<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SERAMİK MALZEME SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ Hüseyin Sefa DİKMEN

Anabilim Dalı : Makine Mühendisliği

Programı : Malzeme Ve İmalat

OCAK 2011

<u>İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ</u>

SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SERAMİK MALZEME SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ Hüseyin Sefa DİKMEN (503091334)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :20 Aralık 2010Tezin Savunulduğu Tarih :27 Ocak 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Celaletdin ERGUN (İTÜ) Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Şafak YILMAZ (İTÜ) Doç. Dr. Murat BAYDOĞAN (İTÜ)

OCAK 2011

anneme,

iv

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her safhasında bana zaman ayıran, öneri ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Celaledtin ERGUN'e, hem deneysel hem de teorik çalışmalarımda bana büyük yardımda bulunan Ömer Mete TOPÇU' ya teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sevgili aileme teşekkür ederim.

Aralık 2010

Hüseyin Sefa DİKMEN Makina Mühendisi

vi

İÇİNDEKİLER

a	e
Sa	vta

ÖNGÖZ	<u>bay</u>
	. v
	• VII •
	1X :
VIZELGE LISTESI	, XI
ŞENIL LIƏTESI Özet	. XIII
	. XV
1 CIDIS VE TEZIN AMACI	XVII 1
1.GINIŞ VE TEZIN AMACI 2 litedatüd özeti	2
2. LITERATUR OZE II	3
2.1 Doi Maucii	5 1
2.2 Karboli Esasii Serainikienii Ofetini Tontennen	4
2.2.1 Elektrik ark firm	4 5
2.2.1.1 Elekulk alk IIIIII 2.2.1.2 Ashesen tini firm	5
2.2.1.2 Acheson upi inin 2.2.2 Magnegyyetermik radükeiyen	07
2.2.2 Magnezyoternink reduksiyon	י ד
2.2.5 Elementierden sentezierne	0
2.2.4 Builar fazi reaksiyollari.	0
2.2.4.1 Killiyasal bullar bilikullile	0
2.2.5 Sivi laz leaksiyolilali.	9
2.2.0 Iyoli demetryle sentezieme.	9
2.2.7 Bullar Sivi Kall Duyulles1	9
2.2.0 Por karbür ürstiminde ve sentezinde karsılaşılan problemler	9
2.2.9 Bol kalbul ületilinde ve sentezinde kalşılan piobletiler	10
2.5 Nalio Faltikulici	11
2.5.1 Nalio boyullu illaizemelele giliş	11
2.5.2 Nalio partikul uletilii yonteinen	11
2.3.2.1 Killiyasal bullar yögüllaştırıla yöntemi	13
2.3.2.2 Indiojen ieduksiyon yontehn 2.3.2.2 A col goz vožuplastirma (ACV) väntami	14
2.5.2.5 Asal gaz yogullaştılıla (AOT) yolletili 2.3.2.4 Mikrobatorojon sistemlərdən nənənərtikül ürətimi	15
2.3.2.4 Mikioneterojen sistemierden nanopartikui utetinii 2.3.2.5 Sportz disasharga gaparatian (ark basalma alusumu)	15
2.3.2.6 Solvotermal sentez	10
2.3.2.7 Sol gel	17
2.3.2.7 SOI-gel 2.3.2.8 Mekanik asındırma yöntemi	17
2.3.2.0 Isil plazma sentezi	17
2.3.2.9 ISH plazina sentezi 2.3.2.10 Alay sontazi yöntemi	10
2.3.2.10 Alev Sentezi yontenni 2.3.2.11 Sprov piroliz	10
2.5.2.11 Spicy pitoliz 2.4 Spray Diroliz Vöntamiyla Partikül Üratimi	19
2.4 Sprey hiroliz islem adımları	17 20
2.4.1 Spicy pitoliz işicili adılıları	$\frac{20}{25}$
2.4.2 Çok nice ve nano partikul sentezi	25 25
	<i>2</i> 3

	<u>Sayfa</u>
2.4.3.1 Sprey jeneratör	25
2.4.3.2 Reaktör üniteleri	27
2.4.3.3 Partikül toplama ünitesi	28
3. DENEYSELÇALIŞMALAR	. 31
3.1 Deney Düzeneğinin Tasarımı Ve Oluşturulması	31
3.2 Tasarlanan Sistemin İmalatı	. 34
3.2.1 Sprey jeneratör ünitesi	. 34
3.2.2 Gaz akış ünitesi	. 37
3.2.3 Kurutma / buharlaştırma / çökelme ünitesi	. 42
3.2.4 Reaktör ünitesi.	43
3.2.5 Sistemden çıkan gaz	45
3.2.6 Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması	. 45
3.3 Deneyler	47
3.3.1 Çinko oksit üretimi	49
3.3.2 Bor karbür üretimi	. 53
3.3.3 Çinko oksit ve bor karbür kontrol numunelerinin hazırlanması	54
4. DENEYSEL VERİLER VE SONUÇLAR	57
5. ÖNERİLER	. 73
KAYNAKLAR	. 75
EKLER	79

KISALTMALAR

AGY	: Asal gaz yoğunlaştırma
ASP	: Alev sprey piroliz
CSP	: Geleneksel sprey piroliz
CVC	: Kimyasal buhar yoğunlaştırma
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CVS	: Kimyasal buhar sentezi
MA	: Mekanik aşındırma
SP	: Sprey piroliz
USP	: Ultrasonik sprey piroliz
VLS	: Buhar sıvı katı büyümesi

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : SP' de kullanılan atomizörlerin özellikler	22
Çizelge 4.1 : Atomizörün gaz ve sıvı debileri	46

xii

ŞEKİL LİSTESİ

Savfa

Şekil 2.1 : Ülke bazında bor rezervi	3
Şekil 2.2 : Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı	4
Şekil 2.3 : Elektrik ark fırınının başlangıçtaki ve işlem sırasındaki şematik	
kesit görüntüsü	5
Şekil 2.4 : Acheson tip firin	6
Şekil 2.5 : Hidrojen redüksiyon yöntemi	14
Şekil 2.6 : Çekirdek/kabuk TiO ₂ /SiO ₂ nanoyapılarının oluşumu	19
Şekil 2.7 : Sprey piroliz yönteminde temel adımlar ve	
fizikokimyasal olaylar	20
Şekil 2.8 : SP yönteminde aşamalar	23
Şekil 2.9 : Sprey piroliz yönteminde buharlaşma aşaması ve kurutma	
aşamasının partikül morfolojisine etkisi	23
Şekil 2.10: Farklı mekanizmalarda sprey oluşumu	25
Şekil 2.11: İki-akışkanlı atomizasyon yönteminde sprey damlacık	
oluşumu ve iki akışkanlı atomizör	26
Şekil 2.12: ASP için deney düzeneği	27
Şekil 2.13: Çeşitli elektrostatik tutucu tasarımları	29
Şekil 3.1 : Sistemin şematik görünüş ve bilgisayarlı tasarım görüntüleri	31
Şekil 3.2 : Sprey piroliz sisteminin montaj yapılacağı taşıyıcı sehpa sistemi	32
Şekil 3.3 : Sistemin boru akış şeması	32
Şekil 3.4 : Ön çalışmalarda oluşturulan sprey piroliz sisteminin temsili 3D	
modelinin 2 farklı görünüşü	33
Şekil 3.5 : Seçilen air brush iki akışkanlı atomizör	34
Şekil 3.6 : Yeni tasarım sprey jeneratör	34
Şekil 3.7 : Sprey jeneratörün 3D CAD modeli, prototipi modelin görünüşü	35
Şekil 3.8 : Delikli alt çember, laminer gaz akışı için kullanılan cam	
kürecikler, pirinç başlık son görüntüsü	36
Şekil 3.9: Deneylerde kullanılan şişe.	36
Şekil 3.10 : Testler esnasında yanan direnç görüntüleri	37
Şekil 3.11 : Dairesel boruda tam gelişmiş bölgede akış	37
Şekil 3.12 Sarmal hale getirilen bakır boru	40
Şekil 3.13 Sıcaklık sabitleyiciler	41
Şekil 3.14 : Termoelemanların görünümü	41
Şekil 3.15 : Debi ölçerlerin görünüşü	42
Şekil 3.16 : Çubuk şerit direnç görünüşleri ve voltajmetre	43
Şekil 3.17 : Reaktörün görünümü	44
Şekil 3.18 : Fırın içi elektrik kablolarının görünümü	44
Şekil 3.19: Reaktör güç ünitesi (trafo)	45
Şekil 3.20: Beher ve gazın su içine salınımı görüntüsü	45
Şekil 3.21 : Çözelti görünüşleri	46
Şekil 3.22: Fırın alt kapakalarından çıkan numuneler	48
Şekil 3.23 : Fırın alt kapağında toplanan partikül görüntüleri	50
Şekil 3.24 : Pirinç başlık ve sprey nozülünün görünüşü	51
Şekil 3.25: Saf suyun deney sonu görünüşü	51

	S	avf
Sekil 3.26	Fırının görüntüsü ve numunelerin kurutma isleminden bir görüntü	52
, Şekil 3.27	: Damıtma işlemi ve kullanılan kurutma kağıdı	52
, Sekil 3.28	: Kurutma islemi esnasında fırının ic görünüsü	53
, Şekil 3.29	: Nikel nitrat katkılı bor karbür eldesi deney görüntüsü ve fırın alt	
,	kapağında toplanan numuneler	54
Sekil 3.30	: Sinterleme firm ve havanda toz haline getirilmis numune	54
, Sekil 3.31	: Öğütücü makinası	55
Sekil 3.32	: Fırının calısırken görüntüsü	55
Sekil 3.33	: Fırın icinden cıkan numune ve toz haline getirilmis numune	56
Sekil 3.34	: Denev sonrası olusan numunenin ilk numenevle karsılastırılmalı	
3	Görünüsü	56
Sekil 4.1	: XRD cihazı görüntüsü	57
Sekil 4.2	: Analizler icin hazırlanan numunelerin görünüsü	57
Sekil 4.3	: Farklı Fırın Sıcaklıklarında Sprev Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan	21
3	Zn Esaslı Numunelerin XRD Grafiği	58
Sekil 4.4	: Farklı Sıcaklıklarda İsil İslem Görmüs Zn Esaslı Karsılastırma	
şenn nı	Numunelerinin XRD Grafiği	59
Sekil 4.5	: Farklı Fırın Sıcaklıklarında Sprey Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan	57
ŞURII 113	Zn Esaslı Numunelerinin SEM Görünüsleri	6(
Sekil 4.6	• Altın tozu kanlama cihazı	60
Şekil 4 7	• Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Zn Esaslı Karsılaştırma	00
ŞURII II.I	Numunelerinin SFM Görünüsleri	61
Sekil 4 8	• Farklı Sartlarda Hazırlanmış B Eşaşlı Numunelerinin	01
ŞUKII 4.0	XRD Grafiği	62
Sekil 4 9	Farklı Sartlarda Hazırlanmış Bor Eçaçlı Numunelerinin SEM	02
ŞUKII 4.7	Görüntüsü	63
Sabil / 10	• Sistemedeki gaz akısı	6/
Solvil A 11	• Cesitli noktalara verlestirilmis termokunulların görünüsleri	65
Sekil 1 17	• Geometrik model	66
Sobil 1 12	• Gez alus hatları	66
Sokil / 1/	• Giristeki gaz akıs hatları	67
Sabil 1 15	· Onişuki zaz akiş navanı	67
ŞEKII 4.13 Sabil 4 14	• Azami 250 K' a kadar olan sicaklık doğılımı	60
ŞCKII 4.10 Sabil 4 17	• Azanni 550 K. E Kauai Ulan Sicaknik uaginini	60
ŞEKII 4.17 Salzil 4 10	 rımç nanş gorumuşu Vəni düzənəğin görünücü 	05 60
ŞEKII 4.10 Salalı 4.10	• 1 cili uuzellegili golulluşu	09 70
Şekii 4.19 Salvil 4.20	• vakuni pompasinin gorunuşu	70
Şekii 4.20	zn Egogli Numunolorin VDD Crofiči	71
	LII Esasii Numunelerin AKD Grangi	/1

SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE SERAMİK MALZEME SENTEZİ

ÖZET

Sprey piroliz (SP) yöntemi teknolojisi ile ince ve küresel tane morfolojilerinde oksit ve oksit dışı seramiklerin sentezini mümkün kılan hızlı, sürekli ve işletim maliyetleri nispeten ucuz olan üretim yöntemi geliştirilmiştir.

Bu amaç için içerisinde aeresol sprey jeneratör ünitesi, damlacık kurutma / buharlaştırma/ çökeltme ünitesi, taşıyıcı gaz ısıtma ünitesi, reaktör ünitesi ve de partikül toplama ünitesi bulunan bir üretim planı tasarlanmıştır. Bu sistemler bir araya getirilip deney düzeneği hazır hale getirildiğinde ilk test çalışmaları çinko nitrat ile yapılmıştır. Böylece sistemin eksiklerinin tamamlanması hedeflenmiştir. Sonrasında ise nikel katkılı bor karbür eldesi üzerinde çalışılmıştır. Nikel katkılı çalışma ile sistemin daha düşük sıcaklıklarda (~1100 C) çalışması istenilmiştir. Bu tasarım, diğer yöntemler ile üretimi belli açılardan zorluk gösteren oksit seramik olarak çinko esaslı partiküllerin, oksit dışı seramik olarakta nikel katkılı bor karbür üretimi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürünler, tane morfolojileri, faz ve kimyasal kompozisyonları açısından, partikül analiz cihazı, XRD ve SEM kullanılarak karakterize edilmiştir.

xvi

SPRAY PYROLYSIS METHOD FOR SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIAL

SUMMARY

Spray pyrolysis (SP) method technology enables a thin oxide and non oxide ceramics synthesis with fine and spherical grain morphology. Also this method is fast, continuous and having relatively cheap operating costs. Then this production method was developed.

For this purpose, the aerosol spray generator unit, droplet drying / evaporation / precipitation unit, the carrier gas heating unit, the reactor unit and a particle collecting unit is designed in production plan. When these systems were brought together and ready for the test with zinc nitrate in methanol. Thus, deficiencies of the system was planned to complete. After obtaining the nickel doped boron carbide were studied. A nickel-doped solution of boric acid study aimed to work at lower temperatures (\sim 1100°C). In this desing plant, zinc oxide-based ceramic particles and nickel doped boron carbide were produced as non-oxide ceramic.

The resulting products, grain morphology, phase and chemical compositions were analyzed. The products were characterized using XRD and SEM.

1. GİRİŞ VE TEZİN AMACI

Seramik malzemeler, yüksek erime sıcaklıkları, yüksek sertlikleri, yüksek ısıl ve kimyasal satbiliteleri nedeniyle birçok mühendislik uygulamalarda tercih edilirler. Ne varki, seramik malzemelerin üretimi birçok açıdan farklılıklar gösterir. Örneğin seramik malzemelerde eritme / döküm, talaşlı imalat vs gibi metallerde yaygın olarak kullanılan imalat yöntemleri kullanılamaz. Seramik malzemelerde en çok kullanılan imalat yöntemleri partikül proses teknolojisine dayalı yaklaşımları içerir. Bu tür proseslerde başlangıç malzemeleri çoğunlukla partiküller / tozlardır. Dolayısıyla seramik üretim proseslerinde ilk adım ilgili tozların istenilen morfolojilerde elde edilmesidir. Seramik endüstrisinde kar marjlarının ve verimliliğin arttırılması amacıyla, tozların istenilen tane boyutunda, boyut dağılımında, tane geometrilerinde vs gibi morfolojilerde düşük maliyette, sürekli ve yüksek hızlarda üretimi her zaman çok önemli bir hedef haline gelmiştir.

Bu durum, Türkiyede özellikle bor esaslı seramiklerin üretimi ile ilgili firmalarıda yakından ilgilendiren bir durumdur. Şöyleki, toplam dünya bor rezervinin yarısından fazlasını toprakları içerisinde bulunduran ülkemizde endüstri, işlenmemiş bor cevherlerine kıyasla katma değeri çok daha yüksek olan bor ürünlerini üretip satmayı hedeflemektedir. Örneğin, borun en stratejik ve ara hammaddelerinden biri niteliğinde olan ve dünyanın en sert üçüncü malzemesi olan bor karbür, aşınmaya dayanıklı malzeme, seramik zırh, nükleer reaktörlerde nötron modulatörü, uzayda güç üretim uygulamaları gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Endüstriyel skalada bor karbür tozu genellikle karbotermik redüksiyon yöntemiyle üretilir ki bu çok yavaş bir yöntemdir ayrıca yüksek yatırım ve işletim maliyetleri gerektirir. Ek olarak elde edilen ürünlerin iri tane boyutlarını azaltmak amacıyla takip eden ek işlemler gerekirki buda ilave maliyetlere sebep olmaktadır.

Bu çalışmanın amacı ince ve küresel tane morfolojilerinde oksit ve oksit dışı seamiklerin sentezini mümkün kılan hızlı, sürekli ve işletim maliyetleri nispeten ucuz olan ve sprey piroliz teknolojisine dayalı bir üretim yöntemi geliştirmektir.

Bu doğrultuda bir proliz sistemi tasarlanmış ve imal edilmiştir. Bu sistem (a) sprey jeneratör ünitesine, (b) damlacık kurutma / buharlaştırma/ çökeltme ünitesi, (c) taşıyıcı gaz ısıtma ünitesi, (d) reaktör ünitesine ve de (e) partikül toplama ünitesinden oluşmuştur. Oksit seramik olarak çinko esaslı partiküllerin, oksit dışı seramik olarakta nikel katkılı bor karbür üretimi gerçekleştirilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Bor Madeni

Bu yüzyılın en önemli madenleri arasında yer alan borun dünya toplam rezerv miktarının yarısından fazlası (%72' lik payı) Türkiye'de bulunmaktadır (Şekil 2.1). 2009 yılında bor üretim kapasitesi 4,8 milyon ton seviyelerine ulaşmış, toplam bor ürünlerinin satış geliri 451 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir. Ülkemizde bulunan geniş bor yataklarının değerlendirilip ticari açıdan ürünlerin geliştirilmesine büyük önem verilmektedir [1].



