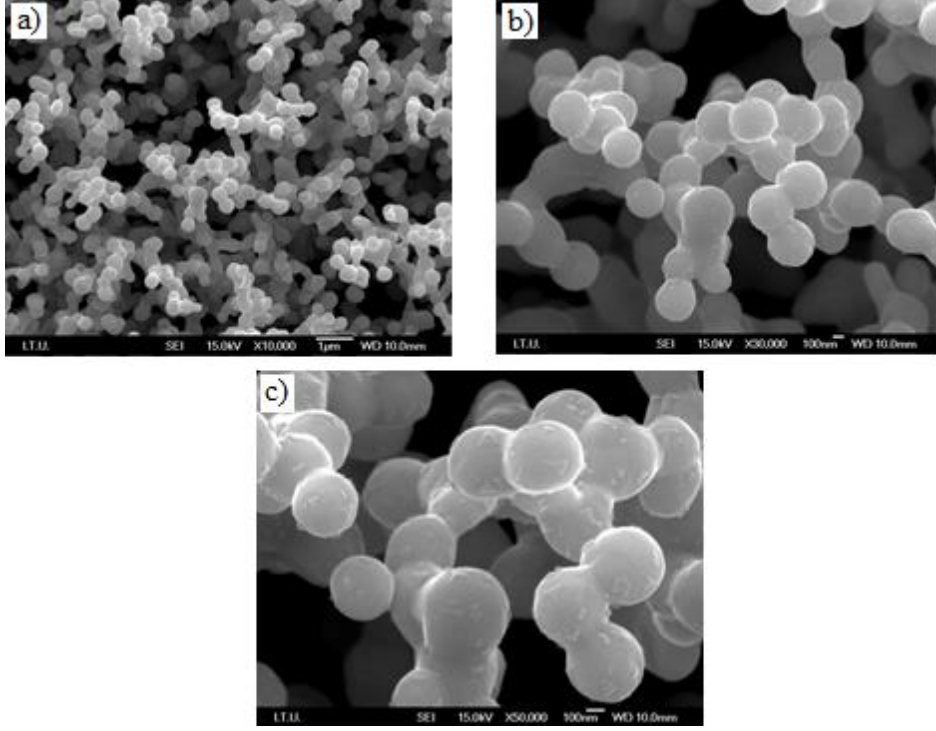
Konsantrasyon değişiminin etkilerini de incelemek amacıyla 700-800 ve 900 °C sıcaklık değerleri kullanılarak çözelti konsantrasyonu 0,3 M olacak şekilde yeniden ayarlanmıştır.

0,3 M konsantrasyon ve 700 °C çalışma koşullarında, USP-HR tekniği ile üretilen, CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri Şekil 7.7’de gösterilmiştir.

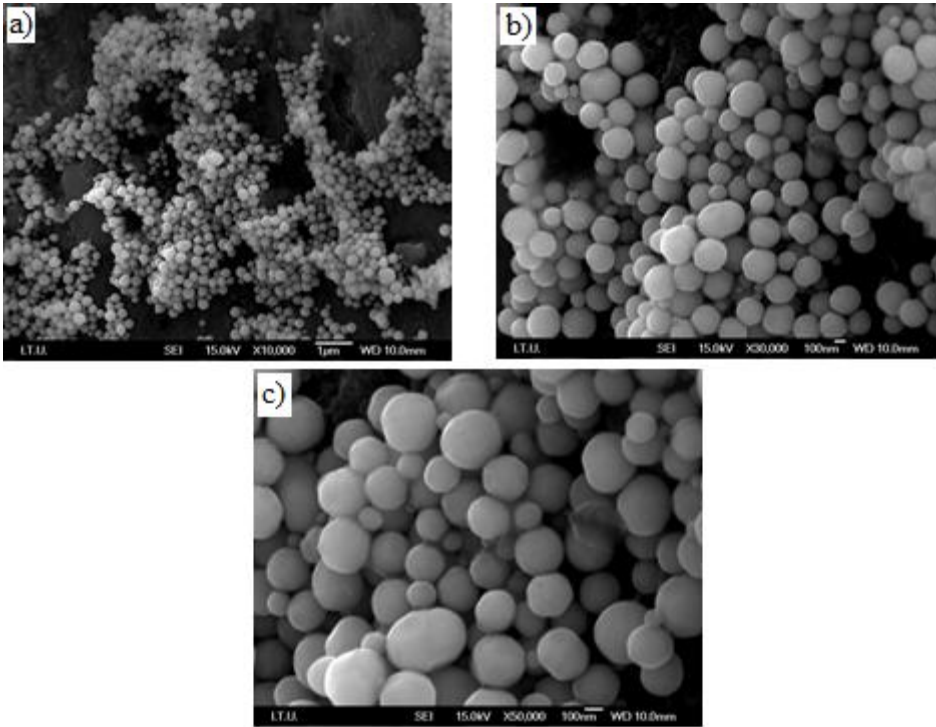


Şekil 7.7 : 0,3 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

Şekilden de görüldüğü üzere alaşım partikülleri, morfolojik ve boyut dağılımı açısından, daha önceki deney sonuçları ile uyum göstermekte olup, partiküllerin küresel morfolojiye ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Diğer deneylere ait görüntüler ise Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.8 : 0,3 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

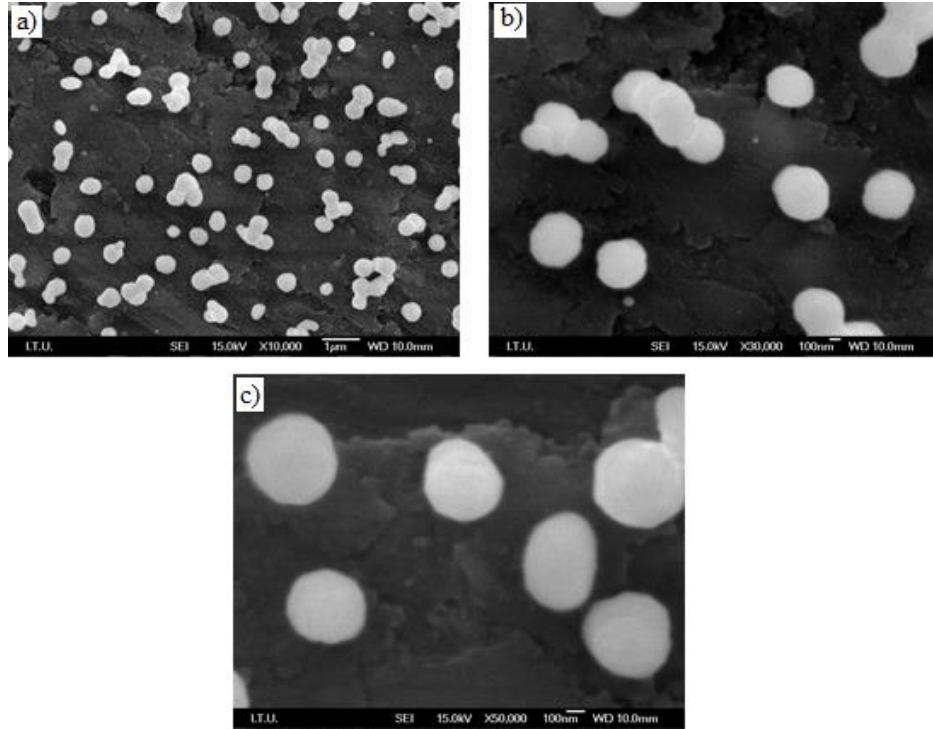


Şekil 7.9 : 0,3 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNi partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

Şekil 7.7, Şekil 7.8 ve Şekil 7.9’da gösterilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 0,3 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden 700, 800 ve 900 °C çalışma

sıcaklıklarında üretilen partiküllere ait sonuçların uyum içerisinde olduğu gözlemlenmektedir. Şekillerde verilen SEM sonuçları incelendiğinde, elde edilen partiküllerin homojen boyut dağılımına ve küresel morfolojiye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca 700 °C'den 800 °C'ye artan sıcaklıkla birlikte partiküller arası sinterlenme durumu da gözlemlenebilmektedir (Bknz. Şekil 7.7 ve Şekil 7.8).

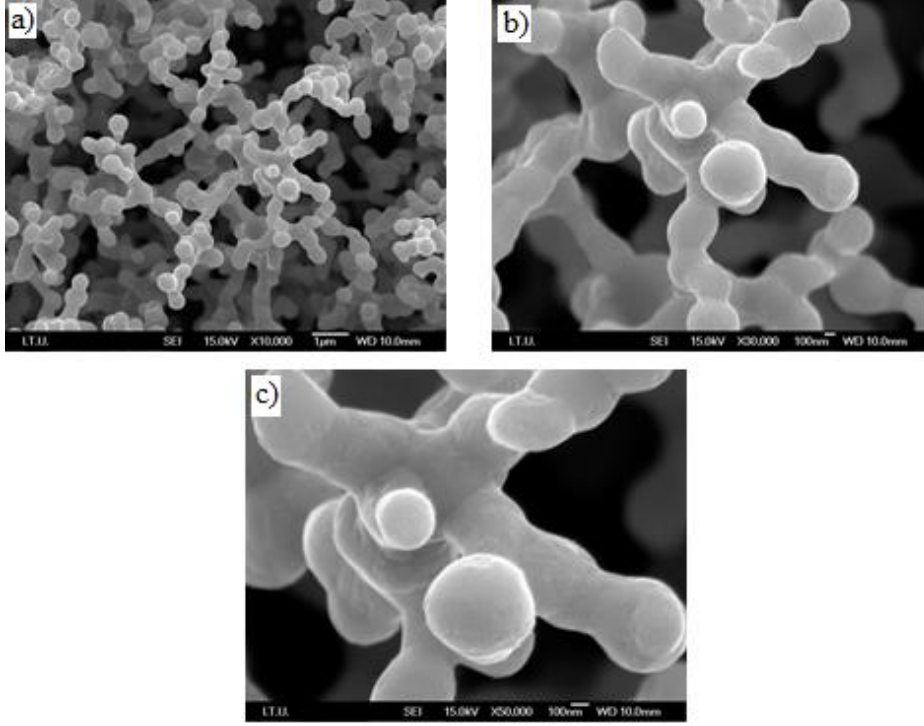
Konsantrasyon değişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla bakır ve nikel nitrat tuzları ile hazırlanmış olan 0,5 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak yapılan deneylere ait SEM görüntüleri aşağıda yer almaktadır. Şekil 7.10'da 0,5 M ve 700 °C çalışma koşullarında USP-HR tekniği kullanılarak üretilen CuNi alaşım partiküllerine ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerine yer verilmiştir.



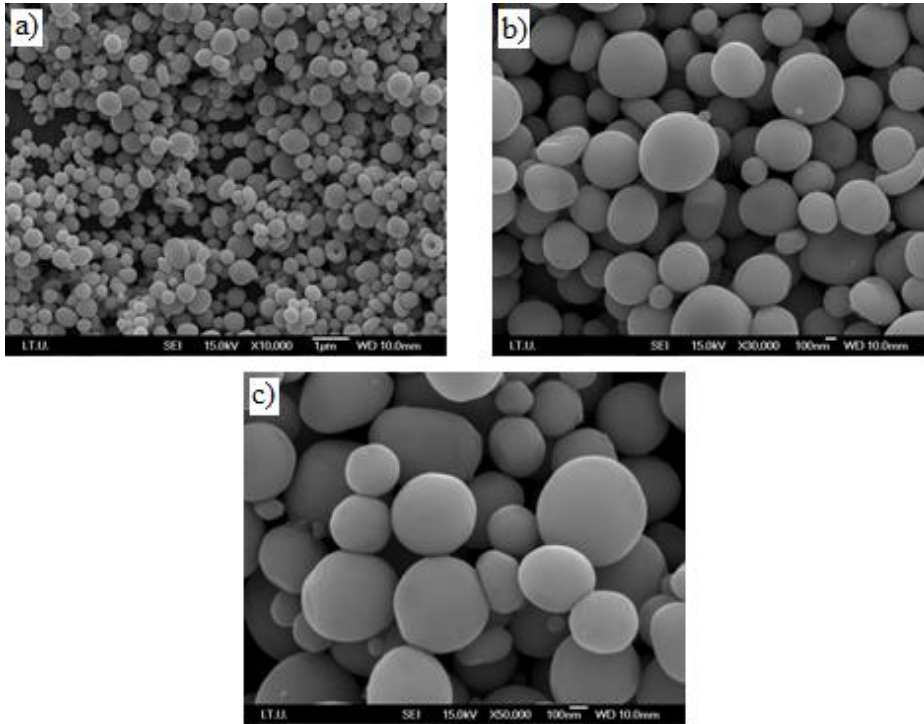
Şekil 7.10 : 0,5 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

0,5 M konsantrasyon ve 800-900 °C sıcaklık parametreleri kullanılarak üretilen CuNi alaşım partiküllerine ait SEM görüntüleri ise Şekil 7.11 ve Şekil 7.12'de verilmiştir.

Şekillerde verilen SEM görüntüleri incelendiğinde partikül boyutunda artış meydana geldiği gözlemlenmektedir.



Şekil 7.11 : 0,5 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.



Şekil 7.12 : 0,5 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş partiküllere (CuNi) ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

Üretilen partiküllere ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 0,5 M konsantrasyona sahip çözeltiden 700, 800 ve 900 °C işlem sıcaklıklarında üretilen partiküllerin

ortalama boyutlarının sırasıyla 511,9 nm, 526,57 nm ve 569,65 nm olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmalar sonrasında, Şekil 7.10 ve Şekil 7.11’de verilen görüntüler göz önünde bulundurularak, 700 °C’den 800 °C sıcaklığa çıkıldığı durumlarda, partiküllerde meydana gelen sinterlenme ve büyüme durumu gözlenmektedir. 900 °C sıcaklığa gelindiğinde ise sinterlenmeye maruz kalmış partiküllerin, 0,1 M başlangıç çözeltilerinden elde edilen partiküllerden çok daha büyük boyutlara ve küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Bknz. Şekil 7.12).

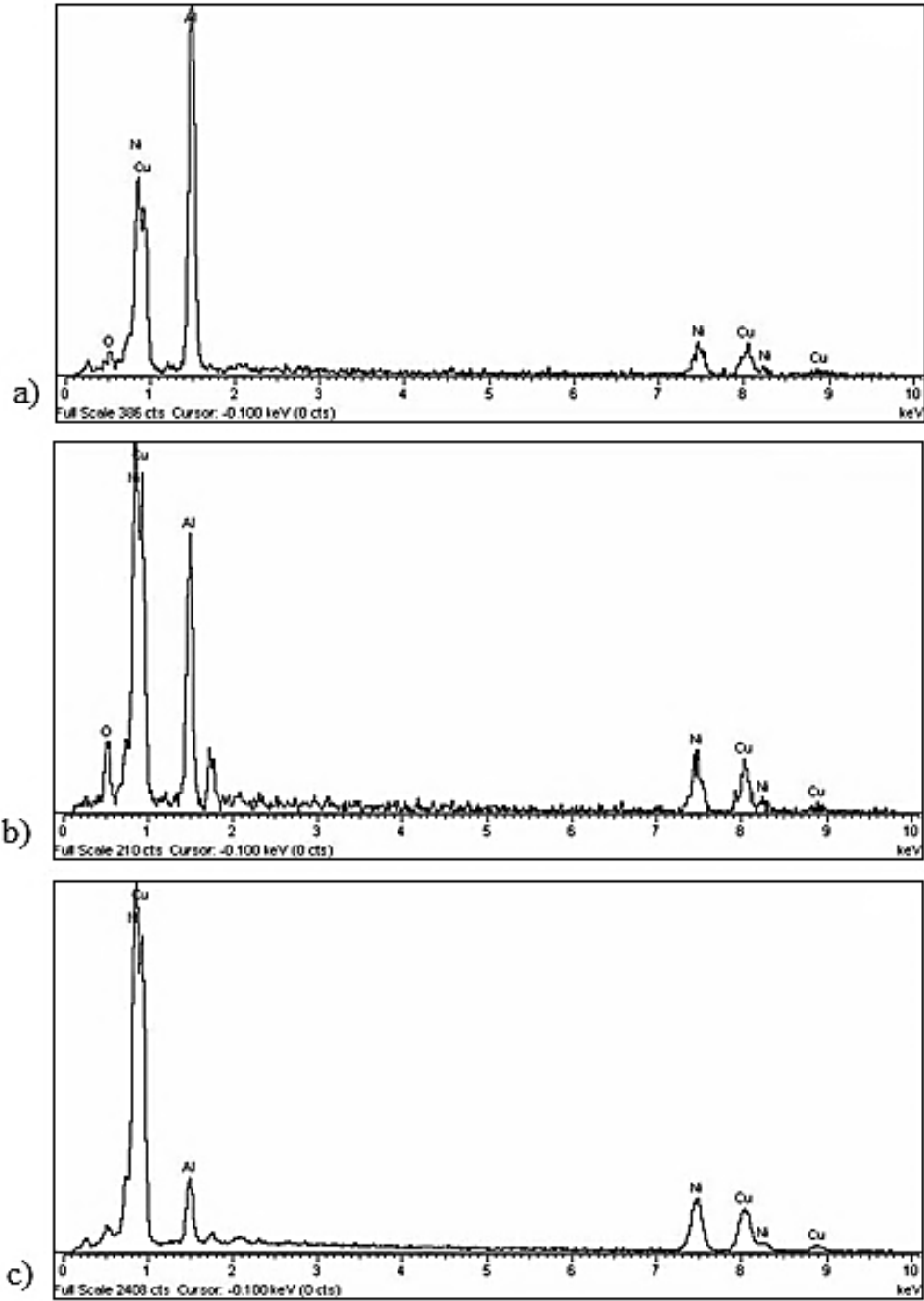
Üretilen partiküllere ait SEM görüntüleri incelendiğinde konsantrasyon değişiminin morfoloji üzerinde etkisi olmadığı saptanmıştır. Başlangıç çözeltisi konsantrasyonunun 0,1 M’den 0,5 M’a artması ile partikül morfolojisinin değişmediği ancak ortalama partikül boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Bir başka deyişle, 0,5 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözelti kullanılarak üretilen partiküller, 0,1 ve 0,3 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltilerden üretilen partiküllerden daha büyük boyutlara sahip durumdadır.

7.1.4 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) sonuçları

Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen CuNi alaşım nanopartiküllerinin karakterizasyon çalışmaları kapsamında kimyasal kompozisyonun belirlenebilmesi için SEM incelemeleri ile birlikte EDS analizleri yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucunda CuNi alaşım nanopartiküllerine ait EDS analizi sonuçlarına aşağıda yer verilmiştir.

Şekil 7.13’de 0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisi kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen CuNi alaşım partiküllerinin EDS analizi sonuçları verilmiştir.

Şekilden görüldüğü üzere USP-HR tekniği ile nitrat tuzları kullanılarak hazırlanan 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden elde edilen partiküllerde 700-800 ve 900 °C redüksiyon sıcaklıklarında ağırlıkça ve atomik oranlar incelendiğinde yapının gerek literatür verileri gerekse stokiyometrik oranlar ile uygun olacak şekilde sadece bakır ve nikel elementlerini içerdiği tespit edilmiştir.



Şekil 7.13 : 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.

EDS analizi sonuçlarında görülmekte olan Alüminyum ve Oksijen elementlerine ait piklerin analizler sırasında kullanılan altlık malzemeye ait olduğu tespit edilmiştir. Bu analizlere ait atomik ve ağırlıkça oranları gösteren çizelge aşağıda verilmiştir (Bknz. Çizelge 7.1).

Çizelge 7.1 : EDS analizi sonuçları – 1.

Deney Şartları	% Atomik Oranlar		% Ağırlıkça Oranlar	
	Ni	Cu	Ni	Cu
0,1 M – 700 °C	53	47	51	49
0,1 M – 800 °C	49	51	47	53
0,1 M – 900 °C	49	51	47	53

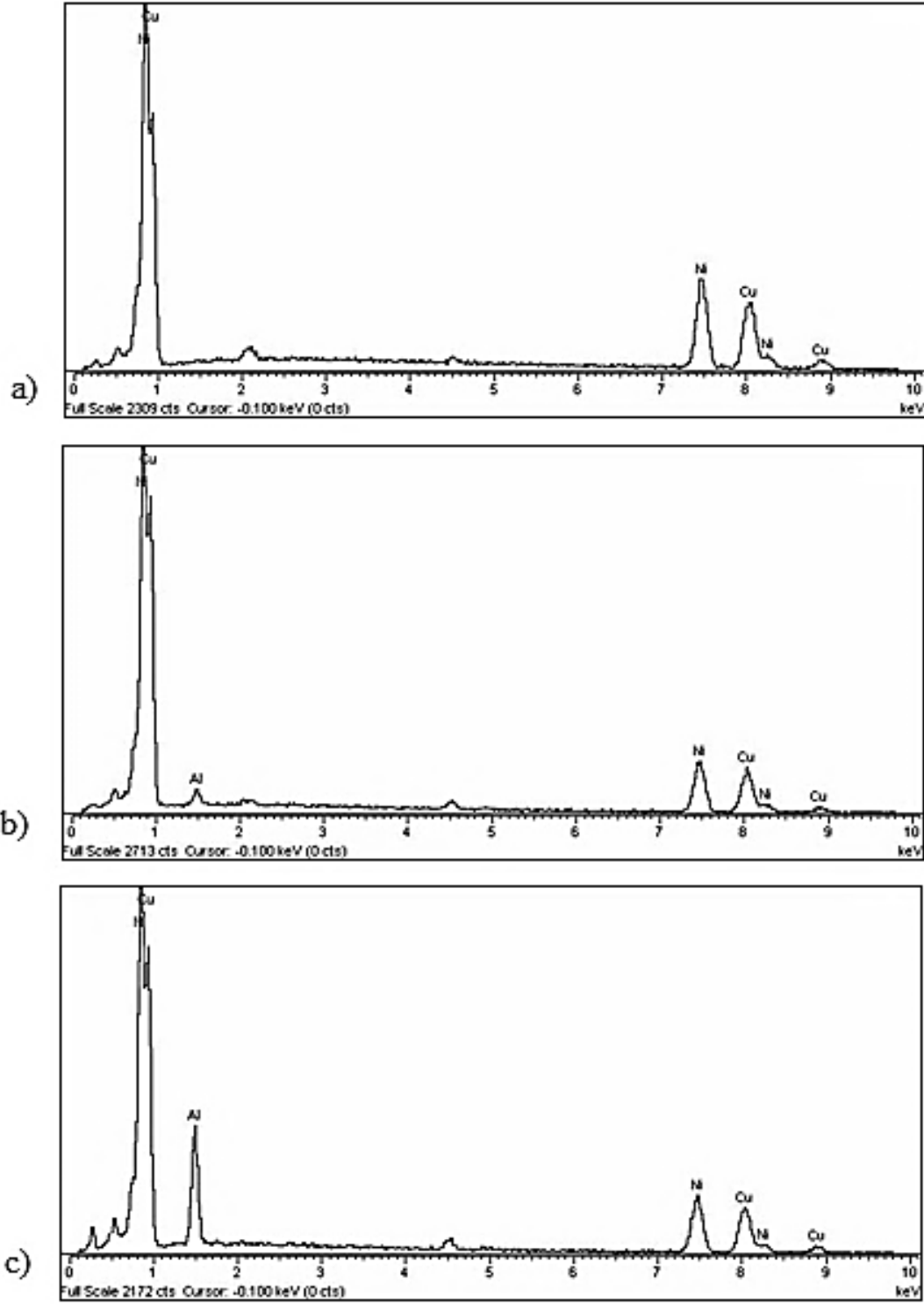
Şekil 7.14’de görüldüğü üzere USP-HR tekniği ile nitrat tuzları kullanılarak hazırlanan 0,3 M konsantrasyonlu çözelti kullanıldığında 700-800 ve 900 °C redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen partiküllerde herhangi bir empüriteye rastlanmamıştır. Ağırlıkça ve atomik oranlar incelendiğinde yapının gerek literatür verileri gerekse stokiometrik oranlar ile uygun olacak şekilde sadece bakır ve nikel elementlerini içerdiği tespit edilmiştir.