Şekil 2.1: Ülke bazında bor rezervi[1].

Bor son kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi konsantre bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir.

Bor ürünleri; uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak tüketilen bor ürünlerinin %75'e yakını cam (yalıtım tipi cam elyafı, tekstil tipi cam elyafı, borosilikat cam ve panel cam), seramik-frit, tarım ve deterjan sektörlerinde yoğunlaşmıştır (Şekil 2.2) [1].



Şekil 2.2: Bor tüketiminin nihai kullanım alanlarına göre dağılımı (2009)[1].

Bor karbür, titanyum diborür, zirkonyum diborür bor esaslı endüstriyel olarak büyük öneme sahip malzemelerden bazılarıdır.

2.2 Karbür Esaslı Seramiklerin Üretim Yöntemleri

Karbür esaslı partüküllerin literatürde yer alan çesitli üretim yöntemleri vardır. Bunlar:

- i. Karbotermik redüksiyon
- ii. Magnezyotermik redüksiyon
- iii. Elementlerden sentezleme
- iv. Buhar fazı reaksiyonları
- v. Sıvı faz reaksiyonları
- vi. İyon demetiyle sentezleme
- vii. Buhar sıvı katı büyümesi
- viii. Polimer başlangıç malzemesinden sentezleme

2.2.1 Karbotermik redüksiyon

Bor karbürün üretiminde ticari olarak karbotermik redüksiyon yöntemi kullanılır. Yöntem borik asit ve bor üç oksitin karbon indirgemesine dayanmaktadır. Karbotermik redüksiyon reaksiyonu genel olarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$4H_3BO_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO + 6H_2O \tag{1}$$

Bu reaksiyon birbirini izleyen 3 adımda ilerlemektedir:

$$4H_3BO_3 \rightarrow 2B_2O_3 + 6H_2O \tag{2}$$

$$B_2O_3 + 3CO \rightarrow 2B + 3CO_2 \tag{3}$$

$$4B+C \rightarrow B_4C \tag{4}$$

Bor karbür üretiminde borulu, elektrik ark ve acheson tip olmak üzere 3 tip elektrikli ısıtma fırını kullanılmaktadır. Isıtıcı eleman olarak grafit boru kullanılan borulu elektrik fırınları sadece bilimsel çalışmalarda kullanılır. Grafit tüpün mevcut olan boyutlarına bağlı olarak bu fırınları boyutlarıda sınırlıdır. Bundan dolayı büyük ölçekte üretim mümkün değildir [3,4].

2.2.1.1 Elektrik ark fırını

Bor karbür üretiminde kullanılan elektirk ark firinli yöntemin patenti Schroll tarafından 1939 yılında alınmıştır [3,5]. Borik asit ve petrol koku ark firininda eritilir, oluşan ürün ezildikten sonra aynı miktar borik asitle karıştırılır ve karışım 2.kez tekrar eritilir. Bor karbürün elektrik ark firiniyla büyük ölçekte üretimi için tasarımlar Scott tarafından gerçekleştirilmiştir [6].

 $2 B_2 O_3 + 7 C \rightarrow B_4 C + 6 CO$ (5)

Elektrik ark firininda bor karbür olusum reaksiyonu (5) gereğince, elektrik arkının olusturdugu isi enerjisinin ilk olarak bor oksidi ergitmesi daha sonradan karbon ile reaksiyonunu takip eder ve B_4C' ün ergime sıcaklıgının üzerindeki sıcaklıkta, 2763°C'de, gerçekleşmektedir. Teoride basit gibi görünen B_4C olusumu sırasında çok fazla miktarda oluşan karbon monoksit gazı problem yaratmaktadır.



Şekil 2.3: Elektrik ark fırınının başlangıçtaki ve işlem sırasındaki şematik kesit görüntüsü [7].

Bu yöntemde lokalize olmuş elektrik arkının sebep olduğu yüksek sıcaklık borun oksidinin buharlaşmasına dolayısıyla fazla miktarda bor kaybına neden olur. Elde edilen ürün erimiş bor karbürün iri parçaları olduğundan zahmetli kırma ve öğütme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [3].

2.2.1.2 Acheson tip fırınlar



Şekil 2.4: Acheson tip firin.

Isıtma elemanı olarak grafik çubuk kullanılan bu tip fırınlarda (Şekil 2.4) bir önceki çevrimde (run) kısmen reaksiyona girmiş karışım yeni grafit ısıtma çubuğunun etrafında toplanır. Bunun üzerine borik asit ve karbondan oluşan yeni karışım yüklenir. Isıtmayla reaksiyon grafit çubuğun yakınında başlar ve karbondioksit yukarıdaki karışım arasından atmosfere doğru kaçar. Reaksiyon ilerlerken, karışım iletim ve özelliklede kaçan CO ısısıyla ısınır. Borik asit ilk olarak suyunu kaybeder ve B₂O₃' e dönüşür. İlerleyen ısınmalarla, B₂O₃ erir ve redüksiyon bölgesinden CO'in kaçmasını engelleyen camsı film oluşturur. Ürün gazlar kabarcıklar oluşturur ve reaksiyon bölgesinin hemen üzerinde veya yakınında boyutça büyür ve basınç arttığında hızlı kabarcık oluşumları (burst, patlamaları) karışımı yukarı doğru iter. Bu hızlı oluşum süresince kısmen reaksiyona girmiş karışımın bazıları fırın dışına doğru atılır ve borda bor oksit buharı formunda atmosfere kaçar. Bu hızlı kabarçık oluşumları ve buharlaşma kayıpları yöntemin verimini oldukça etkiler [3].

Çevrim tamamlandıktan sonra, üst açıklık kırılır ve grafit çubuğu çevreleyen bor karbür elle toplanır. Tamamen tepkimeye girmiş ürünleri tanımlamada operatörün tecrübesi önemli bir rol oynar. Böylece bor karbür kısmına az miktarda oksit girer. Çeneli konkasör (jaw crushers) de tepkimeye girmiş ürünler ezilir ve sonra daha ince boyutlara öğütülür. Öğütülmüş toz suda yıkanır ve hem ezme alanından hemde indirgenmemiş veya kısmen indirgenmiş oksitlerden (indirgenmiş üründen gelen bordan) kaynaklanan kirlilikleri uzaklaştımak için asitle yıkanır (leach). Her bir çevrimde karışımın sadece küçük bir kısmı karbüre dönüşür ve kalan malzeme ilerideki çevrimlerde yeniden dağıtılır. Biraz miktarda bor oksit karbonmonoksitle beraber atmosfere kaçar. Bundan dolayı bu yöntemde her bir çevrimde dönüşüm düşüktür ve bor kaybı fazladır. Kullanılan ham madde ucuz, yöntem basit olduğundan,bu yöntem ticari üretime adapte edilmiştir. Ark fırınında ve Acheson yönteminde ham madde yükleme ve tepkimeye girmiş ürünleri toplama şekli farklı olmasına rağmen, reaksiyon adımları çok benzerdir [3].

2.2.2 Magnezyotermik redüksiyon

Bor karbür üretiminde alternatif bir yöntem olan karbon varlığında bor anhidritin magnezyotermik redüksiyonu aşağıda verildiği gibidir:

$$2B_2O_3 + 6Mg + C \rightarrow B_4C + 6MgO \tag{6}$$

Reaksiyon ekzotermiktir (ΔH=1812 kJ/mol). Reaksiyon sıcaklığı olan 1000 °C' de magnezyumun buhar basıncı yüksek olduğundan argon veya hidrojen kaplama gazı (cover gas) olarak kullanılır ve de yüksek sistem basıncı devam ettirilir. Bor karbürden magnezyum oksiti uzaklaştırmak için reaksiyon ürünleri sulu işlemlere tabi tutulur. Bu indirgeme tekniği sinterlenmiş ürün üretimine uygun olan çok ince camsı tozların oluşumunu sağlar [3].

Bor karbürün magnezyotermik redüksiyonla üretilip, ısıldeğeri yüksek olan uygulamalarda kullanılmasına rağmen, magnezyumun yüksek fiyatı yöntemin geleceğini tehlikeye sokmaktadır.

2.2.3 Elementlerden sentezleme

Elemental borun fiyatının yüksek oluşundan ve zenginleştirilmiş B¹⁰ veya saf bor karbür gibi özelleştirilmiş uygulamalarda kullanımından dolayı bor karbürü elementlerinden sentezlemenin ekonomik olmadığı düşünülür. Oda sıcaklığında bor karbürü elementlerinden oluşturmak termodinamik olarak mümkün olmasına rağmen, reaksiyon ısısı (-39kJ/mol) kendi kendine ilerleyen biçimde devam etmesi için yeterli değildir. Tepkimeye girenlerin oluşan bor karbür tabakasına doğru yavaş difüzyonları daha sonraki reaksiyonları yavaşlatır. Bu nedenle yüksek sıcaklık ve elementlerin bileşimine tamamen dönüşümü için uzun süre ihtiyacı ortaya çıkar. Elementlerden sentezlemede, üniform toz karışımı elde etmek için bor ve karbon iyice karıştırılır, sonra 1500°C' de vakum veya inört ortamda tepkimeye girdirilir ve topaklar edilir. Bor karbürün kısmen sinterlenmiş topakları ezilip dövüldükten sonra ince bor karbür tozu elde edilir [8, 9].

2.2.4 Buhar fazı reaksiyonları

Gazlı bileşimler içeren bor ve karbon arasında reaksiyonlar gerçekleştirerek bor karbür sentezi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Bor karbür kaplamalar oluştururken ve mikrometre altındaki boyutlarda toz ve whisker sentezinde bu yöntemin kazançlı olduğu kabul edilmiştir. Bor kaynağı olarak BCl₃, BBr₃ ve BI₃ gibi bor halojenürleri uygun olmaktadır. Fakat kolay bulunabildiğiden ve düşük fiyatından dolayı en çok BCl₃ tercih edilir. Karbon kaynağı olarak CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ ve carbon tetra klorür (CCl₄) gibi hidrokarbon gazlar kullanılmaktadır. Bor karbür sentezi istenilen sıcaklık, basınç ve atmosferde tutulan reaksiyon odacığında gerçekleştirilir. Genellikle atmosferde hidrojen bulunur ve aşağıdaki her bir reaksiyonda görüldüğü gibi hidrojen klorür oluşturan halojenler ile reaksiyona girer [3]. Oluşan ürünün bileşimi ve yapısı; tepkimeye giren maddelerin miktarı ve işlem parametreleri tarafından belirlenir.

Termal aerosol, lazer veya plazma tipi reaktörler kullanılarak gerçekleşen toz üretimi reaksiyonları çok hızlı ve saniyeler içerisinde gerçekleşmektedir. Aerosol proses ile üretim yöntemi katı-katı reaksiyonların çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Bununla birlikte bu işlem sonunda yüksek verimle yüksek safiyette ürünler elde edilebilmektedir. Lazer ateşlemesi ve radyo frekansı ile ısıtılan gazlar kullanılarak yüksek safiyette B₄C'ün gaz fazında üretilmesi başarılı olmuştur [7].

2.2.4.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Farklı çeşitte bor karbür filmlerinin biriktirilmesine yönelik CVD teknikleri literatürde anlatılmıştır [10, 11]. Biriktirme kütle transferi ve yüzey kinetikleriyle kontrol edilir ki bunlar büyüyen bor karbür fazının özelliklerini, stoichiometrisini de etkiler. İnce film sentezinde kullanılan substrat malzemesi grafit, tek kristalli silisyum, karbon fiber ve bordur. Genellikle işlem vakumda 450-1450 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir.

Literatürde laser CVD, plazmayla geliştirilmiş CVD, sıcak filamanlı CVD gibi değişikli yapılmış yöntemler kullanılarak oluşturulan bor karbür filmleride incelenmiştir [12, 13].

2.2.5 Sıvı faz reaksiyonları

Sıvı başlangıç malzemesi kullanarak çok ince (ultra fine) bor karbür tozu sentezleme birkaç defa denenmiştir. Bu yöntem solvotermal veya coreduction olarakta bilinir. Geleneksel yöntemlerden farklı olarak bu yöntemle daha düşük sıcaklıklarda çalışarak istenen özelliklerde bor karbür üretilebilir.

2.2.6 İyon demetiyle sentezleme

 B^+ ve C^+ iyonları doğrudan biriktirilerek bor karbür ince filmleri oluşturulabilir. İyon enerjisi, farklı iyon türleri için iyon akış hızı ve numune sıcaklığı gibi işlem parametrelerinin birbirinden bağımsız kontrol edilebilmesi istenilen bileşimde film eldesinde avantaj sağlar [3].

2.2.7 Buhar sıvı katı büyümesi (VLS)

Bor karbür sakalcıkları karbotermal VLS mekanizmasıyla üretilebilir. Bu mekanizma gaz fazda bor ve karbonu sıvı katalizör metale (Fe, Ni veya Co) taşımayı içermektedir. Katalizör bor ve karbonla aşırı doyduğunda bor karbür sakalcıkları çökelir [3].

2.2.8 Polimer başlangıç malzemesinden sentezleme

Yüksek sıcaklık reaksiyon tekniklerine alternatif olarak polimer başlangıç malzemesinden düşük sıcaklıkta seramik malzeme üretimindeki gelişmeler çok büyük bir ilgi çekmektedir.

Bazı borlu organik bileşimler; karboran ($C_2B_nH_{n+2}$), trifenilboran polivinilpentaboran ve borazinin, pirolizi ile bor karbür elde edilir. Genellikle bu yöntem vakum yada inört ortamda 1000-1500 °C sıcaklık arasında gerçekleştirilir [3].

İTÜ Makine Fakültesinde pahalı olmayan ve kolaylıkla ulaşılabilir kaynaklardan biri olan şeker ve borik asitten saf B_4C veya in-situ B_4C/SiC , B_4C/TiB_2 , B_4C/ZrB_2 kompozitlerinin eldesini mümkün kılan yüksek piroliz sıcakları gerektirmeyen bir üretim yöntemi geliştirilmiş ve bu yöntemin uluslararası patenti alınmıştır [14, 15]. Bu yöntemde, şeker ve borik asit esaslı olarak hazırlanan başlangıç malzemesi şekerin sülfürik asitte dehidrasyonu (7) veya sıcaklık altında dehidrasyonu (8) ile hazırlanmakta ve de bunu takip eden 1450° C ve üzeri sıcaklıklardaki ısıl işlemde B₄C veya in-situ B₄C kompozitlerine dönüştürülebilmektedir.

$$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2SO_4+48H_3BO_3 \rightarrow (12C+48B)+36H_2O+SO_2+36O_2$$
(7)

veya

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 48H_3BO_3 \xrightarrow{ISI} (12C+48B) + 36H_2O + 36O_2$$
 (8)

Başlangıç malzemesinin 1600°C sıcaklıkta ısıl işlemi sonrası XRD sonuçlarında B_4C piklerinin oluşumu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, genelde bor karbürün 2200°C civarında elde edildiği geleneksel yöntemlere (karbotermal redüksiyon vs.) nazaran, B_4C ' ün sentezlenme reaksiyonunun 1400 – 1600 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleştiği fikrini vermektedir.

2.2.9 Bor karbür üretiminde ve sentezinde karşılaşılan problemler

Yüksek sıcaklık dayanımına rağmen sinterlemedeki zorluklar, düşük kırılma tokluğu ve 1000 °C' nin üzerinde düşük oksidasyon direncinden dolayı bor karbürün uygulamaları sınırlıdır. Yüksek erime noktası, düşük difüzyon katsayısı ve yüksek buhar basıncına sahip olması bor karbürün sinterlenmesini oldukça karmaşıklaştırır. Yapısında ağrlıklı olarak kovalent bağların bulunması yüksek sinterleme sıcaklığına ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır. Bor karbür parçacıklarının genellikle yüzeyinde bulunan ince oksit tabakası sinterlemede birleşmeye engel olmaktadır. Sıcaklık <2000 °C' de yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşma mekanizmalarının çalışması sonucunda kütle transferi sinterleme olmadan gerçekleşir. Sadece >2000°C' de tane sınırı ve hacim difüzyonu mekanizmaları sayesinde sinterleme başarılı olur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise aşırı tane büyümesinin gerçekleşmesi sonucu zayıf mekanik özellikler elde edilir. Sıcaklık >2150 °C' de non-stoichometric bor karbürün buharlaştığı, tane sınırlarında çok küçük karbon bıraktığı gözlenmiştir [3].

Literatürde geniş şekilde yer verildiği üzere, B_4C oluşumu için gereken reaksiyon sıcaklığına çıkana kadar sürekli bor kaybına sebebiyet vermekte ve reaksiyon neticesinde oluşan B_4C nin yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalması tane irileşmesi göstermesine neden olmaktadır.

B₄C oluşumu için ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklıklara ulaşırken ve reaksiyon sonrası oda sıcaklığına inilirken malzemenin yüksek sıcaklıklarda arzu edilenden daha fazla kalması tane irileşmesine neden olmaktadır. Yapı oldukça irileşmeden sinterlemenin gerçekleşeceği sıcaklığa hızlı ısıtma hızı ile çıkıldığında sinterlemede daha yoğun malzemeler elde edilir. Hızlı ısıtmanın etkisi yapısal irileşme gerçekleşmeden önce malzemeyi sinterlemenin oluşacağı sıcaklığa çıkarabilme kabiliyeti ile birlikte açıklanmaktadır [15].

Yoğun nesneler hazırlayabilmek için çok ince en azından mikrometre boyutunda bor karbür tozuna ihtiyaç vardır. Bu gibi tozları üretebilmek için geleneksel yöntemlerle elde edilen ürünler bir dizi boyut inceltme işlemleri geçirmektedir. Bu öğütme işlemleri ürünü kirletmekte sonuç olarak ilave saflaştırma adımlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Nano boyutta tozların kullanımıyla sadece öğütme işleminden kaçınılmaz aynı zamanda sinterleme sıcaklığıda oldukça düşürülür. Nano boyut aralığında çok ince toz kullanımı çok geniş yüzey alanı ve parçaçıklar arası temastan dolayı sinterleme hızını da artıracaktır.