USP tekniği kullanılarak 0,3 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden üretilen CuNi alaşım partiküllerine ait EDS analizi sonuçlarına aşağıda Çizelge 7.2’de yer verilmiştir.

Çizelge 7.2 : EDS analizi sonuçları – 2.

Deney Şartları	% Atomik Oranlar		% Ağırlıkça Oranlar	
	Ni	Cu	Ni	Cu
0,3 M – 700 °C	52	48	50	50
0,3 M – 800 °C	51	49	49	51
0,3 M – 900 °C	50	50	48	52

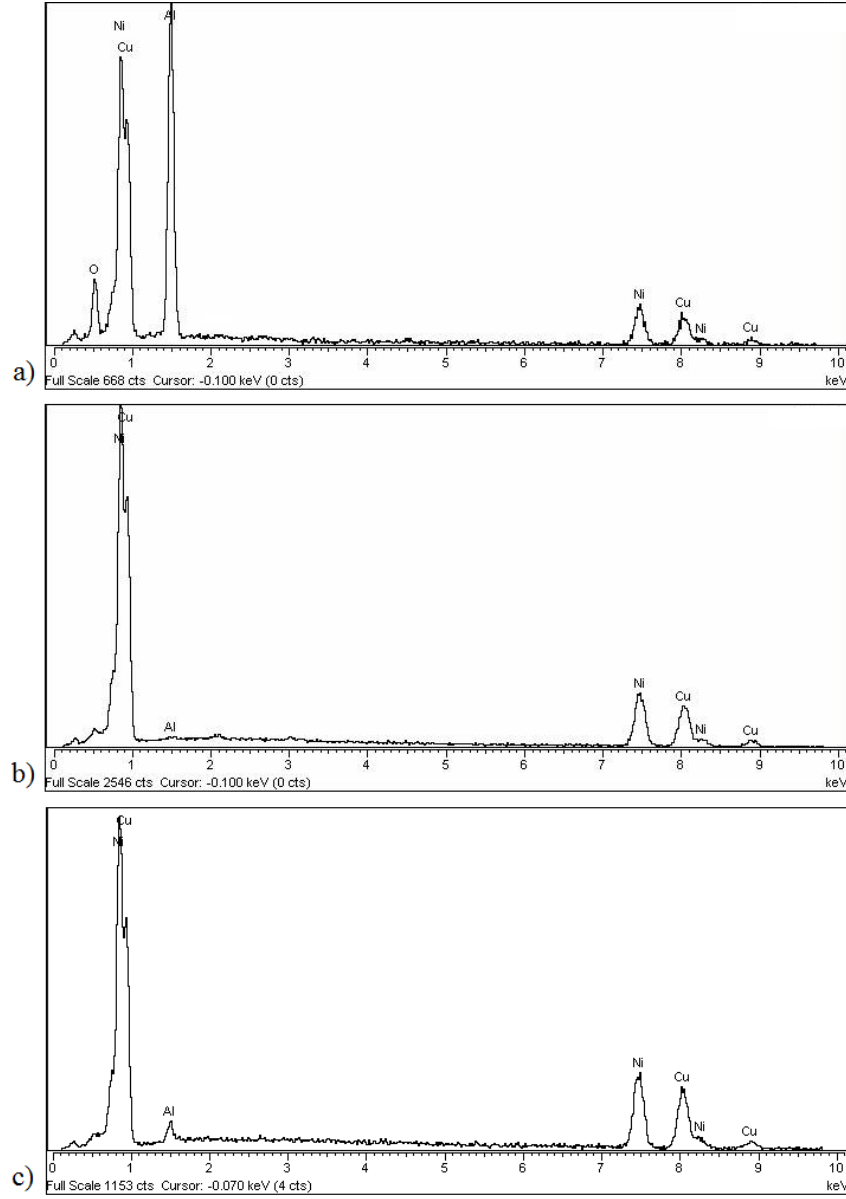
EDS analizi sonuçlarında görülmekte olan Alüminyum ve Oksijen elementlerine ait piklerin analizler sırasında kullanılan altlık malzemeye ait olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.14 : 0,3 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.

Bakır-Nikel (CuNi) alaşım nanopartiküllerinin üretilmesi üzerine yapılan deneysel çalışmalar son olarak 0,5 M konsantrasyonlu çözelti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Daha önce XRD ve SEM analiz sonuçları verilen numunelere ait EDS analizi sonuçları aşağıda verilmiştir (Bknz. Şekil 7.15).



Şekil 7.15 : 0,5 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.

Şekil 7.16'dan görüldüğü üzere 0,5 M konsantrasyonlu çözelti kullanılarak 700-800 ve 900 °C redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen partiküllerde herhangi bir empüriteye rastlanmamıştır. Ağırlıkça ve atomik oranlar incelendiğinde yapının gerek literatür verileri gerekse de stokiometrik oranlar ile uygun olacak şekilde sadece bakır ve nikel elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Bu verilere aşağıda Çizelge 7.3'te yer verilmiştir.

Çizelge 7.3 : EDS analizi sonuçları – 3.

Deney Şartları	% Atomik Oranlar		% Ağırlıkça Oranlar	
	Ni	Cu	Ni	Cu
0,5 M – 700 °C	53	47	51	49
0,5 M – 800 °C	51	49	49	51
0,5 M – 900 °C	49	51	47	53

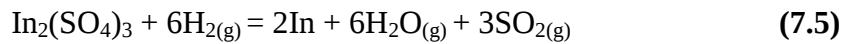
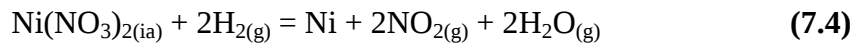
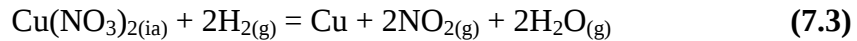
Gerek atomik ve gerekse de ağırlıkça oranlar göz önünde bulundurulduğunda CuNi alaşım nanopartiküllerinin öngörüldüğü üzere 1:1 oranında başarıyla üretildiği söylenebilir.

7.2 Bakır-Nikel-İndiyum Üretimi Deneysel Sonuçları

Bu bölümde ikinci grup çalışmalarda üretilen CuNiIn alaşım tozlarının üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmaların sonuçları değerlendirilmiştir.

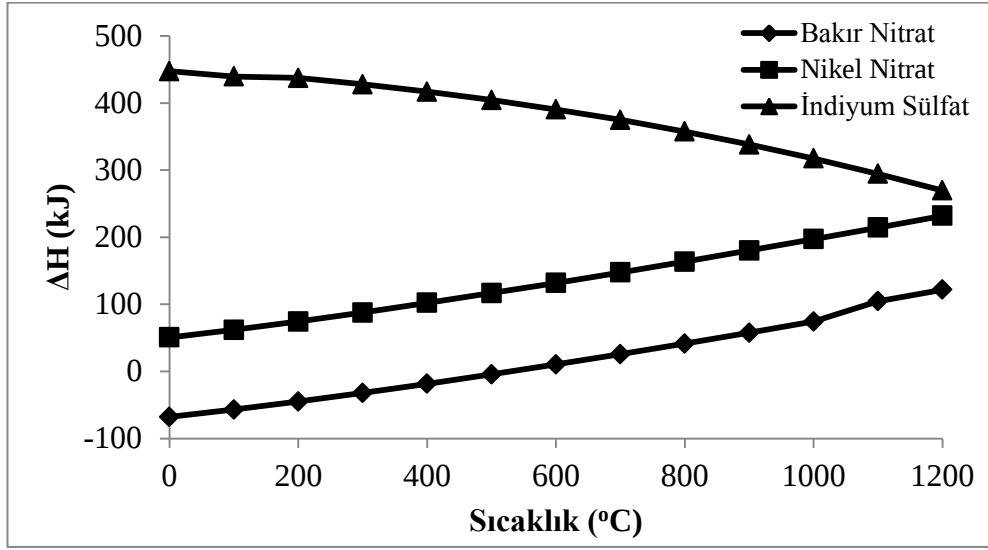
7.2.1 Parçalanma reaksiyonlarının termodinamik açıdan incelenmesi

Çalışmalara başlarken belirlenmiş olan farklı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde optimum üretim koşullarının ve özelliklerin belirlenebilmesi için bakır nitrat, nikel nitrat, indium sülfat ve indiyum nitrat tuzlarından oluşan başlangıç çözeltileri kullanılmıştır. Bu çözeltilerden elde edilen aerosol damlacıklarının taşıyıcı ve redükleyici gaz yardımıyla fırına taşınmasını takiben meydana gelen termal parçalanma ve redüklenme işlemine ait kimyasal reaksiyonlar 7.4, 7.5 ve 7.6 numaralı eşitliklerde verilmiştir.

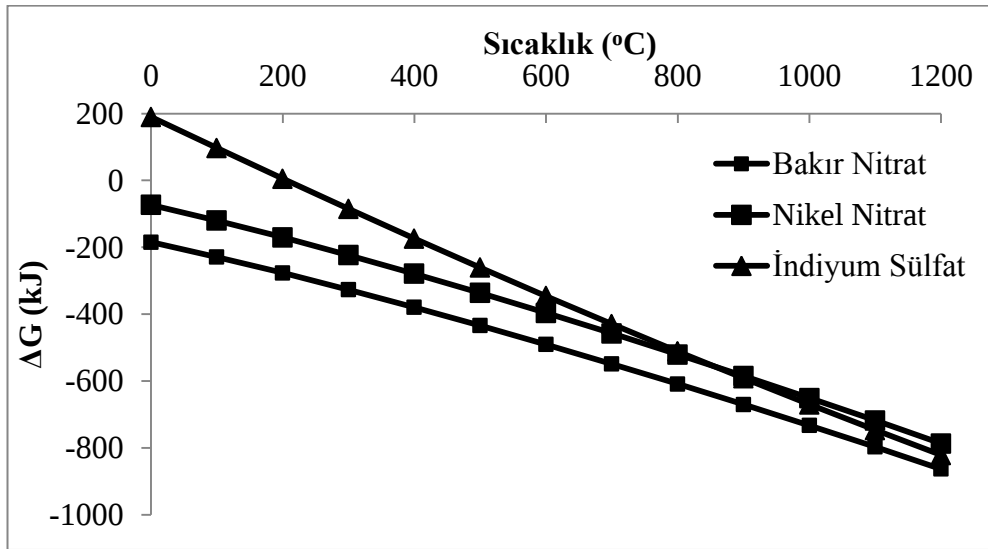


Eşitlik 7.4, 7.5 ve 7.6'de verilen reaksiyonlar için termodinamik inceleme HSC Chemistry 5.11 programı ile 0-1200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.16 a ve b'de sırasıyla bakır nitrat, nikel nitrat ve indiyum sülfat tuzlarının hidrojen

redüksiyonu sırasında sıcaklığa bağlı olarak değişen Entalpi (ΔH) ve Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) değerlerine ait grafik verilmiştir.



a)



b)