2.3 Nano Partiküller

2.3.1 Nano boyutlu malzemelere giriş

Yeni moleküler düzenlemelerle büyük yapıları yaratabilmek için atom tarafından moleküler seviyede yapılan çalışmalar nano teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Başlıca amaç yapıları ve cihazları atomik, moleküler ve supramolecular seviyelerde kontrol ederek vede etkili bir şekilde üretimini ve bu aletlerin kullanımı öğrenerek özelliklerinden faydalanmaktır. Kısacası nanoteknoloji, atomik hassasiyette mikro ve makro malzemeler ve ürünler üretme kabiliyeti olarak açıklanabilir.

Nano düzeyde malzemeler diğer düzeydeki malzemelerden farklıdır çünkü bu malzemelerin diğer düzeylerde olmayan temel özellikleri boyutlarına, şekline ve bileşimine bağlıdır. Nanomalzemelerin hem bilim hemde endüstride önemli bir etkiye sahip olmasının nedeni boyuta-bağlı özellikleridir. Bu boyuta bağlı özellikler: katalitik, elektrokimyasal, erime, manyetik ve optik özellikleri kapsamaktadır.

Malzemenin kütleselden boyuta-bağlı özelliklere geçişteki kritik boyutu tahmin etmek oldukça zordur. Bu eşik değer malzemelere ve özelliklere göre farklılık göstermektedir. Örneğin nanoaltın nanodüzey boyut aralığında farklı renklere sahip olmakta fakat boyuta bağlı olan katalitik özelliği boyutu 5 nm' nin altına düşünceye kadar önemli ölçüde değişmemektedir.

Nano düzeyde malzemelerin çok önemli olmasının spesifik nedenleri [16]:

- Nanodüzeyde değişimler madde içerisindeki elektronların kuantum mekanik özelliklerini değiştirir. Malzemelerin nanodüzeyde tasarımında, kimyasal bileşimi değiştirmeden yük kapasitesi, manyetizasyon ve erime sıcaklığı gibi mikro ve makro özellikleri değiştirmek mümkündür.
- Maddenin nanodüzeyde sistematik düzenlenmesi biyolojik varlıkların temel özelliğidir. Nanobilim ve nanoteknolojideki gelişmeler canlı hücreler içine insan-yapımı nanoboyuttaki şeyleri yerleştirmeye izin vermektedir. Bu da elbette biyolojiyle malzeme biliminin güçlü bir kombinasyonu olacaktır.
- Nanodüzeyde ki elemanların yüksek yüzey alanı hacim oranına sahip olmaları kompozit malzemeler, reaksiyona giren sistemler, ilaç tedavisi ve kimyasal enerji depolama gibi alanlarda kullanımını ideal kılmaktadır.
- Nanoyapılardan oluşan makroskopik sistemlerin yoğunluğu mikroyapılardan oluşanlara göre daha fazladır. Ayrıca elektrik iletkenleri daha iyi olabilmektedirler. Bu da yeni elektonik cihaz kavramları, daha küçük ve hızlı devreler, daha karmaşık işlevler ve aynı zamanda oldukça azalmış güç tüketimi olarak sonuçlanmaktadır.

Nano yapılı malzemeler, nano teknolojide en küçük yapı taşları olarak kabul edilirler. Bu malzemeler 3 grupta incelenebilir: Nano-partiküller, nano tüpler /nano kablolar, nano filmler.

Özellikle partiküller, optik fiberler, katalizörler, pigmentler, seramik ve metalik ürünler gibi birçok mamulün üretilmesinde önemli bir başlangıç malzemesidir. Bununla birlikte, sıvı içerisindeki partikül süspansiyonları, içme ve atık su arıtımında, eczacılık ve gıda endüstrisinde, gaz sensörlerinde, kaplamalarda kozmetikte, pigment ve fotoğraf endüstrisinde yaygın olarak kullanımı söz konusudur. Hammadde ve yarı mamullerin yaklaşık %50' si partikül formunda satılmaktadır. Örneğin, DuPont gibi önemli bir çok firma ürünlerinin neredeyse % 80' nini ya partiküllerden direk olarak imal edilmiş veya partikül teknolojisinden yararlanılarak imal edilmiştir.

2.3.2 Nano partikül üretim yöntemleri

Nano partiküllerin boyutları malzemeye, uygulama alanına bağlı olarak 1 nm ile birkaç yüz nanometre aralıkta değişebilmektedir [16, 17, 18].

Nanoteknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nanopartiküller geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide üretilebilirler. Günümüzde çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç, boşluklu, küresel, çubuk benzeri ve çok yüzlü gibi farklı morfolojilere sahip metal, metal alaşımı, seramik ve polimer esaslı veya bunların karışımından istenilen Özelliklere sahip nano partiküller hazırlanabilir [17].

Nano partikül üretiminde yukarıdan-aşağı (top-down), aşağıdan-yukarı (bottom-up) olmak üzere iki yaklaşım vardır. İlkinde malzemenin boyutunu büyükten nanodüzeye indirilir, ikincisinde atomik seviyeden başlayarak nanomalzeme üretilir. Daha dar bakış açısıyla üretim yöntemleri büyüme alanının çeşidi, ürünün şekli gibi birkaç yöne ayrılabilir. Başlangıç malzemesinin fazına bakmaksızın nanopartüküllerin oluşturulduğu faza bağlı olarak üretim yöntemleri 3'e ayrılır: buhar, sıvı ve katı fazda üretim.

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

2.3.2.1 Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminin işlem parametreleri film yerine nano partikül oluşturacak şekilde değiştirilerek kimyasal buhar sentezi (CVS) veya yoğunlaştırılması (CVC) halini almıştır.

Hem CVD hem de CVC yönteminde başlangıç malzemesi metalorganikler, karboniller, hidrürler, klorürler ve gaz, sıvı veya katı halde diğer uçan bileşenlerden oluşur. CVC yönteminde başlıca sınırlama uygun başlangıç malzemesinin kullanabilirliğidir (availability). Tepkimeye giren maddeleri nanopartiküllere dönüştürmek için enerji sıcak duvar (fırın), alev (reaksiyon entalpisi), plazma (mikrodalga veya radyo frekansı) ve lazer (fotoliz veya proliz) reaktörlerle sağlanır. Nanotozun kalitesine ve kullanılabilirliğini etkileyen en önemli parametreler toplam basınç (100-100000 Pa aralığında), başlangıç malzemesi (decompozition (bozunma)

kinetiği ve ligandlar empüriti seviyesini belirler), başlangıç malzemesinin kısmi basıncı (üretim hızını ve partikül boyutunu belirler), enerji kaynağının sıcaklığı veya gücü, taşıyıcı gaz (kütle akışı işlem zamanını belirler) ve de reaktör geometrisidir. Nano partiküller filtreler, termoforotik toplayıcılar (kolektör), elektrostatik tutucular veya sıvı içinde firçalama gibi araçlarla aerosoldan alınır [19].

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısılparçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı; kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktöre taşınıp burada ısıl parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi icin H₂, CO veya CH₄ gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nano partiküller reaktör çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı içerisinden sıvı azot geçen bir çubuğun kapalı bir bölme içerisinde partiküllerin çöktürülmesidir [17].

CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli baslangıç malzemeleri kullanarak her çesit malzemenin geniş bir kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır. Aglomera olmamış nano partiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya ici boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilmektedir [19, 20].





Şekil 2.5: Hidrojen redüksiyon yöntemi.

Gaz fazında redüksiyon ile metalik nanopartikullerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan calışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nano partiküllerinin laboratuvar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı görülmektedir. Şekil 2.5' de görüldüğü üzere yöntem; partikul oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır. Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye ve daha sonra redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekleştirilmektedir. İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabileceği gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Reaktanların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi, partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinetisini kontrol eden başlıca faktörlerdir [17, 21, 22].

2.3.2.3 Asal gaz yoğunlaştırma (AGY) yöntemi

Ortamdaki gazın içinde katıyı buharlaşması için ısıtıp, sonra buhar sıcaklığını düşürmek için soğuk gazla karıştırılırsa aşırı doygun buhar fazından üretimde en basit yöntem başarılmış olur. Birçok metal ulaşılabilir sıcaklıkta kabul edilebilir hızda buharlaştığından bu yöntem metal nanopartiküllerin üretimi için çok uygun olmaktadır. Buharlaştırılmış malzemenin oksitleri veya diğer bileşenleri Soğuk gaz akışının içinde oksijen gibi reaktif gaz bulundurulmasıyla hazırlanabilir. Bu yöntemdeki diğer gelişmeler kompozit nano partikül hazırlanabilmesi ve partikül oluşumundan sonra kontrollü sinterleme ile tek-bileşenli nanopartiküllerin morfolojisinin kontrol edilebilmesidir.

2.3.2.4 Mikroheterojen sistemlerden nanopartikül üretimi

Aşağıdan yukarıya yaklaşımla moleküler seviyeden nanopartikul üretimi için kullanılan sentetik metotlar, farklı mikroheterojen sistemlerin kullanımını temel alır. Bahsedilen mikroheterojen sistemler sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemulsiyonlar formunda olabilirler. Bunlar hızlı ve düşük maliyetli teknikler olup, metaller, oksitler, sülfatlar ve suda çözünmeyen maddeler ile birlikte suda çözünebilir inorganik ve organik malzemelerin nano boyutta sentezlenmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca yöntem, çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç veya poroz nanopartikullerin üretiminde kolaylıkla kullanılabilmektedir. Mikroheterojen sistemler son ürün olarak pratik uygulamalara sahiptir. Manyetik, elektrik, ıslatma ve/veya yağlayıcı özelliklere sahip olabilen ve günden güne ilginin arttığı bu tür sistemlere nano akışkanlar denmektedir. Özellikle manyetik nano akışkanlar

günümüzde medikal sektörden otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulmuştur [17].

Nanopartikullerin mikroheterojen sistemler içerisinden sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sonucu gerçekleşmektedir. Yöntemin en önemli adımları (i) istenen nanomalzemeye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, (ii) reaktanların çözümlenmesinden sonra yapılarının incelenmesi ve (iii) karıştırma işlemi ve zaman bağımlılığından ortaya çıkan sistemin fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur. Genellikle oda sıcaklığında gerçeklesen sentezlenme işlemi ince boyutu, polidisperziteye ve 1D, 2D ve 3D nanopartikül dizilimlerinin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca atomik/moleküler boyuttan nanopartikül sentezi yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nanopartikül boyut ve sekli kontrol edilmektedir [17].

Mikroemülsiyondan nanopartikül sentezi mikroemülsiyon reaksiyon ortamına bağlı olarak ikiye ayrılır: yağın içinde su ve süperkritik akışkan içinde su mikroemülsiyonları. Yağın içinde su mikroemülsiyonlarında partikül büyümesi miseller arası değiş tokuş hızına güçlü bir şekilde bağlıdır. Partikül boyutları, solvent çeşidine, yüzey aktif madde çeşidine, reaktiflerin bileşimine, iyonik katkı maddelerine, su ile yüzey aktif madde bileşiminin oranına bağlıdır. Süperkritik akışkan (basınçlı sıvı, CO₂ gibi) içinde su mikroemülsiyonlarının yararı ise solventin ayarlanabilmesinden kaynaklanan ekstra kontrol imkânıdır. Metal Ag, Rh, Pd ve Cu; metal oksit TiO₂, TiO₂/SiO₂; metal sülfat/halitler CdS, AgI, AgBr, AgCl Ag₂S gibi nano malzemeler süperkritik akışkan CO₂ içinde su (water-in-sc-CO₂) mikroemülsiyonunda sentezlenebilir. Bu gibi malzemelerin endüstride birçok uygulaması vardır; fotografik görüntüleme ve yarıiletkenler için gümüşlü bileşimler, kataliz için TiO₂, Rh, Pt vs. [23]

2.3.2.5 Spark discharge generation (ark boşalma oluşumu)

Ortamdaki inört gazın varlığında buharlaşacak metalden yapılan elektrotları breakdown voltajına kadar yüklemek metalleri buharlaştırmanın bir başka yoludur. Elektrotlar arasında ark oluşur ve küçük miktarda metali buharlaştırır. Böylece çok küçük miktarda nanopartikül üretir, fakat aynı zamanda tekrar üretilebilirliği bulunmaktadır [24]. Oksijen veya başka reaktif gaz kullanarak metal-oksitler ve diğer bileşimler hazırlanabilir.
2.3.2.6 Solvotermal sentez

Solvotermal sentez çeşitli nanopartikülleri kristalleştirmede kullanılan iyi yöntemlerden biridir. Solvotermal reaksiyon, sıcak çözelti ile numune yüzeyinde ki reaksiyondur. Çözücü su olduğunda hidrotermal sentez olarak anılır. Reaksiyonlar sızdırmaz basınçlı kaplarda (otoklav) çözücünün kaynama noktasının üzerindeki sıcaklıklarda ve içteki kendiliğinden oluşan başınçla ilerlemektedir [18].

2.3.2.7 Sol-Gel

Sol-gel yöntemi inorganik ve organik-inorganik hibrit malzemelerin özellikle oksitler ve oksit temelli hibritlerin çeşitli şekillerdeki tozlarının, fiberlerinin, ince filmlerinin ve monolitlerinin koloidal dağılım sentezinde kullanılan basit kimyasal bir yoldur[18].

Başlangıç malzemeleri genelde alkoksitler ve metal ve tuzlarıdır. Su, asit veya alkol ile karıştırrılarak hazırlanan çözeltiler hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu jel haline dönüştürülür. Daha sonra jeller yıkanıp kurutulduktan sonra elde edilen çökeltilmiş toz amorf yapıdadır ve sonrasında yapılan ısıl işlemlerle kristalleştirilir.

2.3.2.8 Mekanik aşındırma yöntemi

Toz partiküllerin mekanik aşındırma (MA) yöntemi ile üretimi 1970' li yıllarda endüstriyel uygulamalar için geliştirilmiş olup, yeni alaşımlar ve faz karışımlarının üretimi bu teknik sayesinde basarıyla gerçekleştirilmektedir. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımına sahip bu yöntemde, nanoyapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma seklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonunda ayrışmasıyla oluşur. Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano-yapılı malzemelerin geniş bir bileşim aralığında üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Tekniğin endüstriyel kullanımı işlem sırasında kolaylıkla kırılabilen sert ve gevrek özellikli malzemeler ile sınırlıdır. Bu amaç için kullanılan birçok farklı bilyalı öğütücüler (a) aşındırmalı Öğütücüler, (b) gezegen öğütücüler, (c) titreşimli öğütücüler, (d) yüksek enerjili bilyalı değirmenler

Tozların ince partikül boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zorda olsa ortadan kaldırılabilmektedir [17].

2.3.2.9 Isıl plazma sentezi

Aşırı doyum ve partikül çekirdeklenmesi için reaksiyonu başlatmada ihtiyaç duyulan enerjiyi sağlamakta kullanılan diğer bir araçta başlangıç malzemesini ısıl plazma içerisine enjekte etmektir. Soğuk gazla karıştırılarak veya nozül boyunca ilerleyerek soğutulduğu zaman genellikle hepsini atomlarına ayrıştırır ve sonra atomlar reaksiyona girerek veya yoğunlaşarak partikül oluştururlar [25]. Bu yöntemlerde, çıkılan yüksek sıcaklıklardan (4000-5000 K) dolayı kullanılan ekipmanların maliyeti genelde pahalıdır.

2.3.2.10 Alev sentezi yöntemi

Reaksiyonu başlatmak ve partikül çekirdeklenmesi için gerekli olan enerjiyi dışardan sağlamak yerine partikül sentezini alevle gerçekleştirerek gerekli olan ısı yanma reaksiyonlarının meydana geldiği yerden sağlanır. Her yıl milyonlarca ton karbon siyahı ve metal oksiti üretimiyle bu yöntem nano partikül sentezinde ticari olarak en başarılı yaklaşımdır. Fakat, partikül üretimini alevle birleştirmedeki kimya bu yöntemi karmaşıklaştırır ve kontrol etmesi zorlaşır. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem öncelikli olarak oksitlerin üretiminde kullanışlı olmaktadır. Son gelişmelerle alev sentezi daha geniş çeşitlikte malzemeye uygulanabilmekte ve partikül biçimide kontrol edilebilmektedir [26].

Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başangış malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nano partikül oluşumu gerçekleşmektedir. Çekirdek/kabuk nano partikullerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü Şekil 2.6' de verilmektedir [27].



Şekil 2.6: Çekirdek/kabuk TiO₂/SiO₂ nanoyapılarının oluşumu.

2.3.2.11 Sprey piroliz

Nano partikül başlangıç malzemesini sıcak reaktöre buhar olarak iletmek (CVC' de olduğu gibi) yerine nebülizör kullanarak başlangıç malzemesinin çok küçük damlacıkları doğrudan püskürtülür. Bu yöntem sprey proliz, aeresol bozunma sentezi (aerosol decomposition synthesis), damlacıktan-partiküle dönüşüm vs. şeklinde anılır. Reaksiyon genellikle damlacık içindeki çözeltide gerçekleşir, çözücü buharlaşmasıyla devam eder [26].

Atmosfer basıncı altında gerçekleşen sprey piroliz geleneksel sprey piroliz (CSP) olarak anılır ve metaller, metal oksitler, oksit olmayan seramikler, süperiletkenler ve nanofazlı malzemelerin partiküllerini üretmek için kullanılır [28]. CSP' de bir damlacık-bir partiküle dönüşüm mekanizması temel alınarak partikül oluşturulur. Damlacık oluşumu için atomize edilmiş başlangıç malzemesi atmosferik basınç şartlarında taşıyıcı gaz arayıcılığıyla ısıtılmış bölgenin içine sokulur. Fırın içinde, damlacıktaki çözücü buharlaşır ve kalan çözünen çökelmeyi harekete geçirir, ısıl bozunma (dekompozisyon) ve partikül içinde bulunan reaksiyonlarla ürün partiküllerini oluşturur. Genellikle küresel mikron-altı partikül ürettiği için damlacık mikroreaktör olarak varsayılabilir. Damlacığın ilk boyutuna ve başlangıç malzemesinin bileşimine bağlı olarak parçacık boyutu değişir [29].

2.4 Sprey piroliz yöntemiyle partikül üretimi

Basit, hızlı bir yöntem olması ve yüksek saflıkta malzeme üretmesi sprey pirolizi çeşitli sentetik metodlar arasında daha avantajlı bir yöntem yapmaktadır. Ancak yakın geçmişe kadar toz endüstrisinde sadece birkaç sprey piroliz yöntemi başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Çünkü son ürün olan tozun morfolojik olarak kontrol edilmesi deneysel işlemlere kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Bunun nedeni başlangıç malzeme sisteminin fiziksel ve kimyasal davranışlarının karmaşık doğasının tam

anlaşılamaması sonucu son malzemenin istenilmeyen mikro ve nano-faz oluşumlarıyla sonuçlanması olarak gösterilebilir.

Sprey piroliz işlemi boyunca Şekil 2.7' de görüldüğü üzere aerosol damlacık oluşumu, ısı transferi, çözücü buharlaşması, çözünen difüzyonu ve ısıl bozunma gibi çeşitli fizikokimyasal olaylar oluşur. Sprey piroliz yöntemi çözücü içinde çözünmüş bir veya daha çok başlangıç malzemesi kullanımını ve damlacık akışı içine aerosol olarak dağılımı, sonrasında kurutucuda ve firin veya alev gibi sıcak reaktörde işlem görmeyi içermektedir. Genellikle çözücünün buharlaşması; başlangıç malzemesinin çökelmesiyle ve son ürün tozunu üretmek için ısıl teşvik (driven) reaksiyonuyla birlikte gerçekleşmektedir. Kurutma işlemi süresince, aerosol halindeki damlacığın yüzeyinden çözücü buharlaşması aşırı doyma şartını ortaya çıkardığından çözünen çökelmesine sebep olur. Daha çok çözücü buharı ayrıldığında aerosol halinde damlacık büzülür ve damlacık çevresi boyunca çözünen çökelir ve damlacık merkezine doğru difüz eder. Katılaşma süreci tamamlandıktan sonra yüksek sıcaklık ortamına maruz bırakılan mikroyapıda metal nitrat başlangıç malzemesinin ısıl dönüşümü gerçekleşir.





2.4.1 Sprey piroliz işlem adımları

2.4.1.1 Başlangıç malzemeleri

Bu bölümde SP' de kullanılacak olan doğru çözeltiler üzerinde durulacaktır. Sulu çözeltiler kolay kullanımı, güvenli olması, düşük fiyatı ve çok çeşitli suda çözünen

metal tuzların bulunabilirliğinden dolayı genellikle tercih edilmektedir. İşlemde partikül üretimini artırmak için çözünenin yüksek çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Metal organiklerden (oksit olmayan seramik tozları sentezinde jelleşme (gelation) ve polimerizasyona uğrarlar) inorganik malzeme sentezleme konusuna olan ilgiden dolayı alkollü ve organik çözeltiler üzerindeki çalışmalar artış göstermiştir.

Genel olarak, metal klorürler ve oksiklorürler diğer metal tuzlara göre en yüksek suda çözünürlüğe sahiptir. Ürün gazların korozif niteliği ve seramik sinterlemede artık klorinlerin negatif etkileri ileri seramik toz sentezlemede bu tuzların çekiciliğini azaltmaktadır. Diğer suda çözünebilen tuzlarda –nitrat, asetat, ve sülfatlar- empuriti getirmekte ve sonraki işlemlerde, sinterlemede ve özelliklerde negatif etkisi vardır [31].

Metal asetatların düşük çözünürlüğü ve metal sülfatın yüksek bozunma sıcaklığı bu tuzların kullanımını sınırlamaktadır. Bu yüzden bir bileşenin çözelti içine diğer kalanında partikül olarak eklendiği hibrit sistemler literatürde kullanılmıştır. Örneğin α-Al₂O₃ tozu ve ZrO(NO₃)₂ dispersiyonunu kullanarak Al₂O₃-15vol % ZrO₂ tozları üretilmiştir [32].

Çözülebilir başlangıç malzemesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri SP ile oluşturulan partiküllerin özelliklerinde güçlü bir şekilde etkilidir. Çözülebilir tuz (hidroksit, oksalat, veya kabonat) iken metal iyonların çökeldiği çözelti-çökelme yönteminden farklı olarak SP' nin buharlaşma adımında başlangıç malzemesinde çözünmüş tuzlar çökelir. SP' nin buharlaşma adımı süresince oluşan partikülün katı cisim veya içi boş olmasını tuzun çözünürlüğü ve aşırı doyma derecesi etkiler.

2.4.1.2 Atomizasyon

Çözeltiden aerasol oluşturmada çeşitli atomizasyon teknikleri (Çizelge 2.1) kullanılmaktadır: pnömatik (basınç, iki-akışkan, nebülizör), ultrasonik ve elektrostatik. Bu atomizörler damlacık boyutu, atomizasyon hızı ve damlacık hızı gibi özelliklerde farklılık gösterir. Damlacığın atomizörü terk ettiği hız, ısınma hızını ve SP boyunca damlacığın durma süresini belirlediği için önemlidir. Pnömatik veya basınç nozüllerinde hazırlanan damlacıkların boyutu nozül boyunca basınç farkı artırılırsa azalır. İki-akışkanlı atomizörler fazla miktarda sıvıyı 0,5-20 m/s damlacık hızında atomize edebilirler fakat minimum damlacık boyutu ancak 10 μm olur. Ultrasonik nozüller aksine damlacık oluşumu için oldukça az enerji uygularlar. 2-4

 μ m daha küçük boyut aralığında damlacık üretebilmekte fakat atomizasyon hızı < 2 cm³/dak. ile sınırlıdır. SP işleminde genel anlayış her bir damla için bir partikül üretmektir. Çoğunlukla ileri seramik uygulamalarında küçük partiküller gerekli olduğundan düşük çıkış hızında fazla miktarda küçük partikül atomize edebilecek yeni teknolojilere ihtiyaç vardır.

Belirli bir atomizör için damlacık özellikleri çözelti yoğunluğuna, viskozitesine ve yüzey gerilimine bağlıdır. Metal organik ve organik asit başlangıç malzemesinin viskozitesi kimyasına bağlı olarak değişir. Organik-tabanlı sistemlerin (< 0.04 N/m) yüzey gerilimi su-tabanlı çözeltilerden (0.07 N/m) daha düşüktür. Bu faktörler atomizasyon sırasında direkt olarak damlacık boyutunu etkiler ve bundan dolayı başlangıçtaki aerasol boyutu ile partikül oluşum işlemi arasında ilişki kurmak için başlangıçtaki damlacık boyut dağılımına karar verilmesi önemlidir.

Atomizör	Damlacık Boyutu (µm)	Atomizasyon Hızı (cm³/dak)	Damlacık Hız (m/s)
Basınçlı	10-100	3-sınır yok	5-20
Nebülizör	0.1-2	0.5-5	0.2-0.4
Ultrasonik	1-100	<2	0.2-0.4
Elektrostatik 0.1-10			

Çizelge 2.1: SP' de Kullanılan Atomizörlerin Özellikleri [31]

Buharlaşma aşaması

SP' nin ilk aşaması sırasında, şu fiziksel olaylar eş zamanlı gerçekleşir: damlacık yüzeyinden çözücünün buharlaşması, çözücü buharının damlacıktan dışarı difüzyonu, damlacığın büzülmesi, damlacık sıcaklığında değişim ve çözünenin damlacık merkesine doğru difüzyonu (Şekil 2.8)



Şekil 2.8: SP Yönteminde Aşamalar [31]

Çözücünün buhar difüzyonu damlacık büzülmesinden daha hızlı ilerler ve damlacık boyutunda önemli bir değişiklik öncesi kararlı hale ulaşır. Aynı mantıkla, damlacık büzülmesi öncesi havanın ve damlacığın sıcaklık profili kararlı durumuna ulaşır. Bu analizlerden, yüksek nemde çözücü difüzyonu en yavaş işlemle sonuçlanır fakat düşük nemlerde damlacık büzülme hızı çözücü difüzyon hızıyla karşılaştırılabilir seviyededir. Bu yüzden, partikül oluşumunu etkileyen faktörleri anlamak için hem çözünen difüzyonunu hemde damlacık büzülme hızını içeren modeller geliştirilmiştir.

Partikül biçimi açıklamada çökelme için iki durum tasarlanmıştır (Şekil 2.9 (a)):

- i) Eğer çözünenin damlacık içerisinde difüzyon hızı, buharlaşma hızından yüksek ise hacimsel çökelme gerçekleşir ve içi dolu partiküller oluşur.
- ii) Eğer çözünenin damlacık içerisinde difüzyon hızı, buharlaşma hızından yavaş ise yüzeysel çökelme gerçekleşir ve içi boş partiküller oluşur.

Bu noktada ifade etmek gerekirse SP' de kullanılan çözeltilerin kritik aşırıdoyma değerlerini elde etmek oldukça zordur çünkü literatürdeki çoğu değerler heterojen çekirdeklenme içindir.



Şekil 2.9: Sprey piroliz yönteminde; (a) buharlaşma aşaması;(b) kurutma aşamasının partikül morfolojisine etkisi.

Kurutma

Bu aşamada çökelmiş malzeme içerisinde bulunan buhar fazına gelmiş çözücünün difüzyonu gerçekleşmektedir. Bu difüzyonun hızı, partikül kalitesini ve morfolojisini belirleyen önemli bir etmendir. Eğer difüzyon yeterince yüksek değilse, parçacıklarda kırılma, çatlamalar vs. gerçekleşir (Şekil 2.9 (b)).

Damlacık koagülasyonu (coagulation)

Önceki açıklamalarda SP yöntemi tek-damlacık problemi olarak düşünülmekte fakat sıvı damlacıklar koagülasyona (iki veya daha çok damlacığın çarpısıp birleşerek daha geniş damlacık oluşturması) uğrayabilir. Bir sıvı faz olduğu sürece bu durum meydana gelir. Damlacığın koagülasyon zamanı boyutun ve sayı yoğunluğunun (birim hacimdeki partikül sayısı) bir fonksiyonudur. Damlacık boyutunu önemli ölçüde azalttıkça koagülasyon ihtimalide artar. Koagülasyon zamanı sıcaklıktan etkilenmez ancak damlacığın başlangıç sayısının yoğunluğu ne kadar çok olursa damlacığın koagülasyon hızıda o oranda artar. Bu tahmin edilen atomizasyon özelliklerine ve küçük damlacıkların kısa kurutma zamanlarına bağlı olarak atomizasyon islemini 10⁶-10⁷ damlacık/cm³ bileşim (number concentration: birim bileşimdeki partikül sayısı) aralığına ayarlayarak koagülasyon sınırlandırılabileceği düşünülmektedir. Termoliz ve sinterleme süresince katı ve inorganik partiküllerin daha az yapışma katsayılarından dolayı koagülasyonun daha az önemli olduğu sanılmaktadır. Fakat partikül erime sıcaklığının üzerine ısıtılırsa koagülasyon önem kazanır. Bu analizlerden ortaya çıkan en önemli sonuç koagülasyondan kaçınmak için damlacık bileşimi 10^7 cm⁻³ kullanılırsa üretim hızı önemli şekilde sınırlanır. Bu sınırlamaya ise ticari çokince (ultrafine) partiküllerin üretiminde ihtiyaç duyulmaktadır [31].

Termoliz ve sinterleme

Bu yöntemin belki en önemli avanatajı olan yanlarından biri, buharlaşma ve kurutma aşamasından sonra partiküllerin gerek başlangıç malzemesinin bozunması ve istenen malzeme oluşması ve ardından sinterleme işleminin yerinde gerçekleşmesidir.

Belirtildiği üzere, her bir aşama, üretilen partikülün kalite ve morfolojisi üzerinde büyük öneme sahiptir. Bu amaçlar, üretim sırasında gerçekleşen bütün bu adımları en iyi şekilde kontrol edebilmek için her biri ayrı reaktörler yürütülmelidir. Böylece, herbir reaktörde damalacığın maruz kalacağı zaman-sıcaklık koşulları daha etkin bir şekilde kontrol edilebilir.

2.4.2 Çok ince (ultrafine) ve nano partikül sentezi

SP yönteminin basit olması ve kompozisyondaki esnekliğinden dolayı, kullanılabilirliğini ve nanoyapılı partiküllerin bileşim çeşitliliğini genişletebilecek potansiyele sahiptir. Nanopartiküller damlacıktan direk olarak sentezlenerek veya termoliz aşaması sonrası SP' de elde edilmiş partikülleri kapsayan birbirinden ayrı kristaller olarak ortaya çıkarlar.

SP ile direk toz üretirken damlacık oluşumu, koagülasyon ve buharlaşma aşamalarını özellikle de çökelme ve bozunma işlemlerini kontrol etmek gerekmektedir.

Küçük damlacıklar oluşturmada istenen şartları sağlamak için ultrasonik, elektrostatik atomizörler ve nebülizörler kullanılır. Ultrasonik atomizörden elde edilen damlacık boyutu atomizör frekansı veya çözelti yüzey gerilimiyle kontrol edilebilir.

Yüzey aktif madde (surfactant) veya alkol gibi düşük-yüzey-gerilimli solvent kullanarak başlangıç malzemesinin yüzey gerilimi ayarlanabilir böylece damlacığın başlangıçtaki boyutu azaltılabilir. SP yöntemi kullanarak nanopartikül üretilecekse damlacık ve partikül koagülasyonu unutulmamalıdır.

2.4.3 Sprey piroliz üretim ekipmanları

Sprey piroliz yöntemiyle nano partikül üretim alanı 3 ana kısımda incelenecektir: sprey jeneratör, reaktör ve partikül toplama ünitesi.

2.4.3.1 Sprey Jeneratör

Piroliz yöntemine uygun olarak 3 farklı sprey oluşturma metodu kullanılabilir. (a)Elektro sprey, (b) Ultrasonik sprey, (c) Aeresol sprey



Şekil 2.10: Farklı mekanizmalarda sprey oluşumu, (a) aeresol sprey; (b) Ultrasonik sprey; (c) Elektrosprey.

Elektrosprey

Elektrosprey (elektrohidrodinamik sprey) elektriksel kuvvetler aracılığıyla sıvının atomize edildiği bir yöntemdir. Yüksek gerilime ayarlanan kapiler nozülden dışarı yayılan sıvı elektrik alana maruz kalır. Sıvı atomizasyonu için elektrik alandan başka ek bir mekanik enerjiye ihtiyaç yoktur.

Ultrasonik sprey

Ultrasonik sprey pirolizde (USP) sabit damlacık boyutlu aerosol oluşturmak için ilgili çözeltiye ultrasonik nozülle (Şekil 2.10(b)) yüksek frekanslı ses dalgası uygulanır. Disk-şekilli seramik piezoelektrik transduser elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye çevirir. Transduser güç jeneratoründen elde edilen yüksek frekanslı sinyal formundaki elektriksel girişi alır ve aynı frekansta titreşimli (vibratory) harekete çevirir. Damlacık boyutu sıvının özelliklerine ve ultrasesin (insan kulağının duyamayacağı kadar yüksek frekanslı ses) frekansına bağlıdır.

Ultrasonik sprey yönteminin başlıca avantajı, sprey oluşum hızının nispeten daha yüksek olmasıdır. Buna karşın, sıvı damlacık boyutları elektrosprey metoduna göre biraz daha büyük ve dağılım biraz daha geniştir.

İki-Akışkanlı sprey

Bu metotta, sıvı damlacıklar akan gaz tarafından oluşturulur (Şekil 2.11). Diğer iki metoda göre başlıca avantajları, nispeten daha düşük maliyette altyapı giderleri gerektirmesi, yüksek damlacık üretim hızlarına sahip olmasıdır. Öte yandan ortalama damlacık boyutları diğer iki yöntem arasında kalırken dağılım ultrasonik metoda nazaran daha geniştir.



Şekil 2.11: a) İki-akışkanlı atomizasyon yönteminde sprey damlacık oluşumu b) İki akışkanlı atomizör [34]

2.4.3.2 Reaktör üniteleri

Sprey piroliz yöntemine uygun olarak 2 farklı reaktör tasarımı kullanılabilir: (a) Alev reaktör, (b) Tüp reaktör.

Alev reaktör

Halojen tuzu ve hidrokarbon buharının yanmasıyla endüstride kullanılan çeşitli bileşimlerin (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ ve diğer oksitler) yapılmasında bu reaktörler kullanılır [35].

Buhar fazında başlangıç malzemesini aleve enjekte etmek yerine (alev sentezinde olduğu gibi) sıvı başlangıç malzemesi direk olarak aleve püskürtülür. Bu yöntem alev sprey proliz (ASP) (Şekil 2.13) yöntemi olarak anılır. Bu yöntem yeterli buhar basıncı olmayan başlangıç malzemelerinin kullanımına imkan verir [26].



Şekil 2.12: ASP için deney düzeneği [35]

Titanya, MgAl₂O₄, Fe₂O₃, alumina ve zirkonya gibi çok çeşitli seramik tozları ASP ile üretilmiştir. ASP, ucuz başlangıç malzemesinden 1-200 nm boyut aralığında 250 g/l üretim hızında karışık metal oksit tozları üretebilecek kapasiteye sahiptir.

Nano partikül üretiminde yanma odasında gerçekleşen çarpışma (coalescence), toparlanma (aggregation), topaklanma (agglomeration) adımları reaktör sıcaklığı ile kontrol edilebilir. Oluşan partiküllerin morfolojileri ısı transferi ve soğuma hızına çok bağımlıdır.