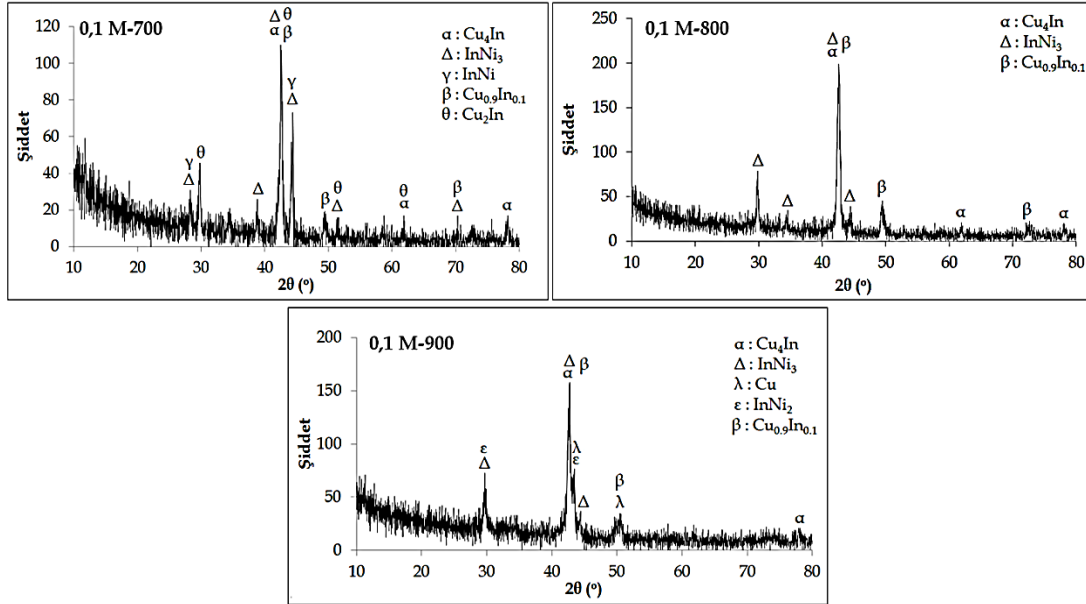
Şekil 7.16 : Başlangıç tuzlarının a) Entalpi ve b) Serbest Enerji değişimleri.

Elde edilen Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG) değerlerinin sürekli olarak sıfırın altında olması sonucuna göre reaksiyonun termodinamik olarak ileri yönde gerçekleşeceği, bir diğer deyişle bakır ve nikel nitrat ile indiyum sülfat tuzlarından bakır, nikel ve indiyum elementlerinin hidrojen ortamında redükleneyeceği belirlenmektedir.

7.2.2 X-ışınları difraksiyonu ile faz analizi

Üretilen Cu-Ni-In alaşım partiküllerinin kristal yapılarının, elde edilen fazların ve değişik konsantrasyon ve sıcaklıklardaki kristalizasyon davranışlarının incelenmesi

amacıyla Philips 1700 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Aşağıda Şekil 7.17’de 0,1 M başlangıç çözeltisi kullanılarak 700, 800 ve 900 °C işlem sıcaklığında üretilmiş Cu-Ni-In partiküllerine ait XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 7.17 : 0,1 M başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilmiş partiküllere (CuNiIn) ait XRD grafikleri.

0,1 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden 700 °C sıcaklıkta elde edilen partiküllere ait XRD grafikleri incelendiğinde yapının genel olarak kübik ve hegzagonal kristal yapılara sahip iki fazdan oluştuğu saptanmıştır. Elde edilen XRD pikleri göz önünde bulunduğunda, bu fazların Im-3m uzay grubunda yer alan kübik kristal yapısına sahip Cu₄In (JCPDS Kart Numarası: 00-042-1477), P63/mmc uzay grubunda yer alan hegzagonal yapıdaki InNi₃ (JCPDS Kart Numarası: 03-065-3522), P6/mmm uzay grubunda yer alan hegzagonal kristal yapısına sahip InNi (JCPDS Kart Numarası: 00-050-1316), Fm-3m uzay grubunda yer alan kübik kristal yapıya sahip Cu_{0.9}In_{0.1} (JCPDS Kart Numarası: 03-065-7274) ve P63/mmc uzay grubunda yer alan hegzagonal kristal yapıdaki Cu₂In (JCPDS Kart Numarası: 03-065-0704) yapılarının olduğu saptanmıştır. Bunların yanında P63/mmc uzay grubunda yer alan hegzagonal kristal yapıdaki InNi₂ (JCPDS Kart Numarası: 03-065-3486) bileşiğinin de yapıda yer alabileceği tespit edilmiştir.

İşlem sıcaklığı 800 °C’ye yükseltildiğinde ise Cu₄In, InNi₃ ve Cu_{0.9}In_{0.1} fazlarının yanında InNi₂, Cu₂In ve P21/m uzay grubunda yer alan monoklinik kristal yapısına

sahip CuIn (JCPDS Kart Numarası: 00-035-1150) bileşiklerinin yer alabileceği belirlenmiştir.

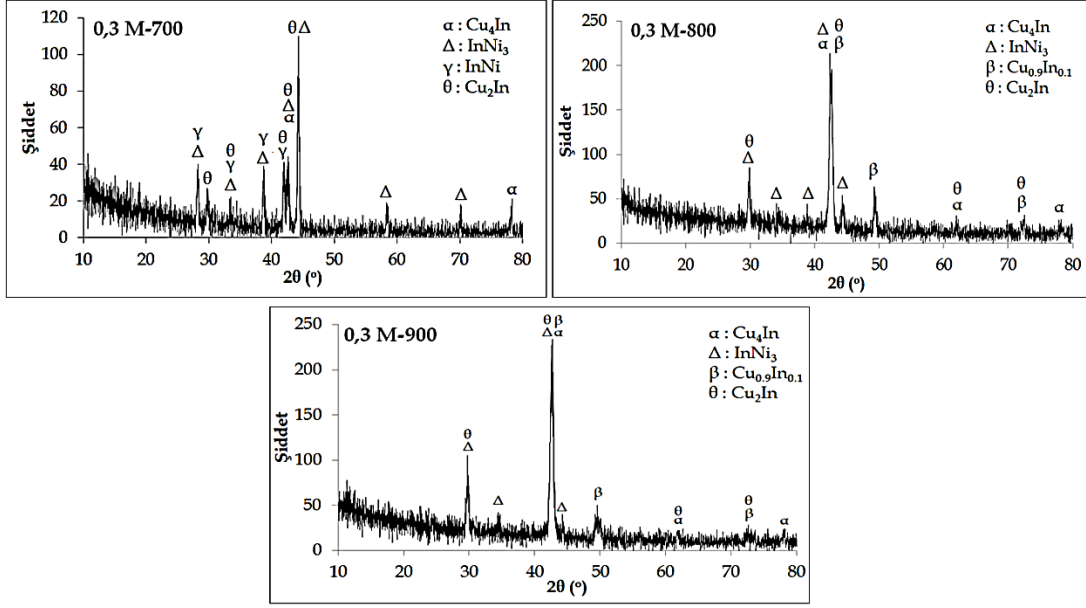
Son olarak 900 °C işlem sıcaklığında yapılan deneylerde Cu₄In, InNi₃, InNi₂ ve Cu_{0,9}In_{0,1} ile birlikte Fm-3m uzay grubunda yer alan kübik kristal yapıya sahip Cu (JCPDS Kart Numarası: 00-001-1241) fazının yapıda yer aldığı, bunun yanında da Fm-3m uzay grubunda yer alan kübik kristal yapıdaki Cu_{0,81}Ni_{0,19} (JCPDS Kart Numarası: 00-047-1406) bileşiğinin yapıda yer alabileceği saptanmıştır. Değişik fazların gözlenmesinin temel nedeninin, deney sıcaklıklarının artmasına bağlı olarak reaksiyon sürelerinin kısılması sonucu, kristallenme sırasında segregasyon meydana gelerek bakırca zengin farklı kristallenmelerin gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.

Referans olarak alınan XRD grafikleri ile yapılan karşılaştırmalarda piklerde az miktarda kaymanın olduğu belirlenmiştir. Bu kaymanın, bakır ve nikel elementlerinin kristal yapılarının aynı olması, atom yarıçapları arasındaki farkın %15'den az olması, valans elektronlarının aynı olması ve elektronegativitelerinin benzer olmasından, bir başka deyişle bu iki elementin Hume-Rotary kanunlarına uyması sonucu birbiri içerisinde çözünmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

0,3 M konsantrasyona sahip çözelti kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen tozlara ait XRD verileri ise aşağıda verilmiştir (Bknz. Şekil 7.18).

0,3 M konsantrasyona sahip başlangıç çözeltisinden 700 °C sıcaklıkta elde edilen partiküllere ait XRD grafikleri göz önünde bulundurulduğunda yapının genel olarak kübik ve hegzagonal kristal yapılara sahip iki fazdan oluştuğu saptanmıştır.

Elde edilen XRD pikleri incelendiğinde, bu fazların Im-3m uzay grubunda yer alan kübik kristal yapısına sahip Cu₄In (JCPDS Kart Numarası: 00-042-1477), P63/mmc uzay grubunda yer alan hegzagonal yapıdaki InNi₃ (JCPDS Kart Numarası: 03-065-3522), P63/mmc uzay grubuna ait hegzagonal kristal yapısına sahip Cu₂In (JCPDS Kart Numarası: 03-065-0704) ve P6/mmm uzay grubunda yer alan hegzagonal kristal yapısına sahip InNi (JCPDS Kart Numarası: 00-050-1350) bileşiklerinin yapıda yer aldığı saptanmıştır. Ayrıca Fm-3m uzay grubunda yer alan ve kübik kristal yapısına sahip olan Cu_{0,9}In_{0,1} (JCPDS Kart Numarası: 03-065-7274) bileşiğinin de yapıda yer alabileceği belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yapılan deneylerde hegzagonal yapıdaki InNi₃ fazının daha baskın olduğu grafikten anlaşılmaktadır.



Şekil 7.18 : 0,3 M başlangıç çözeltisi kullanılarak üretilmiş partiküllere (CuNiIn) ait XRD grafikleri.

İşlem sıcaklığı 800 °C'ye yükseltildiğinde ise yapıdaki fazların 700 °C sıcaklık parametresi kullanılarak yapılan deneyde görüldüğü gibi Cu₄In, InNi₃, Cu₂In ve Cu_{0,9}In_{0,1} olduğu belirlenmiştir. Ayrıca P63/mmc uzay grubunda yer alan hegzagonal kristal yapısına sahip InNi₂ (JCPDS Kart Numarası: 03-065-3486) ile P21/m uzay grubunda yer alan monoklinik kristal yapısına sahip CuIn (JCPDS Kart Numarası: 03-065-1150) bileşiklerinin yapıda yer alabileceği saptanmıştır.

Son olarak 900 °C işlem sıcaklığında yapılan deneylerde de yapıda, benzer şekilde Cu₄In, InNi₃, Cu₂In ve Cu_{0,9}In_{0,1} bileşiklerinin olduğu saptanmıştır. Ayrıca InNi₂ ile CuIn bileşiklerinin de yapıda yer alabileceği saptanmıştır. Ancak sıcaklık değişimine bağlı olarak alaşım partikülleri içerisinde tespit edilen fazların miktarlarında değişim gözlenmiştir. Bu durum XRD grafiklerinden açıkça görülmektedir. Öyle ki daha önce belirtildiği üzere 700 °C sıcaklıkta yapılan deney sonucunda baskın faz hegzagonal kristal yapıya sahip InNi₃ iken, işlem sıcaklığı 800 ve 900 °C olarak değiştirildiğinde baskın fazın kübik kristal yapıya sahip Cu₄In olduğu saptanmıştır. Bu durum sıcaklık artışına bağlı olarak aktif reaksiyon süresinin kısalması ve belirli kristalografik düzlemlerde meydana gelen yönelme ile açıklanabilmektedir. Ayrıca işlem sıcaklıkları ve hızlı soğutma koşulları göz önünde bulundurulduğunda faz değişimlerinin gerçekleşmesi olasıdır. Bunun yanında daha önce 0,1 M çözelti konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen tozlarda açıklandığı gibi deney sıcaklıklarının

artmasına bağı olarak reaksiyon sürelerinin kısalması sonucu, kristallenme sırasında segregasyon meydana gelerek bakırca zengin farklı kristallenmelerin gerçekleşmiş olabileceği düşünülmektedir.

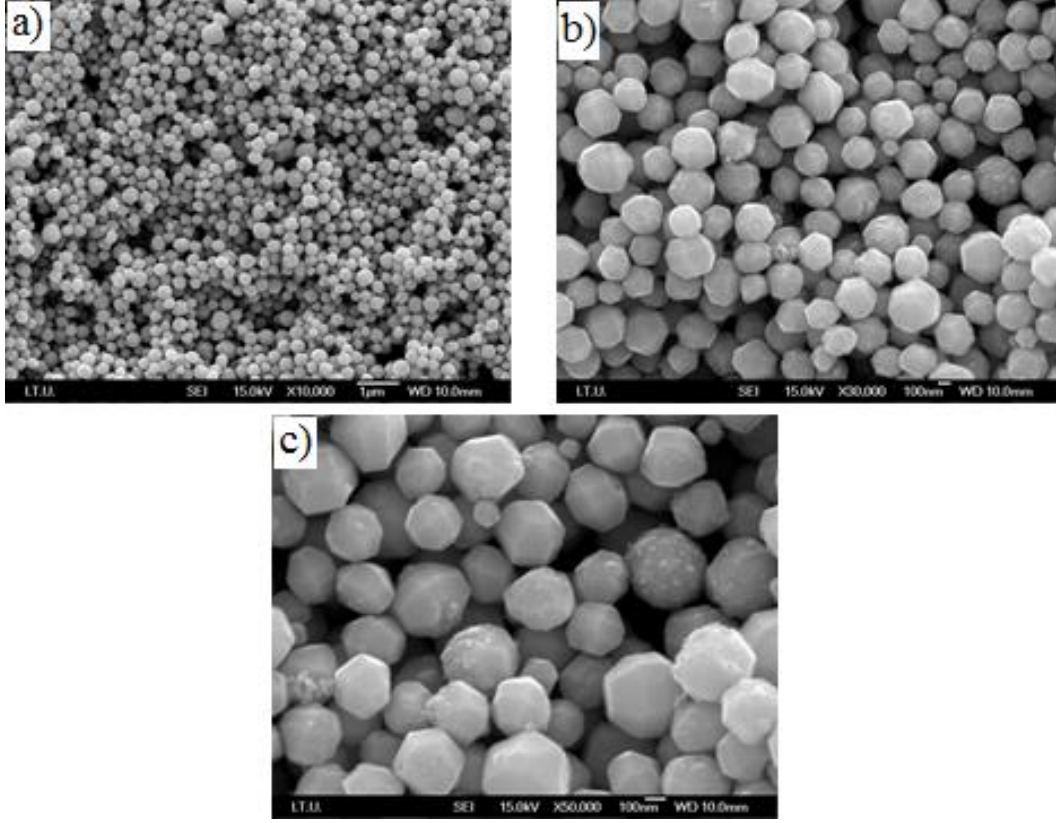
Referans olarak alınan XRD grafikleri ile yapılan karşılaştırmalarda piklerde az miktarda kaymanın olduğu belirlenmiştir. Bu kaymanın, bakır ve nikel elementlerinin kristal yapılarının aynı olması, atom yarıçapları arasındaki farkın %15'den az olması, valans elektronlarının aynı olması ve elektronegativitelerinin benzer olmasından, bir başka deyişle bu iki elementin Hume-Rotary kanunlarına uyması sonucu birbiri içerisinde çözünmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Bu durumda birbiri içinde çözünen Cu ve Ni elementlerinin, temel fazlar olan Cu_4In ve InNi_3 içerisine girerek latis içerisinde gerilmeler meydana getirdiği ve XRD grafiğinde piklerin kaymasına neden olduğu düşünülmektedir.

7.2.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri

CuNiIn partiküllerinin morfolojik incelemesi JEOL FEG-SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelemeler, elde edilen partikülleri içeren çözeltiden Al altlık üzerine damlatma ve açık ortamda kurutma yoluyla hazırlanan numuneler üzerinden yapılmıştır.

Şekil 7.19'da 0,1 M başlangıç konsantrasyonu değerine sahip çözelti ve 700 °C çalışma sıcaklığında üretilmiş CuNiIn partiküllerine SEM görüntülerine yer verilmiştir.

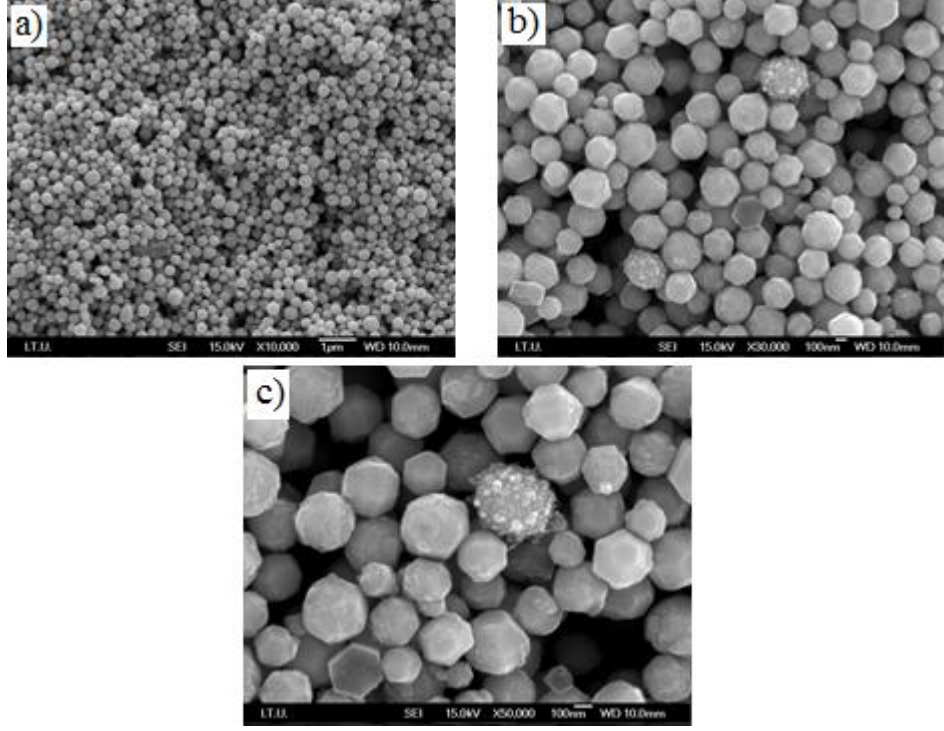
Şekil 7.19'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 0,1 M konsantrasyon ve 700 °C çalışma koşullarında üretilen partiküllerin, küçük boyutlarda küresel morfolojiye sahip olduğu ancak artan partikül boyutu ile birlikte morfolojinin prizmatik olarak değiştiği görülmektedir. 0,1 M başlangıç çözelti konsantrasyonuna sahip çözeltiden 800 ve 900 °C redüksiyon sıcaklıklarında üretilen CuNiIn alaşım partiküllerine ait SEM görüntüleri ise aşağıda verilmiştir (Bknz. Şekil 7.20 ve Şekil 7.21). Düşük büyütmelerdeki SEM görüntüleri üzerinden 30 adet partikül seçilerek yapılan partikül boyutu analizlerinde, ortalama partikül boyutları; 700 °C redüksiyon sıcaklığında 320 nm, 800 °C redüksiyon sıcaklığında 339 nm ve 900 °C redüksiyon sıcaklığında ise 352 nm olarak belirlenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte sinterlenme etkisi gözlenen partiküllerin boyutlarında artış gözlenmiştir.



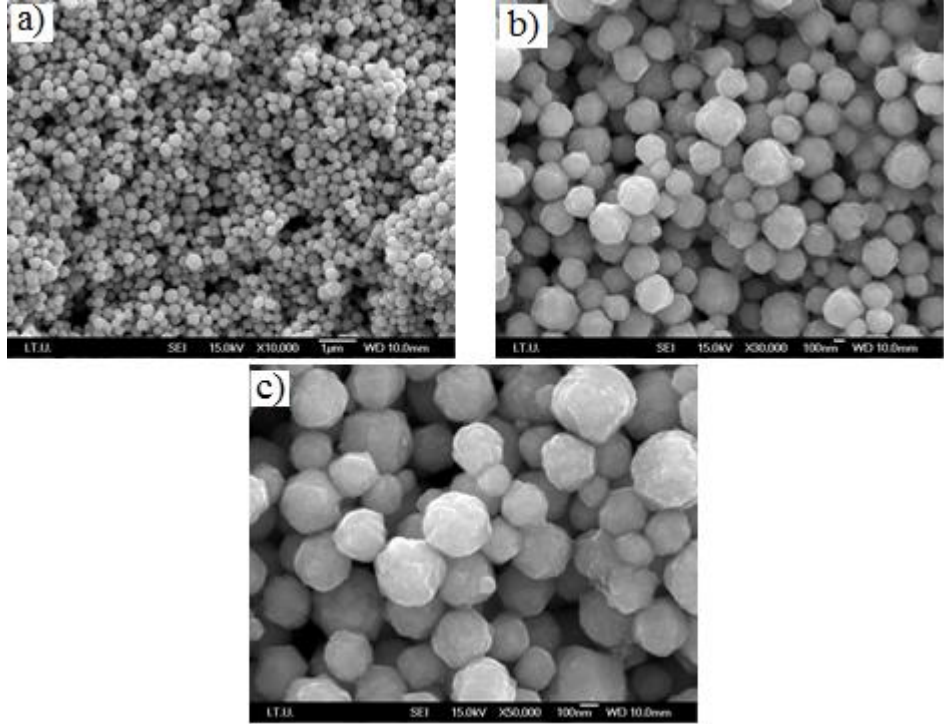
Şekil 7.19 : 0,1 M – 700 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNiIn partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

Şekil 7.20 ve Şekil 7.21’de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde, 0,1 M konsantrasyon ve 800 °C ve 900 °C sıcaklık parametreleri kullanılarak elde edilen partiküllerin de, 0,1 M ve 700 °C çalışma koşulları kullanılarak üretilen partiküllerde gözlemlendiği gibi, prizmatik yapıya ve homojen boyut dağılımına sahip olduğu söylenebilir.

Ancak özellikle yüksek büyütmelelerdeki SEM fotoğrafları incelendiğinde, partiküllerin sıcaklık artışı ile birlikte, prizmatik morfoloji yerine tekrar küresel morfolojiye sahip olduğu saptanmıştır. Bu durumda artan sıcaklık ile birlikte meydana gelen sinterlenme etkisi olduğu ve sıcaklık artışına bağlı olarak küçük boyutlara sahip birincil partiküllerin sinterlenme etkisi ile bir araya gelmesi ve aglomere olması sonrasında daha büyük boyutlara sahip partiküllerin oluştuğu söylenebilir. Ayrıca partikül boyutlarında da sinterlenme etkisi ve aglomerasyona bağlı olarak artış meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 7.20 : 0,1 M – 800 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNiIn partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.



Şekil 7.21 : 0,1 M – 900 °C çalışma koşullarında üretilmiş CuNiIn partiküllerine ait SEM görüntüleri a) X10K b) X30K c) X50K.