ASP' nin avantajları arasında çözeltiyi doğrudan yakıt içinde çözebilme kabiliyeti, başlangıç malzemesini sıcak reaksiyon bölgesine (alev gibi) getirmedeki basitlik, aerosol bileşiminin hızlı su verme için yüksek-hızda sprey jeti kullanmadaki esneklik sıralanabilir [35]. Bunlara rağmen en önemli dezavantajı aglomere olmuş partikül üretmesidir. Nano partiküllerin aglomerasyonunu azaltmak, oksidasyondan kaçınmak için sonradan uzaklaştırılabilecek bir malzemeyle partikülleri kapsüllenebilmektedir. Alevde Na kullanarak Ti nanopartikülü sentezlemeye çalışmışlardır. Geniş NaCl partiküllerle sarılmış 10-30 nm boyutta Ti partikülleri üretmişlerdir. Su veya gliserinle yıkayarak NaCl uzaklaştırılmıştır [36].

1000°C / m den daha yüksek gradyenlerde küresel, topaklanma olmayan partiküller oluştuğu görülmüştür. Fakat daha düşük gradyenlerde gözenekli tane oluşumu olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, partiküllerin morfolojileri, malzemenin erime sıcaklığı ve alev sıcaklığı arasındaki orana bağlı olacaktır. Eğer, alev sıcaklığı partikülün erime sıcaklığından önemli oranda daha yüksek olursa, buhar fazına gelmiş çözeltiden ilk olarak küresel sıvı damlacıkları oluşacaktır. Eğer keskin bir ısıl gradyenden dolayı ani soğuma gerçekleşirse, partikül amorf olacaktır. Eğer soğuma ani olmazsa damlacıklar polikristal veya tek kristal olabilir. Tek kristal oluşumu, daha yüksek ihtimallidir. Azalan soğuma hızlarında partiküllerin kısmi olarak sinterlenmesi de söz konusudur [37].

Fırın reaktör

Yüksek buhar basıncına sahip maddelerin orta dereceli sıcaklıkta, 1700 °C, doymuş buharlarını üretmek için en basit yol fırın kaynağıdır. İnört gaz taşıyıcının ısıtılmış akışı içinden malzeme geçirilir. Bu reaktörlerin dezavantajı, fırın malzemesinin seçiminin çalışma sıcaklığını sınırlaması ve fırından gelen empuritelerin nanopartiküllere karışmasıdır. Nanopartiküller sonradan gelen soğutma adımıyla oluşturulurlar. Çok küçük partiküller için hızlı sıcaklık düşüşüne ihtiyaç vardır. Çok düşük buhar basıncına sahip malzemelerden kaydedeğer partikül yoğunluğu elde edebilmek için organometalik veya metal karboniller gibi uygun başlangıç malzemeleriyle fırın içinden beslenmelidir [36].

2.4.3.3 Partikül toplama ünitesi

Reaksiyon sonucu oluşan partiküllerin toplanması amacıyla elektrostatik presipitatör (electrostatic precipitator: tutucu, filtre) kullanılması hedeflenmektedir. Literatürde, sprey piroliz sonucu oluşan partiküllerin hareket doğrultularına paralel olarak yerleştirilen ve üzerine yaklaşık 10kV uygulanan elektrostatik tutucular vasıtasıyla partiküller başarı ile toplanabilmektedir. Jowerek ve arkadaşları literatürdeki farklı elektrostatik tutucu tasarımlarını (Şekil 2.13) ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir.



Şekil 2.13: Çeşitli elektrostatik tutucu tasarımları a-paralel levhalı, b- boru biçiminde, c-iki kademeli, d-aglomerasyon bölmeli, e-V ve W şekilli, f- yardımcı toplama levhalı, g-Lentoit tip.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deney Düzeneğinin Tasarımı Ve Oluşturulması

Sistemin aşağıya yönlü akışlı olarak çalışması planladığından deney düzeneğide dikey olarak tasarlanmıştır. Tasarlanan bu sistemin şematik ve CAD ortamında görünüşü Şekil 3.1(a) ve Şekil 3.1(b)' de verilmektedir. Yukarıdan aşağıya sırasıyla sprey piroliz ünitesi, cam boru, reaktör ve toplama ünitesinden oluşmaktadır.



Şekil 3.1: a) Şematik görünüş, b)Bilgisayarlı tasarım görüntüleri.

Sistemin rijit olabilmesi birbirinden farklı çalışan elemanların hem bir arada hem de birbirleriyle etkileşmeden ve zarar vermeden çalışabileceği düzenek oluşturulması önemlidir. Gereken rijitlik reaktör sehpası ile sağlanmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Sprey piroliz sisteminin montaj yapılacağı taşıyıcı sehpa sistemi.

Yaklaşık yüksekliği 200cm' yi bulan bu yapının 50cm' lik bölümünü yüksek sıcaklığa dayanıklı cam tüpü ve 75cm' lik bölümünü ise fırın tüpü oluşturmuştur. Sistemin geçişleri arasında oluşabilecek sızıntıları engellemek için contalar, yüksek ısıya dayanıklı bantlardan ve silikon yapıştırıcıdan yararlanılmıştır. Tasarlanan sistemin boru akış şeması Şekil 3.3' de verilmektedir.



Şekil 3.3: Sistemin boru akış şeması.

Son aşamada kuartz cam tüp, alümina tüp, sprey nozülü kelepçeler yardımıyla sisteme monte edilmiş ve ideal düzeneğin bilgisayarda tasarlanan hale getirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: (I) ve (II) ,Ön çalışmalarda oluşturulan sprey piroliz sisteminin temsili 3D modelinin 2 farklı görünüşü; [a) sprey jeneratör, b) kuartz tüp (kurutma / buharlaştırma/ çökelme ünitesi), c) tüp firın (reaktör), d) taşıyıcı sehpa sistemi, e) soğuk gaz giriş flanşı, f) Partikül kollektörü(saf su dolu beher)] ve (III), deney sisteminin görüntüsü.

3.2 Tasarlanan Sistemin İmalatı

Daha önce açıklandığı üzere piroliz sistemi dört kısımdan kısımdan oluşmaktadır. Bunlar (a) Sprey jeneratörü, (b) kurutma / buharlaştırma/ çökelme ünitesi, (c) reaktör ünitesi, (d) partikül toplama sistemi. Bu kısımda sistemin üretim aşamaları daha ayrıntılı olarak verilmektedir.

3.2.1 Sprey jeneratör ünitesi

Sprey jeneratörü, sisteme sprey şeklinde başlangıç malzemesi püskürten kısım olarak tasarlanıp üretilen kısımdır. Bu kısım atomizörden ve adaptörden oluşmaktadır. Atomizör; basitlik ve kolay ulaşılabilirlik açısından iki akışlı atomizer kullanılmasına karar verilmiştir. Piyasada, en düşük gaz akışı ve en küçük sprey damlacık boyutu üretebilen ve Türkiyede ulaşılabilen üretici ve distribütörler hakkında ayrıntılı bir inceleme yaptıktan sonra air brush ismi altında piyasaya sunulan ürünlerin çok ideal bir performans gösterdikleri saptanmıştır. Bu doğrultuda temin edilen bir ürün Şekil 3.5' de verilmektedir. İç yapısı ile ilgili daha ayrıntılı şematik görünüm Ek A' da verilmektedir.



Şekil 3.5: Seçilen air brush iki akışkanlı atomizör.

Temin edilen ürün, piroliz sisteminde sprey jeneratöründe kullanılmak üzere modifiye edilmiştir (Şekil 3.6). Böylece, gerek tetik mekanizması, gerek gaz girişi, gerekse sıvı besleme mekanızması sistemin çalışmasına uygun hale getirilmiştir.



Şekil 3.6 : Yeni tasarım sprey jeneratör.

Bu tip nozüllerde atomizasyon için sıvıya basınç uygulamaya ihtiyaç yoktur. Sıkıştırılmış hava gibi atomizör gaz ile sıvının karışımıyla atomizasyon gerçekleşir. Nozülün önündeki küçük hacimde sıvı ve gaz homojen şekilde karışır. Bundan dolayı küçük deliklere ihtiyaç yoktur ve yüksek viskoziteler içinde uygundur. Damlacık boyutu aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

- Sıvının özellikleri; viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk
- Atomize eden gazın basıncı
- Atomize eden gaz akışı ile sıvı kütlesi akışı arasındaki kütlesel oran
- Nozülün boyutu

Viskozite, yüzey gerilimi ve yoğunluk artarsa damlacık boyutu da artar. Atomizasyon basıncı ve kütlesel oran artarsa daha küçük damlacıklar elde edilir. Nozül boyunca gazın kütlesel akışı atomizör basıncına bağlıdır ve damlacık boyutunu etkilemek için bu basıncı değiştirmek çok basit bir işlem olacaktır.

Adöptör kısmı, atomizörün yerleştirildiği kısımdır. Kurutma / buharlaştırma / çökelme ünitesi kısımının ana elemanlarından biri olan cam tüpe atomizörden çıkan başlangıç malzemelerinden üretilen sprey damlacıklarını taşımak üzere taşıyıcı gazın laminer bir şekilde girişini sağlama görevi görür.

CAD ortamında tasarlanan ve sistemle uyumunu test etmek için prototip olarak imal edilen jeneratör elemanları Şekil 3.7' de verilmektedir. Daha sonra bu kısmın imalatı üniversitemizin atölyelerinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7: Sprey jeneratör a) 3D CAD modeli, b) Hızlı prototipleme ile üretilen kompanentler, c-d) montaj sonrası kaynak yerleriyle modelin görünüşü.

Gazın cam tüp içinde düzgün bir şekilde yoluna devam etmesi için pirinç başlık içinde özel bir hacim oluşturulmuştur. Delikli levhalardan gazın yönlenip laminer akış sağlayabilecek şekilde kanallı olarak imal edilmiştir.

Bu şekilde altı parça üstüste konulup pirinç başlık içine yerleştirildi ve kılavuzlar sayesinde sabitlendi. Bu alanın içi ufak cam bilyalar ile dolduruldu ve akışın düzgün olması hedeflenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 : a) Delikli alt çember, b) laminer gaz akışı için kullanılan cam kürecikler,c) pirinç başlık son görüntüsü.

Ayrı ayrı imal edilen parçalar, lehim ile birbirine sabitlenmiştir. Gaz girişlerinin yandan sağlandığı başlık, cam tüp ile sıkı geçme olacak şekilde boyutlandırılmıştır.

Yeterli miktarda deney sıvısının, devamlı bir şekilde sprey piroliz ünitesinden geçirilip püskürtülmesi için uygun bir hazne oluşturulması gerekiyor. Bunun için ise en basit ve akılcı çözüm serum şişesi olarak düşünülüş, uygulandmıştır. Akışın rahat ve sorunsuz sağlanması amacı ile sprey yapılan noktadan daha yükseğe konumlandırılan şişe, böylece içindeki sıvının yerçekiminin de etkisiyle başarılı bir şekilde çalışmıştır (Şekil 3.9). Ayrıca mevcut şişe üzerine açılan küçük bir delik vasıtasıyla, sıvı aktıkça vakum oluşması engellenmiştir. Şişenin yaklaşık 2 lt hacmi ve ayarlanabilir akış hızı sisteme önemli bir avantaj sağlamıştır.



Şekil 3.9: Deneylerde kullanılan şişe.

3.2.2 Gaz akış ünitesi

Bu ünite, gaz ısıtma ünitesini, gaz debi kontrol ünitelerini içermektedir. Spreyin çıkışından giriş yapan ve tüp boyunca taşıyıcı gaz görevini görecek olan hava veya argon gazı bakır borudan geçirilerek sisteme girişi sağlanırken ısıtılması sağlanmıştır. Bunun içinde 1 mm çapında bakır borunun çevresine şerit dirençler sarılmış böylece içindeki gazın ısıtılması sağlanmıştır. Bu kapsamda çeşitli dirençler test edilmiştir. Bu testlerde başarısız olan, isteğimiz olan uzun süre yüksek sıcaklıkta kalamayan dirençleri eledik (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 : Testler esnasında yanan direnç görüntüleri.

Bu denemeler sonucunda ise istediğimiz şerit direnci bulup, uygulanmıştır. İstediğimiz sıcaklığa havayı ısıtmak için ne kadar uzunlukta bakır boru kullanmamız gerektiği aşağıdaki hesaplamalarla bulunmuştur:

Kabuller:

- Borunun iç yüzey sıcaklığı, Ty' nin sabit olduğu,
- Boru et kalındığı çok küçük olduğu için boru kalınlık doğrultusunda sıcaklık değişiminin olmadığı,
- Akışın tam oluşmuş olduğu,
- Sürekli rejimde 1s1 transferi olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 3.11: Dairesel Boruda Tam Gelişmiş Bölgede Akış.

Eksenel yönde iletim, ayrıca akışkanın kinetik ve potansiyel enerji değişimleri göz ardı edilirse önemli terimler ısıl enerji ve akış işi ile ilişkili olacaktır. Bu durumda toplam enerji dengesinden borudaki akışkanın enerjisindeki değişim miktarı için aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$q_{conv} = \dot{m} c_p \left(T_{mo} - T_{mi} \right) \tag{3.1}$$

Burada hava 20 °C' den 150 °C' ye ısıtılmak istenmektedir. Havanın kütlesel debisi ise $\dot{m} = 0.358 \ kg/sa$ ve sabit basınçtaki özgül ısısı $c_p = 1.009 \frac{kj}{kg} K$ (ortalama sıcaklık olan 358 K için)' dir. Bu durumda havanın sıcaklığını 20°C'den 150°C' a çıkarmak için gereken güç (**3.1**) numaralı denklem ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$q_{conv} = \frac{0.358}{3600} \cdot 1009 \cdot (150 - 20) = 13.05 W$$

Borudaki akışkanın enerjisindeki bu değişim T_s sıcaklığındaki borunun cidarından iletim ile akışkana geçecektir. Taşınım yoluyla akışkana aktarılan ısı enerjisi aşağıdaki gibidir [72].

$$q_{conv} = h A_s \Delta T_{lm}$$

$$T_y : \text{sabit}$$
(3.2)

Burada ΔT_{lm} logaritmik sıcaklık farkıdır ve (3.3), (3.4) ve (3.5) numaralı denklemler ile hesaplanabilir.

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_o - \Delta T_i}{ln\left(\frac{\Delta T_o}{\Delta T_i}\right)}$$
(3.3)

$$\Delta T_i = T_y - T_{mi} \tag{3.4}$$

$$\Delta T_o = T_y - T_{mo} \tag{3.5}$$

Deneyde borunun sıcaklığı 160°C olarak kabul edilmiştir. Bu durumda logaritmik sıcaklık farkı aşağıdaki gibidir.

$$\Delta T_i = 160 - 20 = 140$$
$$\Delta T_o = 160 - 150 = 10$$
$$\Delta T_{lm} = \frac{10 - 140}{ln(\frac{10}{140})} = 49.26$$

(2.1) ve (2.2) numaralı denklemlerden bulunan sonuçlar eşitlenirse;

$$13.05 = \overline{h} A_s 49.26$$

olur.

Burada \overline{h} akışkanın ortalama ısı taşınım katsayısı, A_s de borunun yüzey alanıdır. Akışkanın ısı taşınım katsayısı Nusselt sayısı biliniyor ise aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir.

$$Nu = \frac{h \, d}{k} \tag{3.7}$$

Burada *d* borunun çapı, *k* da akışkanın ısı taşınım katsayısıdır ve bu akışkan için ortalama sıcaklıkta 30×10^{-3} W/mK'dir. Nusselt sayısı akış rejimine göre değişir ve bu problem için aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir [39].

$$Nu = \begin{cases} 3.66, & Re < 2300 & Laminar Akış \\ 0.023 & Re^{0.8} & Pr^{0.3}, & Re \ge 2300 & Türbülanslı Akış \end{cases}$$
(3.8)

Bu denklemde Re Reynolds sayısı, Pr ise Prandtl sayısıdır ve bunlar aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$Pr = \frac{v}{\alpha} \tag{3.9}$$

$$Re = \frac{4 \dot{m}}{\pi \, d \, \mu} \tag{3.10}$$

Burada v akışkanın kinematik viskozitesi, α ısı yayılma katsayısı ve μ dinamik viskozitesidir. Hava için bu sabitler aşağıdaki gibidir.

$$v = 2.09 \ 10^{-5} \ m^2/sn$$

$$\alpha = 2.99 \ 10^{-5} \ m^2/sn$$

$$\mu = 2.08 \ 10^{-5} \ N \ sn \ /m^2$$

$$d = 0.0073 \ m$$

Nusselt sayısının hesabı için ilk olarak akımın rejimi için Reynolds sayısı hesaplanması gerekmektedir.

$$Re = \frac{4 \left(\frac{0.358}{3600}\right)}{\pi \ 0.0073 \ 2.08 \ 10^{-5}} \cong 834 < 2300$$

Bu durumda akış laminerdir ve Nusselt sayısı 3.66'ya eşittir. Denklem (3.8)' e göre

$$3.66 = \frac{h \ 0.0073}{30 \ 10^{-3}}$$

Yukarıdaki denklemeden h ' yi çekersek;

$$h = 15.04 \frac{W}{m^2 K}$$

olur.

Isı taşınım katsayısı için bulunan değeri (3.6) numaralı denklemde yerine koyup A_s ' yi çekersek;

$$A_s = \frac{13.05}{15.04 \ 49.26} = 0.0176 \ m^2$$

olarak hesaplanır.

Bu durumda boru için gereken yüzey alanı $0.0176 \text{ m}^2 \text{ dir.}$

Buna göre havayı 20°C sıcaklıdan 150°C' a ısıtmak için gereken boru boyu aşağıdaki gibidir.

$$\pi \ 0.0073 \ L = 0.0176 \ \rightarrow \ L = \frac{0.0176}{\pi \ 0.0073} \cong 0.76 \ m$$

İşlemler sonucunda uzunluğu hesaplana bakır boru maksimum verim alınabilmesi için sarmal hale getirilmiştir (Şekil 3.12). Böylece boruların birbirlerine olan teması sıcaklık kayıbını azaltmıştır. Borunun bu şekilde sarılmasının bir başka nedeni ise uzunluğun yaratabileceği yer kayıbını engellemek ve sisteme daha rahat yerleştirilebilmesini sağlamaktır.



Şekil 3.12: Sarmal hale getirilen bakır boru .