7.2.4 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) sonuçları

Yapılan deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen CuNiIn alaşım partiküllerinin kimyasal kompozisyonun belirlenebilmesi amacıyla EDS incelemeleri yapılmış ve bu analizlere ait veriler konsantrasyon ve sıcaklık değişimlerine bağlı olarak verilmiştir. Aşağıda Şekil 7.22’de 0,1 M konsantrasyona sahip çözelti kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen partiküllerin EDS sonuçlarına yer verilmiştir. Bu EDS analizlerinden elde edilen atomik ve ağırlıkça Cu, Ni ve In elementleri değerleri ise Çizelge 7.4’de verilmiştir.

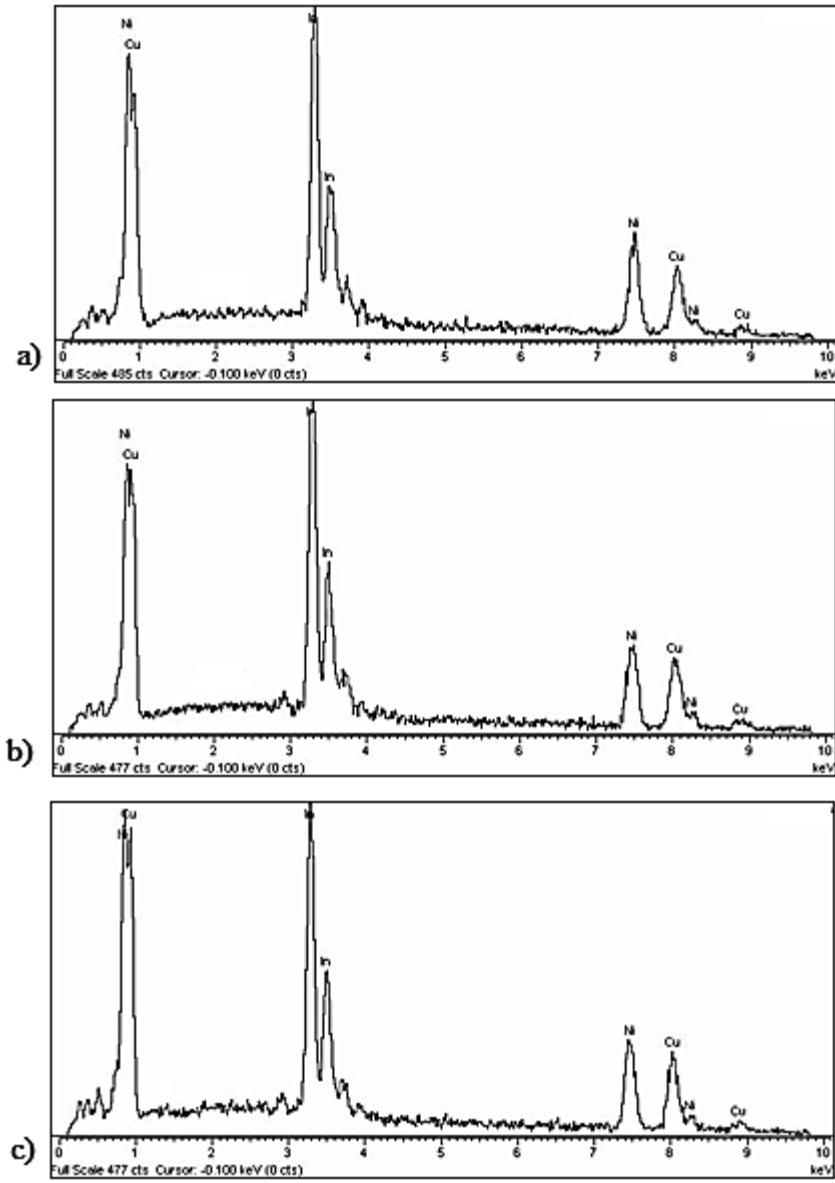
Çizelge 7.4 : EDS analizi sonuçları – 4.

Deney Şartları	% Atomik Oranlar			% Ağırlıkça Oranlar		
	Ni	Cu	In	Ni	Cu	In
0,1 M – 700 °C	39	32	29	30	27	43
0,1 M – 800 °C	36	34	30	27	28	45
0,1 M – 900 °C	38	35	27	29	29	42

Ağırlıkça ve atomik oranlar incelendiğinde yapının stokiyometrik oranlar ile uygun olacak şekilde sadece bakır, nikel ve indiyum elementlerini içerdiği tespit edilmiştir.

Şekil 7.22’den görüldüğü üzere USP-HR tekniği ile bakır ve nikel nitrat ile indiyum sülfat tuzları kullanılarak hazırlanan 0,1 M konsantrasyonlu çözeltilerden elde edilen partiküllerde 700-800 ve 900 °C redüksiyon sıcaklıklarında herhangi bir empüriteye rastlanmamıştır.

Tüm EDS sonuçları incelendiğinde elde edilen partiküllerin yapısında bakır, nikel ve indiyum elementlerinden başka herhangi bir empürite olmadığı ve başlangıçta belirlenen 1:1:1 oranları ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bu çerçevede homojen kompozisyona sahip partiküllerin üretildiği söylenebilir.



Şekil 7.22 : 0,1 M konsantrasyonlu çözeltiden farklı sıcaklıklarda elde edilmiş partiküllere ait EDS analizi sonuçları a) 700 °C, b) 800 °C ve c) 900 °C.

8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

- Özellikle havacılık endüstrisi uygulamalarında önemli bir yere sahip olan CuNi ve CuNiIn alaşım partikülleri USP-HR tekniği ile üretilmiştir.
- USP-HR tekniği ile nano yapıda CuNi ve CuNiIn üretimi için taşıyıcı gaz olarak sabit debide (0,5 L/dak) hidrojen (H_2) kullanılmış ve küresel morfolojide 300-570 nm ortalama boyut dağılımına sahip partiküller üretilmiştir.
- Elde edilen partiküller birincil ve bunların aglomerasyonu sonucu oluşan ikincil partiküllerden oluşmaktadır.
- CuNi üretimi sırasında redüklenme sıcaklığının $700^{\circ}C$ 'den $900^{\circ}C$ 'ye çıkarılması ile 0,1 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen partiküllerin ortalama boyutunun 299 nm ile 364 nm arasında, 0,3 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen partiküllerin ortalama boyutunun 332 nm ile 482 nm arasında ve 0,5 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen partiküllerin ortalama boyutunun 511 nm ile 570 nm arasında değiştiği saptanmıştır. CuNiIn üretimi işleminde ise 0,1 M başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiden elde edilen partiküllerin 320 nm ile 353 nm arasında değişen boyutlara sahip olduğu belirlenmiştir.
- CuNi alaşım partiküllerine ait X-ışınları analizleri sonuçları, artan sıcaklık ile birlikte alaşım partikül yapısında herhangi bir faz dönüşümü olmadığını göstermiştir. CuNiIn alaşım partiküllerine ait X-ışınları analizleri sonucunda ise yapıda kübik ve hegzagonal kristal yapısına sahip fazlar gözlemlenmiştir.
- EDS sonuçları her iki grup deney için incelendiğinde; atomik ve ağırlıkça oranların gerek literatür ve gerekse de başlangıçta belirlenen stokiometrik değerler ile uyumlu olduğu görülmüştür.

9. ÖNERİLER

- Bakır-Nikel ve Bakır-Nikel-İndiyum alaşım partiküllerinin mikron altı boyutta üretilmesinde USP-HR tekniği alternatif bir yöntem olarak düşünülebilir.
- Elde edilen mikron altı seviyedeki CuNi ve CuNiIn alaşım partiküllerinin, termal sprey kaplama işlemlerinde kullanılan mikron seviyelerindeki partiküllere katkı maddesi olarak kullanılması ile yapılan kaplamanın, gerekli kaplama karakterizasyon yöntemleri kullanılarak performansının değerlendirilmesi araştırılabilir.
- USP-HR tekniği ile küresel morfolojide üretimi mümkün olan mikron altı boyuttaki bakır nikel alaşım partiküllerinin lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımı araştırılabilir.
- Kullanılan laboratuvar çaplı USP-HR tekniğinin yüksek miktarlarda alaşım partiküllerinin üretilmesine imkân verecek şekilde yarı pilot ve pilot kurulumu gerçekleştirilebilir.

KAYNAKÇA

- [1] **Gogotsi, Y.** (2006). *Nanomaterials Handbook*, New York : CRC Press, ISBN-13: 978-0-8493-2308-9.
- [2] **Schmid, G.** (2008). *Nanotechnology Volume 1: Principles and Fundamentals*, Weinheim : Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31732-5.
- [3] **Abad, E.** (2005). *NanoDictionary 1b*, Basel : Collegium Basilea, **2**, ISBN: 1660-6795.
- [4] **Songping, W., Jing, N., Li, J., Zhenou, Z.** (2007). Preparation of Ultra-fine Copper-Nickel Bimetallic Powders with Hydrothermal–Reduction Method, *Materials Chemistry and Physics.*, **105**, 71–75.
- [5] **Pingali, K. C., Deng, S., Rockstraw, D. A.** (2007). Direct Synthesis of Ru–Ni Core-and-Shell Nanoparticles by Spray-Pyrolysis: Effects of Temperature and Precursor Constituent Ratio. *Powder Technology*, doi:10.1016/j.powtec.2007.07.026.
- [6] **Barcaro, G., Fortunelli, A., Polak, M., Rubinovich, L.** (2011). Patchy Multishell Segregation in Pd-Pt Alloy Nanoparticles. *Nano Letters*, **11**, 1766-1769.
- [7] **Nguyen, Q., Chinnasamy, C. N., Yoon, S. D., Sivasubramanian, S., Sakai, T., Baraskar, A., Mukerjee, S., Vittoria, C., Harris, V. G.** (2008). Functionalization of FeCo Alloy Nanoparticles with Highly Dielectric Amorphous Oxide Coatings, *Journal of Applied Physics*, **103**, doi: 10.1063/1.2839593.
- [8] **Tang, W., Zhang, L., Henkelman, G.** (2011). Catalytic Activity of Pd/Cu Random Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 1328-1331.
- [9] **Vinayan, B. P., Nagar, R., Rajalakshmi, N., Ramaprabhu, S.** (2012). Novel Platinum–Cobalt Alloy Nanoparticles Dispersed on Nitrogen-Doped Graphene as a Cathode Electrocatalyst for PEMFC Applications. *Advanced Functional Materials*, **22**, 3519-3526.
- [10] **Xu, Z., Lai, E., Shao-Horn, Y., Hamad-Schifferli, K.** (2012). Compositional Dependence of The Stability of AuCu Alloy Nanoparticles, *Chem. Commun*, **48**, 5626–5628.
- [11] **Carpenter, M. K., Moylan, T. E., Kukreja, R. S., Atwan, M. H., Tessema, M. M.** (2012). Solvothermal Synthesis of Platinum Alloy Nanoparticles for Oxygen Reduction Electrocatalysis, *Journal of American Chemical Society*, **134**, 8535-8542.