Bakır borunun ısıtılması işleminde elektrik akımını kullanarak, belirli bir sıcaklığı hedefleyerek çalışan ve o sıcaklığa ulaşınca sabit kalmasını sağlayan bir güç ünitesi kullanılmıştır (Şekil 3.13). Sarmal haldeki borunun çevresine sarılan şerit ısıtıcıların kontrollü olarak ısıtılması sağlanmıştır.



Şekil 3.13: Sıcaklık sabitleyiciler.

Ayrıca yalıtımlı olan bu bakır borunun çeşitli yerlerine sıcaklık ölçüm noktaları konulmuş ve buralara bağlanan termo elemanlar ile her noktada istediğimiz sıcaklığın sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14: Termoelemanların görünümü (sarı parçalar).

Sistemin çalışırken akan gazların debilerinin takibinin öneminden dolayı debi ölçerleri göz hizamızda olacak şekilde saydam bir plakaya sabitlenip, düzeneğe bağlanmıştır (Şekil 3.15). Böylece maksimum kontrol sağlanıp, herhangi bir olumsuzluk anında gaz akışının kesilebilmesi mümkün kılınmıştır.



Şekil 3.15: Debi ölçerlerin görünüşü.

3.2.3 Kurutma / buharlaştırma/ çökelme ünitesi

Bu ünite cam tüpten, ısıtıcılardan oluşmaktadır. Isıtılan bakır borudan geçen gaz, ısıtılmış firin tüpüne girmeden önce nispeten daha soğuk bir ortama maruz kalmaması için cam tüpünde ısıtılmasına karar verilmiştir. Bu sebeple çubuk şeklinde üç şerit direnç yüksek bir voltaja (~100V) çıkarılmıştır (Şekil 3.16(c)). Yüksek sıcaklığa dayanıklı cam tüp etrafında üç noktada uygulanan bu konumlandırma sisteme yukarıdan bakıldığında adeta bir üçgen yapı oluşturmuştur (Şekil 3.16 (a), (b)). Böylece cam tüpün içinden akan gazın ortam ısısından etkilenmeden yoluna devam etmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.16: a, b) Çubuk şerit direnç görünüşleri, c)Voltajmetre.

3.2.4 Reaktör ünitesi

Reaktör olarak seramik tüplü (Al_2O_3) yüksek sıcaklık firini kullanılacaktır. Alev reaktöre kıyasla tüplü reaktörlerin tercih edilmesinin sebebi basitliği ve kimyasal olarak daha kontrollü ve temiz bir reaksiyon ortamı sunmasıdır. Ancak laboratuarımızda ki mevcut tüpümüz yatay olarak çalışmaya konumlandırılmıştır. Bizim sistemimizde ise firini dikey olarak kullanımı gerekmektedir (Şekil 3.17).



Şekil 3.17: Reaktörün görünümü.

Bu sebeple bazı konstrüktif çalışmalar yapılması gerekmiştir. Bu kapsamda laboratuarlarımızda bulunan ve atıl haldeki metal aksamların biraraya getirilmesi suretiyle tek düzlemde yukarı aşağı hareketli bir düzenek yapılmıştır ve bu düzenek kuralan deney düzeneğimizin ana iskeletinide oluşturmuştur.

Öncelikle fırın reaktörünün güç ünitesiyle olan ara bağlantıları yenilenmiştir. Sonrasında fırın içi elektrik kabloları değiştirilmiştir (Şekil 3.18). Çünkü fırının önceki çalışmalarda belirli bir sıcaklığın üzerinde çalışması halinde fırın içi elektrik kablolarının ısındığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.18: Fırın içi elektrik kablolarının görünümü.

Çalışma esnasında çıkılacak yüksek sıcaklıklarda güvenliği sağlamak amacıyla eski ince kablolar daha dirençli olan yeni kablolar ile değiştirilmiştir. Ayrıca kablolar maruz kalacakları yüksek sıcaklığa karşı yalıtıldılar. Böylece sistemin yüksek sıcaklıklarda çalışmasından doğacak ısınma ve yanma sorunu aşılmıştır.

Sıcaklık ölçümleri için termo eleman yerleştirilmiştir ve trafo üzerinden sıcaklık değeri okunabilmektedir. Buradan okuduğumuz sıcaklık fırın tüpünün ulaştığı sıcaklıktır (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: Reaktör güç ünitesi (trafo).

3.2.5 Sistemden çıkan gaz

Sisteme verilen gaz ve sprey pirolizin oluşturduğu küçük damlacıklar deney düzeneğini terk ederken burada oluşabilecek / oluşan partikülleri de yakalamak için saf su içeren dar ağızlı beher kullanılmıştır. Fırın tüpü altından çıkan sıcak gaz plastik bir boru vasıtasıyla saf su içine yönlendirilmiştir (Şekil 3.20). Böylece varsa küçük partiküller bu su ile yakalanabilmiştir. Sonrasında sudan da geçen gaz yine boru vasıtasıyla aspiratöre, oradan da ortam dışına atılmıştır.



Şekil 3.20 : Beher ve gazın su içine salınımı görüntüsü.

3.2.6 Başlangıç çözeltilerinin hazırlanması

Üretilmesi hedeflenen nano partiküller düşünülerek öncelikle bor ve çinko içeren çözeltilerin yanı sıra karbon kaynağı olarakta şeker içeren çözeltiler üzerinde durulmuştur. Başlangıçta çinko içeren çözeltilerin kullanılmasının sebebi bölüm 2.2.9' da ayrıntılı şekilde anlatıldığı üzere bor karbür üretiminde karşılaşılan problemlerdir: malzemenin yüksek sıcaklıklara arzu edilenden daha çok maruz kalmasından dolayı sürekli bor kaybına uğraması ve oluşan B₄C tanelerinde irileşmedir..



Şekil 3.21 : Çözelti görünüşleri.

Çinko oksitin bor karbüre kıyasla daha düşük sıcaklıkta (~1000 °C) üretilebilmesi ve böylece tasarlanan deney üretim plantının test edilmesinde kolaylık sağlayacağı düşünüldüğünden öncelikle çinko oksit partikülleri üretilmeye çalışılmıştır.

Sprey piroliz yönteminde partikül üretimini artırmak için başlangıç malzemesi olarak kullanılacak çözeltilerde çözünenin yüksek çözünürlüğe sahip olması gerekmektedir. Çinko kaynağı olarak çinko nitrat hekza hitrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O) tuzu kullanılmıştır. Çözücü olarakta metanol (~64.6 °C), etanol (78.4 °C) ve etilen glikol (~198 °C) ayrı ayrı kullanılarak çözelti oluşturulmuş ancak diğerlerine göre sprey olarak püskürtülmesi daha kolay olduğundan metenol tercih edilmiştir.

Çinko oksitin uygulama alanları çok çeşitlidir. Malzeme bilimi uygulamalarında çinko oksit yüksek kırılma indeksine, yüksek ısı iletimine, antibakteriyel ve UV koruma özelliklerine sahiptir. Sonuç olarak, plastikler, seramikler, camlar, çimento, lastikler, yağlayıcılar, boyalara merhemlere yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri, pigmentler, yemekler, piller, geç alev alıcılar gibi çok çeşitli malzeme ve ürünlere eklenir. Yarı iletkenlik özelliği nedeniyle varistör, UV ışık filtreleri, gaz sensörleri, piezoelektrik dönüştürücüler, güneş pillerinde elektrot olarak ve saydam iletken ince film uygulamalarında kullanılmaktadır [38].

Bor kaynağı olarak borik asit (H₃BO₃) kullanılmıştır. Bor içeren çözeltilerin hazırlanması için laboratuvarda yapılan çalışmalarla borik asit çok farklı çözücüler

ve asitler (asetone, acetonitrile, dimethylsulfoxide, dodecane, ethanol, heptane, hexanes, methanol, octane, 2-propanol, trifluorethanol, trimethylcyclohexane, trimethylbenzene, m-xylene ve su) içerisinde çözülmeye çalışılmış gösterdiği davranış anlaşılmaya çalışılmıştır.

İTÜ Makina Fakültesinde pahalı olmayan ve kolaylıkla ulaşılabilir kaynaklardan biri olan şeker ve borik asitten saf B₄C veya in-situ B₄C/SiC, B₄C/TiB₂, B₄C/ZrB₂ kompozitlerinin eldesini mümkün kılan bir üretim yöntemi geliştirilmiştir. B₄C tozu geleneksel yöntemlere göre düşük sıcaklıkta, 1400 - 1600 °C sıcaklık aralığında, üretilebilmiştir [14]. Elde edilen bu tecrübeleri kullanıp geliştirmek adına karbon kaynağı olarak şeker (sükroz) seçilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması için şeker farklı çözeltilerde çözülmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmalarda elde edilen başarılı sonuçlara göre borik asit için oda sıcaklığında en iyi çözücü metenol, şeker için ise sudur.

3.3 Deneyler

Atomizasyon için gaz olarak çinko oksit deneylerinde hava ve nikel katkılı bor karbür deneylerinde ise argon kullanılmıştır. Hava, kompresör yardımıyla basınçlandırılmakta, debisi ise debi ölçerle değiştirilebilmektedir. Farklı gaz debisi için sıvı debileri incelenmiş Tablo 4.1' de verilmiştir. Sistemde kullanılacak hava veya argon belirli bir akış hızında tutulmaları gerekmiştir. Çünkü bu gazların hızları oluşan damlacıkların cam içerisindeki ilerleme davranışlarını etkilemiştir. İstediğimiz ise kararlı laminar akış olduğu için buna en uygun sprey elde etmek için uygun debi seçilmiştir. Öte yandan argon gazı ise argon basınçlandırılmış tüp yardımıyla sağlanmıştır. Debi olarak ise Çizelge 4.1' de ki debi sonuçlarından faydalanılmıştır.

Çizelge 4.1: Atomizörün Gaz ve Sıvı Debileri.

Havanın	Sıvının	
Debisi [l/dak]	Debisi [ml/s]	
8	0.15	
4	0.06	
3	0.04	
2	0.02	

Başlangıç olarak hazırlanan ilk çözeltiler ile denemeler yapılmış. Metanol içinde çözdürülen borik asit ve çinko nitrat sırasıyla deney düzeneğinde denenmiştir. Deney esnasında her iki çözeltide fırının ulaştığı en yüksek sıcaklıkta (~1200°C) ve yüksek debide (10 l/dk) borik asitli çözelti için argon gazı ile çinko nitratlı çözelti için hava ile 2 saat boyunca püskürtülmüştür.

Elde edilen, analizi yapılmamış ilk verilerde, borik asit ve şeker çözdürülmüş metanonolün damlacık halinde fırın tüpünden geçtikten sonra fırın tüpü içinde, fırın alt kapağında ve su içinde biriken partiküllerin siyah renkli mıknatıslanmış metal tozları olduğu görülmüştür (Şekil 3.22). Çinko nitrat çözdürülmüş metanollü çözelti sonucunda ise yine fırın tüpü içinde, fırın alt kapağında ve su içinde biriken tozların beyaz renkli olduğu görülmüştür. Ayrıca çinko oksitin saf su içinde çözünmediği bilgisi dikkate alınıp bunun denemeleri yapıldığında gerçekten de çözünmeyip katı halde kaldığı gözlenmiştir.



Şekil 3.22 : a) borik asitli çözelti ve b) çinko nitratlı çözeltinin fırın alt kapakalarından çıkan numuneler.

Yapılan bu ilk iki deneyden önemli veriler elde edinmiştir. Bunlar sırasıyla sıvı debisinin en düşük düzeyde tutulması, kullanılan gazların debilerinin yarıyarıya düşürülmesi, işlem esnasında sistemde oluşan kaçakların tespit edilip, kontrol altına alınması ve sprey jeneratörünün tıkanma sorunları gibi önemli noktalarda gerekli iyileştirmeler yapılmıştır.

Sistemin iki defa bu şekilde çalıştırılması sonrasında yapılacak olan deneyler içinde bir planlama oluşturulmasına olanak sağlamıştır. Çünkü sistemin bir kere çalıştırılmasının ardından ikinci deneye hazırlanması için arada bir günlük boşluk olması gerekmiştir. Daha ayrıntılı olarak açıklanırsa, birinci gün sabah çalıştırılan fırının güç ünitesi, fırın tüpünü kontrollü olarak yaklaşık dört saatte istediğimiz sıcaklık noktasına çıkarmıştır. Bu esnada sistemde bulunan diğer sıcaklık kontrol üniteleride devreye sokulmuştur. Tüm değerler istenildiği noktalara varmasının ardından hazırlanan çözelti iki saat boyunca püskürtülerek sisteme verilmiştir. İki saatin sonunda deney düzeneğinin tüm elektriksel güç üniteleri kapalı konuma alınıp, gece boyunca soğuması beklenmiştir. Ertesi gün ise cam tüp, fırın tüp ve su içinde toplanan numuneler alınıp, ayrıştırılıp, isim ve numaralandırılma işlemleri sonrasında kaplara alınmıştır. Ardından düzeneğin tüm parçaları tek tek temizlenip ertesi günkü deneye hazır hale getirilmiştir.

3.3.1 Çinko oksit (ZnO) üretimi

Toparlanan bu veriler üzerinden çinko oksit üretimi için bir deney planı oluşturulmuştur. Çinko oksitin, oksit esaslı seramik olmasından dolayı taşıyıcı gaz olarak inert gazın kullanılmasının zorunlu olmamasından dolayı hava tercih edilmiştir. Çinko kaynağı olarak çinko nitrat tuzu (Zn(NO₃)₂.6H₂O), çözücü olarakta metanol kullanılmıştır. Aşağıda verilen tepkime referans alınmıştır:

$$Zn(NO_3)_2$$
. $6H_2O + CH_3OH \rightarrow ZnO + 15/2H_2O + 5/2O_2 + CO_2 + N_2$

Metanol içinde çinko nitrat çözülerek başlangıç malzemesi hazırlanmıştır. İşlem öncelikle atomizör besleyicisini (serum şişesi) çözeltiyle doldurulmasıyla başlar. Bu esnada tüp fırının içinden sadece hava geçirilir. Böylece tüp içi sağlanan bu akış ile temizlenir.

Taşıyıcı gaz ve sprey için kullanılan hava kompresör yardımıyla basınçlandırılmıştır. İşlem süresince taşıyıcı gazın debisi 4 *l*/dak, atomizördeki havanın debisi 3 *l*/dak olacak şekilde ayrı ayrı debimetreler ile ayarlanmıştır. Fırının sıcaklığı ise istenilen deney sıcaklığına bağlı olarak ayarlanmıştır. İstenilen bu sıcaklığa ulaşıldığı anda ise sıvı başlangıç malzemesinin beslemesi açılır ve sıvı aerosolun nozül çıkışındaki başlangıç debisi ~ 0,0012 *l*/dak' olacak şekilde iki saat süresince, sırasıyla 600 °C , 800 °C ,1000 °C ,1200 °C' lerde sisteme püskürtülmüştür. Sıvı damlacıklar sistemin sıcak bölgesine ulaştıklarında hızlıca buharlaşırlar. İşlem süresince reaktör çıkışında beyaz duman akışı gözlemlenmiştir. Bu dumanın içinde küçük partiküllerin olduğu düşünülmektedir bu sebeple içerisinde saf su bulunan beher kullanılarak bu partiküller toplanmaya çalışılmıştır. Tüp fırın tabanında bulunan flanştan çıkan sıcak hava ve partikül karışımı plastik bir boru vasıtasyla saf su içerisine yönlendirilmiştir. Böylece fırın alt kapağının tabanında birikmeyen diğer partiküllerde bu su içerisinde yakalanabilmekte, hava ise yine plastik boru vasıtasıyla çeker ocağa verilerek uzaklaştırılmıştır. Yapılan dört ayrı sıcaklıktaki deneylerle çinko nitratın farklı sıcaklıklardaki davranışlarını inceleme fırsatı yakalanmıştır. Düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru yapılan deneylerde elde edilen partiküllerdeki nemlilik miktarında bir azalma görülmüştür. Özellikle 1000 °C ve sonrasında toplanan tüm numuneler kuru ve katı halde olmuştur (Şekil 3.23).



Şekil 3.23: a) 600 °C b) 800 °C c) 1000 °C d) 1200 °C 'de firm alt kapağında toplanan partikül görüntüleri.

Ancak sıcaklık yükseldikçe püskürtülen damlacıkların oluşturduğu sıvı buharı bazı dezavantajlar doğurmuştur. Örneğin firin tüpünde biriken aşırı basınçlı buhar ara ara oluşan spreyde parlamalara yol açmıştır. Öte yandan firin tüpünde aşırı ısınan buhar halindeki çözelti yukarı yönlü harekete geçmiştir. Bu da pirinç başlıkta ve sprey nozülünde tıkanmalara yol açmıştır (Şekil 3.24).



Şekil 3.24: a) Pirinç başlık görünüşü b) Sprey nozülünün görünüşü.

Bu sebeple ara ara gazın debisi arttırılarak, biriken fazla buharın sistemden kaçak olarak çıkması yerine, alt çıkıştan suya çıkması sağlanmıştır. Bu deneyler sonucu görülen diğer önemli ayrıntıda 600°C ve 800°C' de ki gaz çıkışını geçirdiğimiz saf suyun aşırı derecede tortulu ve bulanık olmuştur (Şekil 3.25).



Şekil 3.25: a) 600 °C b) 800 °C' de ki saf suyun deney sonu görünüşü.

Bu sebeple bu derecelerde kontrol amaçlı çift deneyler yapılmıştır. Ancak görülmüştür ki oluşan bu durum değişmemiştir.

Sistemin cam tüp, firin tüpü, firin alt kapağı ve saf su gibi çeşitli noktalarındaki deney sonu malzemeleri tek tek dikkatlice ayrı kaplara alınmıştır. Toplanan onsekiz numune küçük cam şişelere dikkatlice alınmış ve birkaç gün beklenmiştir. İçlerinden düşük sıcaklıkta işlem gören (600°C ve 800°C) numunelerden nemliliği devam edenler saat camı kaplarına alınıp fırında 150°C 'de yaklaşık 2 saat boyunca tutulmak suretiyle kurutulmuştur (Şekil 3.26).