- [12] **Sangpoura, P., Akhavana, O., Moshfegh, A. Z.** (2009). The Effect of Au/Ag Ratios on Surface Composition and Optical Properties of Co-sputtered Alloy Nanoparticles in Au–Ag:SiO₂ Thin Films, *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 22–28.
- [13] **Lu, W., Sun, D., Yu, H.** (2013). Synthesis and Magnetic Properties of Size-controlled CoNi Alloy Nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, **546**, 229-233.
- [14] **Wen, M., Li, L., Liu, Q., Qi, H., Zhang, T.** (2008). The Preparation of Well-dispersed Ni–B Amorphous Alloy Nanoparticles at Room Temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, **455**, 510-515.
- [15] **L, J. H., Biswas, P., Gulianti, V. V., Misture, S.** (2010). Hydrogen Production by Water–Gas Shift Reaction Over Bimetallic Cu–Ni Catalysts Supported on La-doped Mesoporous Ceria, *Applied Catalysis A: General*, **387**, 87–94.
- [16] **Saeed, G. H. M., Radiman, S., Gasaymeh, S. S., Lim, H. N., Huang, N. M.** (2010). Mild Hydrothermal Synthesis of Ni–Cu Nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, doi:10.1155/2010/184137.
- [17] **Ban, I., Stergar, J., Drofenik, M., Ferk, G., Makovec, D.** (2011). Synthesis of Copper–Nickel Nanoparticles Prepared by Mechanical Milling for Use in Magnetic Hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **323**, 2254-2258.
- [18] **Url :** Sulzer Metco Material Data Sheet, <http://www.sulzer.com/en/-/media/Documents/ProductsAndServices/Coating_Materials/Thermal_Spray/ProductInformation/Metals_Copper_Base/DSMTS_0061_1_CuNiCuNiInPowders.pdf>, alındığı tarih 04.11.2012.
- [19] **N-Quiroz, E. L. L., Puente-Urbina, B. A., Vazquez-Obregon, D., Garcia-Cerda, L.A.** (2013). Preparation and Structural Characterization of CuNi Nanoalloys Obtained by Polymeric Precursor Method, *Materials Letters*, **91**, 67-70.
- [20] **Ungureanu, A., Dragoi, B., Chirieac, A., Royer, S., Duprez, D., Dumitriu, E.** (2011). Synthesis of Highly Thermostable Copper-Nickel Nanoparticles Confined in The Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 12529–12541.
- [21] **Kim, H., Lu, C., Worrell, W. L., Vohs, J. M., Gorte, R. J.** (2002). Cu-Ni Cermet Anodes for Direct Oxidation of Methane in Solid-Oxide Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, **149**, A247-A250.
- [22] **Ahmed, J., Ramanujachary, K. V., Lofland, S. E., Furiato, A., Gupta, G., Shivaprasad, S. M., Ganguli, A. K.** (2008). Bimetallic Cu–Ni Nanoparticles of Varying Composition (CuNi₃, CuNi, Cu₃Ni), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **331**, 206–212.
- [23] **Chatterjee, J., Bettge, M., Haik, Y., Chen, C. J.** (2005). Synthesis and Characterization of Polymer Encapsulated Cu–Ni Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia Applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293**, 303-309.

- [24] Song, A. J., Ma, M. Z., Zhang, W. G., Zong, H. T., Liang, S. X., Hao, Q. H., Zhou, R. Z., Jing, Q., Liu, R. P. (2010). Preparation and Growth of Ni–Cu Alloy Nanoparticles Prepared by Arc Plasma Evaporation, *Materials Letters*, **64**, 1229–1231.
- [25] Cangiano, M. A., Ojeda, M. W., Carreras, A. C., González, J. A., Ruiz, M. C. (2010). A Study of The Composition and Microstructure of Nanodispersed Cu–Ni Alloys Obtained by Different Routes From Copper and Nickel Oxides, *Materials Characterization*, **61**, 1135–1146.
- [26] Alper, M., Kockar, H., Şafak, M., Baykul, M. C. (2008). Comparison of Ni–Cu Alloy Films Electrodeposited at Low and High pH Levels, *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, 15–19.
- [27] Songping, W. (2007). Preparation of Ultra Fine Nickel–Copper Bimetallic Powder for BME-MLCC, *Microelectronics Journal*, **38**, 41–46.
- [28] Jung, C. H., Lee, H. G., Kim, C. J., Bhaduri, S. B. (2003). Synthesis of Cu–Ni Alloy Powder Directly From Metal Salts Solution, *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 383–388.
- [29] Gürmen, S., Stopić, S., Friedrich, B. (2006). Synthesis of Nanosized Spherical Cobalt Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Materials Research Bulletin*, **41**, 1882–1890.
- [30] Zhao, C., Krall, A., Zhao, H., Zhang, Q., Li, Y. (2012). Ultrasonic Spray Pyrolysis Synthesis of Ag/TiO₂ Nanocomposite Photocatalysts for Simultaneous H₂ Production and CO₂ Reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 9967–9976.
- [31] Pingali, K. C., Rockstraw, D. A., Deng, S. (2005). Silver Nanoparticles from Ultrasonic Spray Pyrolysis of Aqueous Silver Nitrate, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1010–1014.
- [32] Gürmen, S., Ebin, B., Stopić, S., Friedrich, B. (2009). Nanocrystalline Spherical Iron–Nickel (Fe–Ni) Alloy Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP–HR), *Journal of Alloys and Compounds*, **480**, 529–533.
- [33] Bogovic, J., Stopic, S., Friedrich, B., Schroeder, J. (2011). Nanosized Metallic Oxide Produced by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Electronic Materials Conference (EMC 2011)*, University of California, Santa Barbara CA, Amerika, Haziran 22–24.
- [34] Okuyama, K., Lenggoro, I. W. (2003). Preparation of Nanoparticles via Spray Route, *Chemical Engineering Science*, **58**, 537–547.
- [35] Bucko, M. M., Oblakowski, J. (2007). Preparation of BaZrO₃ Nanopowders by Spray Pyrolysis Method, *Journal of the European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.008.
- [36] Kang, H. S., Kang, Y. C., Koo, H. Y., Ju, S. H., Kim, D. Y., Hong, S. K., Sohn, J. K., Jung, K. Y., Park, S. B. (2006). Nano-sized Ceria

Particles Prepared by Spray Pyrolysis Using Polymeric Precursor Solution, *Materials Science and Engineering B*, **127**, 99-104.

- [37] Çıracı, S., Süzer, Ş. Erdemir, A., Dağ, Ö., Bengü, E., Bayındır, M., İlday, Ö., Senger, T., Dana, A., Aydınli, A., Gemici, Z., Yılğör, İ., Özgür, H., Yeşilyurt, Ö., Durgun, E., Kocabaş, A., Köylü Ö., Gürsen, İ. (2005): Türkiye'de Nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklara*, **469**, 1-23.
- [38] Shong, C. W., Haur, S. C., Wee, A. T. S. (2010). Science At The Nanoscale An Introductory Textbook, Singapore : Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., ISBN-13: 978-981-4241-03-8.
- [39] Köhler, M., Fritzsche, W. (2007). Nanotechnology An Introduction to Nanostructuring Techniques, Weinheim : Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31871-1.
- [40] Crandall, B. C., Lewis, J. (1992). Nanotechnology Research and Perspectives, Cambridge : The MIT Press, ISBN: 0-262-03195-7.
- [41] Bharat, B. (2007). Springer Handbook of Nanotechnology, New York : Springer Science+Business Media, Inc., ISBN-13: 978-3-540-29855-7.
- [42] Ebin, B. (2007). Demir Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz ve Hidrojen Redüksiyonu ile Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [43] European Commission, (2004). *Towards a European Strategy for Nanotechnology*, Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, ISBN: 92-894-7686-9.
- [44] Celep, Ş. (2007). *Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi.
- [45] Qian, L., Hinestroza, J. P. (2004). Applications of Nanotechnology for High Performance Textiles, *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, **4**, 1-7.
- [46] Wong, Y. W. H., Yuen, C. W. M., Leung, M. Y. S., Ku, S. K. A., Lam, H. L. I. (2006). Selected Applications of Nanotechnology in Textiles, *AUTEX Research Journal*, **6**, 1-8.
- [47] Kathirvelu, S., D'Souza, L., Dhurai, B. (2008). Nanotechnology Applications in Textiles, *Indian Journal of Science and Technology*, **1**, 1-10.
- [48] Corigliano, P., Herzer, B., Pope, L. A. (2005). *Nanotechnology and The North Carolina Textile Industry*. North Carolina : Kenan-Flagler Business School, 1-9.
- [49] Golra, O. A., Luqman, A., Butt, N. M. (2011). Strategy for Introducing Nanotechnology in Textile Industry in Pakistan, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, **2**, 276-283.
- [50] Luther, W. (2008). *Applications of Nanotechnologies in the Energy Sector*. Wiesbaden : HA Hessen Agentur GmbH, Aktionslinie Hessen-

Nanotech of the Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development, **9**, 1-83.

- [51] **Url : Nano Connect Scandinavia** (2010). Nanotechnology for Energy Applications: Energy Efficiency, Energy Production & Power Transmission, Energy Storage & Conversion, <<http://www.nano-connect.org/downloads>> alındığı tarih: 25.01.2013.
- [52] **Elcock, D.** (2007). Potential Impacts of Nanotechnology on Energy Transmission Applications and Needs, Chicago : Argonne National Laboratory.
- [53] **Gillet, S. L.** (2002). Nanotechnology: Clean Energy and Resources for the Future, Foresight Institute.
- [54] **Wallner, E., Myers, B., Sarma, D. H. R., Shah, S., Chengalva, S., Eesley, G., Dykstr, C., Parker, R., Ihms, D.** (2010). Nanotechnology Applications in Future Automobiles, *SAE International*, **01**, ISSN 0148-7191.
- [55] **Url : Nanotechnology for Electronics and Sensors Applications.** (2010). alındığı tarih: 01.02.2013, adres: <<http://www.nano-connect.org/downloads>>.
- [56] **Rae, A.** (2005). Real Life Applications of Nanotechnology in Electronics, *OnBoard Technology*, 36-39.
- [57] **Komatsu, H., Ogasawara, A.** (2005). Applying Nanotechnology to Electronics-Recent Progress in Si-LSIs to Extend Nano-Scale-, *Science and Technology Trends*, **16**, 36-45.
- [58] **El-Fatratry, A.** (2007). Defence Applications, *Nanotechnology Aerospace Applications*, 5-1 – 5-6.
- [59] **Simonis, F., Schithutzen, S.,** (2006). Nanotechnology Innovation Opportunities for Tomorrow's Defence, TNO Science & Industry Future Technology Center, 8-173.
- [60] **Khanna, V. K.** (2008). Nanoparticle-based Sensors, *Defence Science Journal*, **58**, 608-616.
- [61] **Schmidt, K. F.** (2007). Nanofrontiers Visions for the Future of Nanotechnology, Woodrow Wilson International Center for Scholars.
- [62] **Singh, O. P., Nehru, R. M.** (2008). Nanotechnology and Cancer Treatment, *Asian Journal of Experimental Sciences*, **22**, 45-50.
- [63] **Url : Khan, M. A.** (2007). Nanotechnology: Applications in Medicine and Possible Side-Effects, alındığı tarih: 13.02.2013, adres: <<http://faculty.kfupm.edu.sa/MATH/sdkhan/ARCHIVE/nanotech214.pdf>>.
- [64] **Boisseau, P., Loubaton, B.** (2011). Nanomedicine, Nanotechnology in Medicine, *Comptes Rendus Physique*, **12**, 620-636.
- [65] **Malsch, I.** (2007). *Nanotechnology in Aerospace*, Ninth Nanoforum.
- [66] **Meyappan, M.** (2005). Nanotechnology in Aerospace Applications, *Nanotechnology Aerospace Applications*, 6-1 - 6-2.

- [67] **Luther, W.** (2003). Application of Nanotechnology in Space Developments and Systems, Düsseldorf : VDI Technology Center Future Technologies Division, ISSN 1436-5928.
- [68] **Buzea, C., Blandino, I. I. P., Robbie, K.** (2007). Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity, *Biointerphases*, **2**, MR17-MR172.
- [69] **Sun, L., Luan, W., Shan, Y., Tu, S.** (2012). One-step Synthesis of Monodisperse Au–Ag Alloy Nanoparticles in a Microreaction System, *Chemical Engineering Journal*, **189-190**, 451-455.
- [70] **Lin, C. Y., Mohanty, U. S., Chou, J. H.** (2009). Synthesis and Characterization of Sn–3.5Ag–XZn Alloy Nanoparticles by the Chemical Reduction Method, *Journal of Alloys and Compounds*, **472 (1-2)**, 281-285.
- [71] **Li, W., Liao, H., Li, J., Coddet, C.** (2008). Microstructure and Microhardness of Cold-Sprayed CuNiIn Coating, *Advanced Engineering Materials*, **10**, 746-749.
- [72] **Rajendran, R.** (2012), Gas Turbine Coatings - An Overview, *Engineering Failure Analysis*, **26**, 355-369.
- [73] **Mary, C., Fouvry, S., Martin, J. M., Bonnet, B.** (2011). Pressure and Temperature Effects on Fretting Wear Damage of a Cu–Ni–In Plasma Coating Versus Ti17 Titanium Alloy Contact, *Wear*, **272**, 18-37.
- [74] **Kellar, J. J.** (2006). Functional Fillers and Nanoscale Minerals, Littleton, Colorado : Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., ISBN-13: 97-0-87335-247-5.
- [75] **Gürmen, S., Ebin, B.** (2008). Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri-1, *Metallurji Dergisi*, **150**, 31-38.
- [76] **Romig, A. D., DeHaemer, M. J.** (1998). ASM Metals Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications, ASM International, ISBN: 0-87170-387-4.
- [77] **Antipas, G.** (2012). Gas Atomization of Aluminium Melts: Comparison of Analytical Models, *Metals*, **2**, 202-210.
- [78] **Url :** Inert Gas Atomization. (t.y.). Alındığı Tarih: 20.02.2013, adres: <<http://www.ipm.virginia.edu/research/posters/djs8pweb1/atomizer.htm>>.
- [79] **Brinker, C. J., Scherer, G. W.** (1990). Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, London : Academic Press Inc., ISBN-13: 978-0-12-134970-7.
- [80] **Aşık, B.** (2012). Ultrasonik Sprey Piroliz Yöntemi ile Nano Yapılı Kurşun Oksit Üretimi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [81] **Çavdarlı, O.** (2009). Elektrobiriktirme Yöntemiyle Nikel ve Nano-Partikül Destekli Nikel Kompozit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [82] **Paunovic, M., Schlesinger, M.** (2006). Fundamentals of Electrochemical Deposition, Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, ISBN-13: 978-0-471-71221-3.
- [83] **Somiya, S., Roy, R.** (2000). Hydrothermal Synthesis of Fine Oxide Powders, *Bulletin of Materials Science*, **23**, 453-460.
- [84] **Şahin, A.** (2004). Hydrothermal Synthesis and Characterization of Transition Metal Oxides, *Yüksek Lisans Tezi*, İzmir Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi Programı.
- [85] **Url** : <<http://ciencias-ambientales-uah.wikispaces.com/Autoclave+has+been+selected+by+Ignacio+Sampetro>>, alındığı tarih: 27.02.2013.
- [86] **Özgün, E. C.** (2008). Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Sentezlenen Al-TiC ve Al-Ti-C Toz ve Sinter Kompozitlerin Mikroyapısal ve Fiziksel Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [87] **Söyler, A. U.** Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretilmiş Al-Fe Tabanlı SiC ve Y₂O₃ Pekiştiricili Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [88] **Santiago, E. I., Varanda, I. C., Villullas, H. M.** (2007). Carbon-Supported Pt-Co Catalysts Prepared by a Modified Polyol Process as Cathodes for PEM Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 3146-3151.
- [89] **Vural, S.** (2007). Nanometrik Boyuttaki Metal Oksit Solerinin Oluşumları, Yapısal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [90] **Blackman, J. A.** (2009). Metallic Nanoparticles, Amsterdam : Elsevier B.V., ISBN: 978-0-444-51240-6.
- [91] **Yazıcı, E.** (2009). Ultrasonik Sprey Piroлиз Tekniğiyle Küresel Gümüş Nanopartiküllerinin Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [92] **Yakinci, M. E., Yakinci, Z. D., Aksan, M. A., Balci, Y.** (2012). Improved Superconducting Properties of MgB₂ Thin Films Fabricated by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method at High Temperature, *Cryogenics*, **52**, 749-754.
- [93] **Tsai, S. C., Song, Y. L., Tsai, C. S., Yang, C. C., Chiu, W. Y., Lin, H. M.** (2004). Ultrasonic Spray Pyrolysis for Nanoparticles Synthesis, *Journal of Materials Science*, **39**, 3647-3657.
- [94] **Jokanovic, V., Spasic, A. M., Uskokovic, D.** (2004). Designing of Nanostructured Hollow TiO₂ Spheres Obtained by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, 342-352.
- [95] **Url** : <<http://www.sonozap.com/nebulizer.htm>>, alındığı tarih: 01.03.2013.

- [96] **Antonevich, J. N.** (1959). Ultrasonic Atomization of Liquids, *Transactions of the IRE Professional Group on Ultrasonic Engineering*, **6**, 6-15.
- [97] **Jüstel, M., Schwinger, A., Freidrich, B., Binnewies, B.** (2011). Synthesis of LiFePO_4 by Ultrasonic and Nozzle Spray Pyrolysis, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **226**, 177-183.
- [98] **Lang, R. J.** (1962). Ultrasonic Atomization of Liquids, *The Journal of The Acoustical Society of America*, **4**, 6-8.
- [99] **Al-Suleimani, Y., Yule, A. J., Collins, A. P.** (1999). How Orderly is Ultrasonic Atomization, 15th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems (15th ILASS-Europe), Toulouse, Fransa, 5-7 Temmuz.
- [100] **Peskin, R. L., Raco, R. J.** (1963). Ultrasonic Atomization of Liquids, *Journal of the Acoustical Society of America*, **33**, 1378–1381.
- [101] **Gencer, Ö.** (2009). Bakır ve Bakır Oksit Nanopartiküllerinin Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) Yöntemi ile Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [102] **Jain, S., Skamser, D. J., Kodas, T. T.** (1997). Morphology of Single-Component Particles Produced by Spray Pyrolysis, *Aerosol Science and Technology*, **27**, 575-590.
- [103] **Chen, C. Y., Tseng, T. K., Tsai, S. C., Lin, C. K., Lin, H. M.** (2008). Effect of Precursor Characteristics on Zirconia and Ceria Particle Morphology in Spray Pyrolysis, *Ceramics International*, **34**, 409-416.
- [104] **Jung, K. Y., Lee, J. H., Koo, H. Y., Kang, Y. C., Park, S. B.** (2007). Preparation of Solid Nickel Nanoparticles by Large-Scale Spray Pyrolysis of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Precursor: Effect of Temperature and Nickel Acetate on the Particle Morphology, *Materials Science and Engineering: B*, **137**, 10-19.
- [105] **Wang, W. N., Itoh, Y., Lenggono, I. W., Okuyama, K.** (2004). Nickel and Nickel Oxide Nanoparticles Prepared from Nickel Nitrate Hexahydrate by a Low Pressure Spray Pyrolysis, *Materials Science and Engineering B*, **111**, 69-76.
- [106] **Salgado, L., Filho, F. A., Neves, M. D. M., Pola, E. J. G., Souza, O. C.** (1991). Characterization of Ni-Cu Alloy Powders Produced by The Atomization Process, *Materials Science and Engineering*, **A133**, 692-697.
- [107] **Songping, W., Li, J., Jing, N., Zhenou, Z., Song, L.** (2007). Preparation of Ultra Fine Copper–Nickel Bimetallic Powders for Conductive Thick Film, *Intermetallics*, **15**, 1316-1321.
- [108] **Cangiano, M. D. A., Carreras, A. C., Ojeda, M. W., Ruiz, M. D. C.** (2008). A New Chemical Route to Synthesize Cu–Ni Alloy Nanostructured Particles, *Journal of Alloys and Compounds*, **458**, 405–409.
- [109] **Hager, JR. C. H., Sanders, J. H., Sharma, S.** (2008). Unlubricated Gross Slip Fretting Wear of Metallic Plasma-Sprayed Coatings for Ti6Al4V Surfaces, *Wear*, **265**, 439–451.

- [110] **Hager, JR. C. H., Sanders, J., Sharma, S., Voevodin, A. A.** (2009). The Use of Nickel Graphite Composite Coatings for The Mitigation of Gross Slip Fretting Wear on Ti6Al4V Interfaces, *Wear*, **267**, 1470-1481.
- [111] **Bansala, D. G., Eryilmaz, O. L., Blaua P. J.** (2011). Surface Engineering to Improve The Durability and Lubricity of Ti-6Al-4V Alloy, *Wear*, **271**, 2006– 2015.
- [112] **Njankeu, G. R. Y., Paris, J. Y., Denape, J., Pichon, L., Riviere, J. P.** (2006). Study of Seizure of Coated and Treated Titanium Alloy Under Fretting Conditions, *Tribology International*, **39**, 1052–1059.
- [113] **Rajasekaran, B., Raman, G. S. S., Joshi, S. V., Sundararajan, G.** (2008). Performance of Plasma Sprayed and Detonation Gun Sprayed Cu-Ni-In Coatings on Ti-6Al-4V Under Plain Fatigue and Fretting Fatigue Loading, *Materials Science and Engineering A*, **479**, 83–92.
- [114] **Mary, C., Fouvry, S., Martin, J. M., Bonnet, B.** (2008). High Temperature Fretting Wear of a Ti Alloy/CuNiIn Contact, *Surface & Coatings Technology*, **203**, 691–698.
- [115] **Hager, Jr. C. H., Sanders, J., Sharma, S., Voevodin, A.** (2007). Gross Slip Fretting Wear of CrCN, TiAlN, Ni, and CuNiIn Coatings on Ti6Al4V Interfaces, *Wear*, **263**, 430–443.
- [116] **Fridrici, V., Fouvry, S., Kapsa, P.** (2003). Fretting Wear Behavior of a Cu-Ni-In Plasma Coating, *Surface and Coatings Technology*, **163** –164, 429–434.
- [117] **Rajasekaran, B., Raman, G. S. S., Joshi, S.V., Sundararajan, G.** (2009). Effect of Grinding on Plain Fatigue And Fretting Fatigue Behaviour of Detonation Gun Sprayed Cu-Ni-In Coating on Al-Mg-Si Alloy, *International Journal of Fatigue*, **31**, 791-796.
- [118] **Rajasekaran, B., Raman, G. S. S., Joshi, S.V., Sundararajan, G.** (2006). Effect of Detonation Gun Sprayed Cu-Ni-In Coating on Plain Fatigue And Fretting Fatigue Behaviour of Al-Mg-Si Alloy, *Surface & Coatings Technology*, **201**, 1548–1558.

ÖZGEÇMİŞ

Adı - Soyadı: Ramazan Oğuzhan APAYDIN

Doğum Yeri ve Tarihi: SAMSUN / 29.04.1988

e-posta: ramazan.apaydin@gmail.com

Lisans Eğitimi: İstanbul Teknik Üniversitesi – Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- Ferro Döküm Sanayi ve Dış Ticaret A.Ş., 1. Grup Staj (28.07.2008-29.08.2008)
- İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü S-301 Araştırma Laboratuvarı, 2. Grup Staj (03.08.2009-04.09.2009)
- İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü S-205 Araştırma Laboratuvarı, 3. Grup Staj (07.06.2010-06.07.2010)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Apaydın R. O.**, Ebin B., Gürmen S., 2013: Production And Characterization Of Nano-Crystalline Spherical Copper-Indium (Cu-In) Alloys By Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction (USP-HR), Poster Sunumu, TMS 2013: 142nd Annual Meeting & Exhibition, Henry B. Gonzalez Convention Center, Mart 3-7, 2013, San Antonio, Texas.
- **Apaydın R. O.**, Ebin B., Gürmen S., 2013: Direct Production of Nanostructured Copper-Nickel (CuNi) Alloy Particles, Poster Sunumu, 3rd International Advances in Applied Physics & Materials Science Congress, Nisan 24-28, 2013, Antalya/Türkiye.