Şekil 3.26: a) Fırının görüntüsü b) Numunelerin kurutma işleminden bir görüntü.

Ardından onsekiz numunenin hepsi tektek havanda dövülüp ezilmiş ve toz haline getirilip isimlendirilip, şişelenmiştir. Öteyandan saf su içinde biriken tozların yakalanması için ise damıtma işleminden yararlanılmıştır. Kurutma kağıdı koyduğumuz damıtma kabında vakum etkisi sağlanarak sıvının tozlardan ayrıştırılması sağlanmıştır (Şekil 3.27).



Şekil 3.27: a) Damıtma işlemi b) Kullanılan kurutma kağıdı.

Tozların bulunduğu bu ıslak kurutma kağıtları 60°C' lik firinda kurutulmuş (Şekil 3.28), analiz işlemlerine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.28: Kurutma işlemi esnasında fırının iç görünüşü.

3.3.2 Bor karbür (B₄C) üretimi

Bor karbür üretiminde bor kaynağı olarak borik asit (H_3BO_3), çözücü olarakta elde edinilen tecrübeler ışığında metanol seçilmiştir. Karbon kaynağı olarak şeker (sükroz $C_{12}H_{22}O_{11}$), taşıyıcı gaz için ise argon kullanılmıştır. Ancak bor karbürün yüksek sıcaklıkta oluştuğu gerçeği gözönüne alındığında üretim sıcaklığını (~2000 °C) düşürebilmek için tepkimelerdeki katalizör etkisinden dolayı çözeltiye uygun oranda nikel, nikel nitrat bileşiği şeklinde sisteme eklenmiştir. Böylece bor karbürün düşük sıcaklıkta gerçekleşen deneylerle eldesi planlanmıştır (Şekil 3.29(a)). Başlangıç malzemesi aşağıdaki tepkime esas alınarak oluşturulmuş: borik asit, çözücüsü olarak metanol, su içinde çözünmüş sükroz ve nikel nitrat berrak, homojen bir karışım elde edilinceye kadar iyice karıştırılmıştır.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 52H_3BO_3 + CH_3OH \rightarrow (13C + 52B) + 91H_2O + 77/2O_2$$

Daha sonra bu sıvı başlangıç malzemesi besleyici (serum şişesi) içine yerleştirilip çinko nitrat üretiminde anlatıldığı üzere gazların debisi aynı şekilde ayarlanıp deneylere başlanmıştır.

Yaklaşık 1200 °C de, 4 l/dk debide ve 2 saat süren deneyden cam tüp, firin tüpü, firin alt kapağı (Şekil 3.29(b)) ve saf su içinden numuneler toplanarak, isimlendirilmiş ve şişelendirilerek diğer deney numuneleriyle analize gönderilmiştir. Yine buradan elde edilen tozların da mıknatıslanmış olduğu gözlemlenmiştir. Bor karbürün yüksek üretim sıcaklığının bilinmesi ve bundan önceki tecrübelerde ancak 1450 °C' de elde edilebilmesinden dolayı daha düşük sıcaklıklarda deney yapmaya gerek duyulmamıştır.



Şekil 3.29: a) Nikel nitrat katkılı bor karbür eldesi deney görüntüsü b) Fırın alt kapağında toplanan numuneler.

Yine bu deney sonrasında da saf suya damıtma işlemi ve ardından kurutma işlemi uygulanmıştır.
3.3.3 Çinko oksit ve bor karbür kontrol numunelerinin hazırlanması

Yaptığımız deneyler sonucunda elde ettiğimiz numunelerin sıcaklığa bağlı olaak bileşimlerinin karşılaştırılmasının yapılması için kontrol numuneleri hazırlanmıştır. Bu amaçla çinko nitrat ve metanol çözeltisi ısıtıcı üzerinde buharlaştırılıp katılaştırılmıştır. Sonrasında 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C ve 1200 °C'de kontrollü olarak sinterlenmesi için her bir kapta 3 gr olacak şekilde yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik kaplara alınıp, 1 saat süresince otomatik ayarlı fırında bekletilmiştir (Şekil 3.30(a)).



Şekil 3.30: a) Sinterleme firmi b) Havanda toz haline getirilmiş numune.

Böylece elde edilen katı partiküller havan yardımıyla öğütülüp toz haline getirilmiştir (Şekil 3.30(b)). Elimizdeki tozların çinko oksit olduğu düşünülerek karşılaştırmalı analiz için hazırlanmıştır.

Bir diğer çözeltimiz olan nikel nitratlı borik asit ve şeker ilaveli metanol çözeltiside ısıtıcı üzerinde buharlaştırılmış ve diğer numunelere göre daha sert olan bu parçalar otomatik öğütme makinasında 30 dakika boyunca öğütülmüş (Şekil 3.31) ve toz partikülleri elde edilmiştir.



Şekil 3.31 : Öğütücü makinası.

Sonrasında bu tozlar sinterlenmek üzere mevcut düzeneğimizdeki firini yatay olarak konumlandırılarak bu firina konulmuştur. Çünkü bu işlemde 1100 °C 'de çalışan

firin tüpü içerisindeki karbon kaynağı olan şeker O_2 ile temasa geçip yanmasını engellemek için tüpün her iki ağzı özel kapaklar ile kapatılış içeri düşük debide argon gazı verilmiştir (Şekil 3.32). İşlem sonunda oldukça sert, toz haline getirilmesi zor olan ve manyetik özelliği bulunan partiküller elde edilmiştir (Şekil 3.33(a)). Çıkan bu numunelerde analize gönderilmek üzere hazırlanmıştır (Şekil 3.33(b)).



Şekil 3.32 : Fırının çalışırken görüntüsü.



Şekil 3.33 : a) Fırın içinden çıkan numune b) Toz haline getirilmiş numune.

Tüm bu sprey piroliz işlemlerinin yanı sıra ayrıca toz beslemeli üretimde düşünülüp tasarlanmıştır. Bu sebeple oldukça çok miktarda nikel katkılı bor karbür başlangıç tozu hazırlanmıştır. Sonrasında vakum etkisinden faydalanıp toz püskürtebileceğimiz bir düzenek tasarlanmış, imal edilmiş ancak bu düşüncemiz tam anlamıyla başarıya ulaşamamıştır. Yine de direkt tozdan üretme fikrinden kopmayıp ucu dar huni yardımıyla tozları direkt cam tüpün giriş kısmından sisteme kontrollü olarak bırakılmıştır. Sonucunda ise firin alt kapağında siyah ve kahverengi tozlar elde edilmiştir (Şekil 3.34).



Şekil 3.34 : Deney sonrası oluşan numunenin ilk numeneyle karşılaştırılmalı görünüşü.

Mıknatısa yaklaştırıldığında hareketlendiği gözlenen bu tozlar kaplara alınıp, analizlerinin yapılması için hazırlanmıştır. Bu deney sonucunda elde ettiğimiz bulgular, bu tip bir beslemenin sisteme adaptasynunun iyi olmaması ve deney süresince aynı hızda tozu üfleyememekten dolayı stabil deney koşulları sağlanamamıştır. Ancak bu şekilde çalışmanın da bir takım önemli bilgiler verebileceğini ve başarılı olarak adlandırılmasada geliştrilmesi gereken bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur.

4. DENEYSEL VERİLER VE SONUÇLAR

Elde edilen partiküllerin fazları X ışınları Difraksiyon (Panalytical type X-Pert Pro diffractometer) cihazı (Şekil 4.1) ile analiz edilmiştir. 45 kV ve 40 mA' de Cu-K α radyasyonu (λ = 1.5406 nm) üretilmiş ve 0.026°/s hızla 20° ile 70° arası difraksyon açısında taranmıştır. Tarama boyunca difraksiyon sinyal yoğunluğu X-Pert HighScore Plus yazılımı kullanılarak görüntülenip, işlenmiştir.



Şekil 4.1: XRD cihazı görünüşü.

Zn esaslı sprey piroliz yöntemiyle ve karşılaştırma için hazırlanmış numunelerin XRD sonuçları Şekil 4.3 ve 4.4' de görülmektedir.



Şekil 4.2: Analizler için hazırlanan numunelerin görünüşü.



Şekil 4.3: Farklı Fırın Sıcaklıklarında Sprey Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan Zn Esaslı Numunelerin XRD Grafiği: a) 600 °C, b) 800 °C, c) 1000 °C, d) 1200 °C. (■) Çinko hidroksit nitrat hidrat (Zn(OH)(NO3)(H2O); (□) Smithsonite (Zn(CO3); (▲) Karbon.

XRD sonuçlarına göre karşılaştırma numunelerinin hepsinde çinko oksitin karakteristik pikleri görülmekte, bu da bize ZnO her sıcaklıkta üretilebilir olduğunu göstermiştir. Ancak sisteme verilen çinko nitratın çözündürüldüğü metanolun bileşiminde bulunan bazı karbonlar oksijenle tepkimeye girmemiştir. Bu sebeple Şekil 4.4' te karşılaştırma numunelerinde karbon piklerine de rastlanmıştır. Ancak sprey piroliz yöntemiyle üretilen partiküllerin XRD grafikleri incelendiğinde ZnO piklerine rastlanmamış dolayısıyla ZnO üretilememiş ancak çinko esaslı bileşikler elde edilmiştir.



Şekil 4.4: Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Görmüş Zn Esaslı Karşılaştırma Numunelerinin XRD Grafiği: (a) 400 °C, (b) 600 °C, (c) 800 °C, (d) 1000 °C, (e) 1200 °C. (●) ZnO; (▲) Karbon.

Çinko oksitin oluşamamasının firin sıcaklığından kaynaklanabileceği düşünülmüştür yani sprey nozülünden çıkan damlacıkların tüp boyunca hareketinde tepkimeler için gerekli olan sıcaklıklara ulaşılamadığı düşünülmüştür. Bu problemle birlikte sistem içindeki sıcak gaz hareketinin yer çekimi etkisinin üzerinde olduğu , bu nedenle sistemde aşağı yönde taşıyıcı hareket yapacak olan gazın işlevini yerine getiremeyip, ters yönlü bi akışa geçtiği düşünülmüştür. Hem bu durumun nedenini anlayabilmek hem de oluşan problemi çözebilmek adına sisteme ilave termokupullar eklenmiş tüp boyunca farklı noktalardan sıcaklık ölçüm deneyleri yapılmıştır. Ve de ANSYS Fluent yazılımı kullanılarak tüp boyunca hava akışının izlediği yol ve sıcaklık dağılımı modellenmiştir.



Şekil 4.5: Farklı Fırın Sıcaklıklarında Sprey Piroliz Yöntemiyle Hazırlanan Zn Esaslı Numunelerinin SEM Görünüşleri: a) 600 °C, b)800 °C, c)1000 °C, d)1200 °C.

Toz şeklinde partiküller preslenip hap şekline getirilmiş sonrasında altın tozuyla kaplanıp SEM için hazır hale getirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Altın tozu kaplama cihazı.

Toz partikül karakterizasyonunda şekil ve boyut iki temel bakış açısıdır. Şekil 4.5' de sprey pirolizle elde edilen çinko esaslı partiküllerin 10000 büyütmedeki SEM görüntüleri incelendiğinde düzenli şekillere sahip oldukları görülmektedir. Geometriler lif şeklinde ve her bir numune kendi içinde dar boyut dağılımana sahiptir. Fırın sıcaklığının artışıyla birlikte partikül boyutları azalmaktadır.



Şekil 4.7: Farklı Sıcaklıklarda Üretilen Zn Esaslı Karşılaştırma Numunelerinin SEM Görünüşleri: a) 400 °C, b) 600 °C, c) 800 °C, d) 1000 °C, e) 1200 °C.

Karşılaştırma numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde partiküllerin küresel olduğu ancak hap haline getirilmiş numunelerin yüksek basınçta prenslenmesinden dolayı üst yüzeyleri düzleşmiştir. Fırın sıcaklığının artışıyla beraber partiküller arası difüzyon sonucunda partikül boyutları artmıştır. Partiküllerin çapı 400 °C' de ısıl işlem sonrası yaklaşık olarak 3 µm 1200 °C' de 5 µm civarındadır. EDX analizleri de yapıdaki karbonun varlığını doğrulamıştır (Şekil 4.7).

Bor esaslı numunelerin XRD grafiği ise Şekil 4.8' da verilmiştir.



Şekil 4.8: Farklı Şartlarda Hazırlanmış B Esaslı Numunelerinin XRD Grafiği: (a) Sprey Piroliz Yöntemiyle 1100 °C Fırın Sıcaklığı, (b) 1100 °C' de Isıl İşlemle, (c) Başlangıç Malzemesini Kurutma Sonrası Sprey Piroliz Ünitesine Üfleme. (●) Ni, (▲) Bor oksit (B₂O₃), (■) Karbon, (□) Nikel borat (Ni₃)(BO₃)₂, (◊)Nikel borat (Ni₂B₂O₅).

Sprey piroliz yöntemiyle üretilen partiküllerin analizinde bor oksit ve katalizör etkisi için katılan nikelin pikleri görülmüştür (Şekil 4.8(a)). XRD grafiği incelendiğinde bor karbür üretim sıcaklığını düşüreceği öngörülen nikelin bu işlevini yerine getiremediği ve yapılan deneylerde ulaşılan 1150 °C' lik işlem sıcaklığının tepkimeler için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Laboratuarımızda ve sistemimizde kullanılan mevcut fırın maksimum kapasitede kullanıldığından dolayı maalesef daha yüksek sıcaklıklardaki deneyler yapılamamıştır. Bu sebeple başlangıç malzemesinin içine bor kaynağı olarak eklenen bor oksit tepkimeye girmeden çıkmıştır. Sonuç olarak elde edilen tozun siyah rengi ise şekerin pirolizeolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca karşılaştırma numunesiyle de yetersiz işlem sıcaklığı bir kez daha ispatlanmış bor karbür piklerine rastlanmamıştır (Şekil 4.8(b)). Karşılaştırma numunelerinde elemental nikelin yanında fazla miktarda nikel borat

oluşumu ve tepkimeye girmeyen az miktarda bor oksitin ise aynı şekilde sistemden çıktığı gözlemlenmiştir.

Başlangıç malzemesini kurutma sonrası sprey piroliz ünitesine üflemeyle elde edilen numunenin XRD sonuçlarına göre (Şekil 4.8(c)) borun az miktarda nikel borat oluşturduğu çoğunun bor oksit olarak fırın tabanından toplandığı görülmüştür. Bunun nedeni ise düzensiz ve yüksek hızda fırına bırakılan toz haline getirilmiş başlangıç malzemesi tüp boyunca hareketi süresince tepkimeler için gerekli sıcaklıklara hiç ulaşamamasıdır. Eğer ki deneylerde katı başlangıç malzemesi kullanımıyla üretim istenirse tozu üfleyebilecek dengeli bir sistemin geliştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 4.9: Farklı Şartlarda Hazırlanmış Bor Esaslı Numunelerinin SEM Görüntüsü:
(a) Sprey Piroliz Yöntemiyle 1100 °C Fırın Sıcaklığı, (b) 1100 °C' de Isıl İşlemle, (c) Başlangıç Malzemesini Kurutma Sonrası Sprey Piroliz Ünitesine Üfleme.

Bor esaslı numunelerin 10000 büyütmede SEM görüntüleri (Şekil 4.9) incelendiğinde numunelerin birbiri içinde düzenli bir partikül morfolojine sahip olmadığı görülmüştür. Deney sıcaklığının yeterli olmamasından dolayı bor karbür üretilememiş ve istenilen partikül morfolojileri de elde edilememiştir.

Çinko esaslı numunelerde çinko oksit elde edilememe sebebinin damlacıkların yeterli süre ve gerekli sıcaklığa maruz kalmamasından, sistemde meydana gelen kaçaklardan ve sistem içindeki yüksek sıcaklık sebebeiyle taşıyıcı gazın yukarı yönlü hareketinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10: Sistemedeki gaz akışı.

Bu sebeple deney düzeneğinde değişiklikler yapılmasına karar verilmiştir. Daha önce söylenildiği üzere çeşitli noktalara termokupullar yerleştirilerek sıcaklık ölçümleri yapılmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: Çeşitli noktalara yerleştirilmiş termokupulların görünüşleri.

Böylece her kritik noktada anlık sıcaklıklar takip edilebilmiştir. Cam tüp seramik tüple değiştirilmiş ve camdan kaynaklanan optik kırılmaların sistemin o bölümündeki sıcaklığa olumsuz etkisini ortadan kaldırılmıştır. Kullanılan seramik tüp ile sıcaklığın hem çevresel yüksek voltajlı lambalarla hem de fırın reaktörden iletilen sıcaklıkla daha yüksek olması sağlanmıştır. Gazın bu yeni oluşturulan tüp içindeki akışını ve sıcaklık dağılımını görebilmek için yaptığımız sıcaklık ölçümlerinde aldığımız veriler doğrultusunda deney düzeneği "Fluent" yazılımı kullanılarak modellenmiştir. Şekil 4.12' de görüldüğü gibi iki boyutlu eksensel simetrik olarak oluşturulmuştur.



Şekil 4.12: Geometrik model.

Deney düzeneğinde taşıcı gaz Şekil 4.12' de görüldüğü gibi uç uca eklenmiş üç borunun içinden akmaktadır. Sırasıyla cam boru, birinci seramik boru, ikinci seramik boru bulunmaktadır. Seramik boruların yüzey sıcaklıkları elektrikli ısıtıcılar vasıtasıyla sağlanmaktadır. Boruların ek yerlerinde ve ısıtıcıların bulunduğu yerlerde yapılan sıcaklık ölçümleri ve bu noktalar arasında sıcaklığın lineer dağıldığı kabul edilerek hesaplanan sıcaklıklar programa sınır şartı olarak girilmiştir.

Bu sınır şartları ve malzeme özelliklerine göre yapılan çözümden elde edilen sonuçlara göre akım hatlarının görünümü Şekil 4.13' daki gibidir.



Şekil 4.13: Gaz akış hatları.

Şekil 4.13' da kırmızı olan bölgede görüldüğü gibi sprey nozuldan çıkan hava boru cidarına doğru dönerek cam boru ile seramik boru ek bölgesinde bir girdap oluşturmaktadır. Şekil 4.14' deki bu kısmın oluşan girdap akımı (türbülans) daha iyi görülebilmektedir.



Şekil 4.14: Girişteki gaz akış hatları.

Borunun diğer bölgelerde ise akım hatları boru ekseni ile küçük bir açı yapacak biçimde paralel tabakalar halinde düzgün bir şekilde çıkışa doğru hareket etmektedir.



Şekil 4.15: Sıcaklık dağılımı.

Şekil 4.15' de verilen havanın tüpler boyunca sıcaklık dağılımına bakacak olursak havanın sıcaklığının ilk ısıtıcıda değişmediği düşünülebilir. Ancak bu analizde ikinci

ısıtıcının olduğu bölgede sıcaklıklar çok yüksek olduğundan havanın boru içindeki sıcaklık dağılımına bütünü ile bakıldığında giriş bölgesindeki sıcaklık değişimi belli değildir. Bunun için Şekil 4.16' de hava giriş sıcaklığı olan 313 K ile 350 K arasındaki yerlerin sıcaklık dağılımı ayrıca incelenmiştir. Bu şekilde de görüldüğü gibi havanın sıcaklığı tüp içerisinde ilerledikçe, yani sistemdeki en güçlü ısıtıcı olan fırın reaktöre yaklaştıkça ve cidara, yani elektrikli ısıtıcılarla direkt ısıtılan yüzeylere yaklaştıkça artmaktadır. Ayrıca ikinci ısıtıcının olduğu bölgede havanın sıcaklığı en yüksek değere sahiptir. Burada tüp dış yüzey sıcaklığı 1373 K ve havanın sıcaklığı 1360 K'dir (Şekil 4.15).



Şekil 4.16: Azami 350 K' e kadar olan sıcaklık dağılımı.

Hava boru içerisinde ilerledikçe ilk ısıtıcıya kadar hızı artmaktadır. İlk ısıtıcıdan sonra sıcaklık bir miktar azalmaktadır. Bunun nedeni ilk ısıtıcıdan sonra seramik tüpün sıcaklığının diğer tüp ile birleştiği yere kadar azalmasıdır. Tüplerin birleştiği yerden sonra ikinci seramik tüpe geçildiğinde sıcaklı yine artmaktadır. Ancak bu iki seramik borunun birleştiği noktada aralarındaki boşluk yüzünden yüzey sıcaklıklarında ani bir değişim görülmektedir. Fakat bundan sonra ikinci ısıtıcıya kadar seramik tüpün sıcaklığı artmakta ve bununla birlikte havanında sıcaklığı artmaktadır.

Ayrıca sistemin girişinde oluştururlan bu yeni düzeneğe göre değişikliklere gidilmiştir. Örneğin, kaldırlan cam tüp yerine pirinç başlık ve seramik tüp arasına daha kısa ve oluşan spreyi daha yakından incelemek için 20mm' lik bi cam boru

konumlandırılmıştır. Bu amaçla seramik tüp ve bu cam boru birleşiminde görev alacak ve kusursuz bir yalıtım sağlayacak pirinç bir flanş tasarlanıp, okulumuz atölyelerinde imal edilip, sisteme dahil edilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17: Pirinç flanş görünüşü.

Sistemde oluşabilecek gaz sızıntısına engel olmak için daha iyi yalıtım yapılmıştır. Yeni deney düzeneğinin fotoğrafi Şekil 4.18' de bulunmaktadır.



Şekil 4.18: Yeni düzeneğin görünüşü.

Fırın reaktörün sisteme kattığı yüksek sıcaklık etkisinden dolayı sistem içindeki ısınan havanın yukarı çıkmasından düzeneğin çıkışında gaz debisi az olmakta, bu olumsuzluk bizim istediğimiz miktarda ürün eldesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple çıkışa vakum pompası düzeneği oluşturulup, bağlanmıştır (Şekil 4.19). Ancak 0,94

bar basınç sağlanabilmiştir. Kullanılan vakum pompasının deney düzeneğinden ayrılan gaz buharından zararını minimuma indirebilmek için ise ekstra bir vakum düzeneği oluşturulmuştur.



Şekil 4.19: Vakum pompasının görünüşü.

Önceki deneylerde sisteme hava verilmişti ancak bu sefer hava yerine oksijen verilerek, çinkonun başka bileşikler değil de sadece oksit oluşturma ihtimali artırılmaya çalışılmıştır. Ancak bu seferde tüpün içinde bulunan oksijenin sıcaklık etkisiyle ısınarak yukarı çıkmasıyla metanol birden sıcaklıkla temas etmekte ve metanolün tutuşma noktasına ulaşmasına sebep olmaktadır. Bu nedendendir ki metanol oksijenle buluştuğunda patlamalı, alevli yanmaların gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bunun üzerine yeni sistemde taşıyıcı gaz olarak hava kullanılarak ve nozulde daha düşük hava debisiyle (2 *l*/dak) yeni bir deney daha yapılmıştır. Düşük hava debisi kullanımıyla damlacıkların sistemde durma süresi artırılmıştır. Böylece tepkimeler için gerekli olan zamana katkıda bulunulmuştur. İkinci olarakta başlangıç malzemesinin bileşenleri değiştirilmiştir. Çinko nitrat metanolde değilde suda çözülmüş böylece yeniden patlama oluşmasının önüne geçilmiştir. Sonrasında suyun bu avantajından yaralanılarak sistemde taşıyıcı gaz olarak oksijen kullanılabilmiştir. Böylece oksijenin yüksek oksitleyici etkisinden yararlanmak hedeflenmiştir. Yapılan bu deneylerin sonucunda yeniden sistemden elde edilen tozlar toplanıp, öğütülüp, hap haline getirilip, XRD raporları oluşturulmuştur. Bu son iki çalışmanın XRD grafiği Şekil 4.20' da verilmiştir.



Şekil 4.20: Sprey Piroliz Yöntemiyle Farklı Şartlarda Hazırlanan Zn Esaslı Numunelerin XRD Grafiği: (a) Taşıyızı Gaz Hava, Çözücü Metanol (b) Taşıyıcı Gaz O₂, Çözücü Su. (•) ZnO; (•) Çinko nitrat hidroksit Zn₃(OH)₄(NO₃)₂; (◊) Çinko hidroksit (Zn(OH)₂);
(•) Çinko nitrat hidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O).

XRD sonuçlarına göre her iki numunede de çinko oksitin karakteristik pikleri görülmüştür. Her bir numunenin iki yüksek yoğunluktaki karakteristik pikleri oranlandığında (1,83 > 1,67) çözücü olarak metanol kullanıldığında daha fazla çinko oksit elde edilmiştir. Numunelerde çinko esaslı bileşikleri de rastlanmıştır. Çözücü olarak metanol kullanılan numunede çinko nitrat hidroksit (Zn₃(OH)₄(NO₃)₂ ve çinko hidroksit (Zn(OH)₂) (Denklem 4.1); çözücü olarak su kullanılan numunede ise çinko nitrat hidroksit ve çinko nitrat hidrat (Zn(NO₃)₂.6H₂O) bulunmaktadır (Denklem 4.2). Bu bileşenlere göre tepkimeler yeniden düzenlenlenmiş hali aşağıda verilmiştir:

$$5Zn(NO_3)_2.6H_2O + CH_3OH \longrightarrow ZnO + Zn_3(OH)_4(NO_3)_2 + Zn(OH)_2 + 29H_2O + 17/2O_2 + CO_2 + 4N_2$$
(4.1)

 $5Zn(NO_3)_2.6H_2O + H_2O \longrightarrow ZnO + Zn_3(OH)_4(NO_3)_2 + Zn(NO_3)_26H_2O + 23H_2O + 15/2O_2 + 3N_2$ (4.2)

5. ÖNERİLER

Mevcut sistemin geliştirilmesi amacıyla yapılabilecekler; daha verimli bir firin reaktör ile daha yüksek sıcaklıklara ulaşılabilir. Böylece mevcut firinla elde edilemeyen damlacıkların bor karbür tozlarının yüksek sıcaklıklara maruz bırakarak dönüşmesi sağlanabilir. Deneylerde dikey olarak konumlandırılan sistem yatay olarak konumlandırılması daha düzgün bir gaz akışının sağlanmasını mümkün kılacaktır. Yatay şekilde sisteme yerleştirilen tüpler içerisinde yoluna devam edecek olan damlacıklar gaz akışı ile etkin bir şekilde taşınabilir. Ayrıca başlangıç malzemesinin sisteme sunuluşu için farklı bir tasarım yapılabilir. Bu sayede özellikle oksit elde etmek amacıyla metenol çözücü, oksijen taşıyıcı kombinasyonundan daha etkin olarak yararlanılabilir. Sistem çıkışına tasarlanan toz partikülleri toplama düzeneği hayata geçirilip, sistemden tozlar daha kolay ve eksiksiz olarak toparlanabilir. Tasarım aşamasında sonlu elemanlar yönteminden daha etkin olarak yararlanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Eti Maden İşletmelri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu, 2009
- [2] Addemir, O., Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu,
- [3] Suri, A. K., Subramanian*, C., Sonber, J. K. and Ch. Murthy, T. S. R., Synthesis and consolidation of boron carbide: a review. International Materials Reviews 2010 Vol 55 No 1. pp 4-40.
- [4] Alizadeh, A., Taheri-Nassaja, E., Ehsani, N., Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 3227–3234
- [5] Schroll, F. and Vogt, A., Electrothermic production of boron carbide, US patent no. 2 163 293, 1939.
- [6] **Scott, J. J.**, Arc furnace process for the production of boron carbide, US patent no. 3 161 471, 1964.
- [7] Cihangir, S. 2009., Seker esaslı başlangıç malzemesiyle bor karbür üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [8] Nair, K. U., Bose, D. K. and Gupta, C. K., The production of elemental boron by fused salt electrolysis, Miner. Proc. Extract. Metall. Rev., 1992, 9, 283–291.
- [9] Jain, A., Anthonysamy, S., Ananthasivan, K., Ranganathan, R., Mittal, V., Narsimhan, S. V., Charecterization of electrodeposited elemental boron', Mater. Charact., 2008, 59, 890–900.
- [10] Economy, J., Lin, R. Y. and Smith, W. D., High strength yarn consisting of boron carbide fibers, US patent no. 4 238 547, 1980.
- [11] Karaman, M., Sezgi, N. A., Dogu, T. and Ozbelge, H. O., Kinetic investigation of chemical vapour deposition B4C on Tungsten substrate, AIChE J., 2006, 52, (12), 4161–4166.
- [12] Lackey, W. J., Rosen, D., Duty, C. E., Jean, D. L., Bondi, S. N. and Elkhatib, T. N., Laser CVD system design operation, and modeling, Ceram. Eng. Sci. Proc., 2002, 23, (4), 23–33.

- [13] Deshpande, S. V., Gulari, E., Harris, S. J., Weiner, A. M. and Anita, M., Filament activated chemical vapor deposition of boron carbide coating, Appl. Phys. Lett., 1994, 65, (14), 1757–1759.
- [14] Cihangir, S., Ergun, C., Yilmaz, S. and Sahin, F. C., Synthesis of B4C/SiC composite from sugar based precursor, Diffus. Defect Data A, 2008, 283–286A, 268–272.
- [15] Dole, S. L., Prochazka, S., Doremus, R. H., Microstructural Coarsening During Sintering of Boron Carbide. J. Am. Ceram. SOC., 72, (6) 958-66 (1989)
- [16] Wang, H., A study of the structural, microstructural and magnetic properties of FePt and CoPt type nanoparticles. Faculty of the University of Delaware. Spring 2007.
- [17] Gürmen, S., Ebin, B., Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri 1. TMMOB Metalurji Muhendisleri Odası . pp31-38
- [18] Charinpanitkul, T., Faungnawakij, K., Tanthapanichakoon, W., Review of Recent Research on Nanoparticle Production in Thailand. Advanced Powder Technology 19 (2008) 443–457.
- [19] Chang, W., Skandan, G., Hahn, H., Danforth, S.C., Kear, B.H., Chemical vapor condensation of nanostructured ceramic powders. Nanostructured Materials, Volume 4, Issue 3, May-June 1994, Pages 345-351
- [20] Lee, J. S., Im, S. S., Lee, C. W., Yu, J. H., Choa, Y. H. and Oh, S.T., 2004. Hollow nanoparticles of β-iron oxide synthesized by chemical vapor condensation, Journal of Nanoparticle Research, 6, 627-631.
- [21] Jang, H. D., Hwang, D. W., Kim, D. P., Kim, H. C., Lee, B. Y. and Jeong, I.
 B., 2004. Preparation of cobalt nanoparticles by hydrogen reduction of cobalt chloride in the gas phase, Mater. Res. Bull., 39, 63-70.
- [22] Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B. and Kim, H. C., 2006. Sizecontrolled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, Powder Tech., 161, 196-201.
- [23] Eastoe, J., Hollamby, M. J., Hudson, L., Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. Advances in Colloid and Interface Science 128–130 (2006) 5-15.
- [24] Weber, A.P., Seipenbusch, M, Kasper, G., Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gasborne nickel nanoparticles. J Phys ChemA 2001;105:8958 –63.
- [25] Heberlein, J., Postel, O., Girshick, S.L., et al. Thermal plasma deposition of nanophase hard coatings. Surf Coat Technol 2001;142–144:265–71.

- [26] Swihart, M. T., Vapor-phase synthesis of nanoparticles. Current Opinion in Colloid and Interface Science 8 (2003) 127–133.
- [27] Hu, Y., Li, C., Gu, F., Zhao, Y., Facile flame synthesis and photoluminescent properties of core/shell TiO₂/SiO₂ nanoparticles Journal of Alloys and Compounds 432 (2007) L5–L9.
- [28] Okuyama, K., Lenggoro, I. W., Preparation of nanoparticles via spray route. Chemical Engineering Science 58 (2003) 537 – 547
- [29] Widiyastuti, W., Ratna Balgis, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama., Nanoparticle formation in spray pyrolysis under low-pressure conditions. Chemical Engineering Science 65 (2010) 1846–1854.
- [30] Kim, S H., Growth and characterization of nano-structured aerosol produced by diffusion flame and spray pyrolysis methods. Doctor of philosophy Thesis. April 2003. University of Minnesota
- [31] Messing, G.L., Zhang, S-C., Jayanthi, G.V., Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. J.Am.Ceram.Soc. 76[11] 2707-26 (1993).
- [32] Sproson, D.W., Messing, G.L., Preparation of Alumina-Zirconia Powder by Evaporative Decomposition of Solutions. J.Am.Ceram.Soc, 67 [5], C90-93. 1984
- [33] http://www.sono-tek.com/
- [34] http://www.nubilosa.com/
- [35] M'adler, L., Kammler, H.K., Mueller, R., Pratsinis S.E. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. Aerosol Science 33 (2002) 369–389.
- [36] Kruis, F. E., Fissan, H., Peled A., Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applicationsda review. J. Aerosol Sci. Vol. 29, No. 5/6, pp. 511-535, 1998
- [37] Bickmore, C.R., Waldner, K.F., Baranwal R., Hinklin, T., Treadwell, D.R., Laine, R.M., Utrafine Titania by Flame Spray Prolysis of a Titanatrane Complex. (1997)----- başka referans bul. Hocanın yazısından aldım.
- [38] YÜKSEL, B., ÖZKAN T. O., Molce % 0.5 ve % 2 B₂O₃ katkısının ZnO ' in elektriksel özelliklerine ve mikroyapısına etkisi
- [39] Milosevic, O., Mancic, L., Rabanal, M.E., Gomez, L.S., Marinkovic K., Aerosol route in Processing of Nanostructured Functional Materials. KONA Powder and Particle Journal No.27 (2009). 84-106.

EKLER

EK 1 : Airbrush mekanizması

EK 1



AIRBRUSH MEKANİZMASI

KULLANIM

A. Tetiğe (A yönü) basıldığında hava akışı başlar.

- B. Hava akışı başladığında tetik B yönüne çekilir. Tetiğin B yönüne çekilmesi ile birlikte iğne açılır ve boya geçişi olur. Tetiğe basma kuvveti boyanın miktarını etkiler.Boyanacak yüzevin uzaklığı da boya miktarı üzerinde etkilidir.
- C. Boyanın spray fanını ayarlamak için iğne ayar düğmesini kullanınız. (No.18)
- D. İstenen boyama düzeyine ulaşılana kadar iğne, hava başlığı ve hava ayarlarını değiştiriniz.



11 Body Screw

12 Needle Chuck

SIK KARSILASILAN PROBLEMLER

A. Depoda kabarcık oluşması B. Boya çıkışı geniş veya olması gerektiğinden farklı C. Kirli, yoğun, düzensiz boya

CÖZÜM A.

1. Meme tıkalı ,kırık veya hasarlı

2. İğne memeye veya meme başlık gurubuna tam oturmamış.

3. Memeyi bir büyütecle kontrol ediniz.Gerekirse venisi ile

değiştiriniz.

ÇÖZÜM B.

1. Meme ucunda yabancı bir cisim veya meme başlığında bir yarık

2. Bozuk olan meme veya meme başlığını değiştiriniz.

CÖZÜM C.

1. Tabanca boyanacak yüzeye çok yakın veya tetiğe aşırı basılmış

2. Meme aksamını boyanacak yüzeyden uzaklaştırınız.

3. Tetiğe daha duyarlı basınız.

ÖZELLİKLER

AB-116A/122A/123A/128A/129A: 0,2 mm AB-120A/124A/125A/126A/127A : 0,3 mm

BOYA SECENEKLERİ

Su bazlı ,Akrilik ,Guaj,Kumaş Boyası ,Mürekkep

İTHALATÇI FİRMA:

ÖZDEMİR MAKİNA SAN VE DIŞ TİC.LTD.STİ. Perşembepazarı Caddesi Çeşme Sokak No:11 Karaköy-İST. Tel:0212 2513790 - 0212 2439116 www.ozdemirmakina.com

ÜRETİCİ FİRMA:

KSPARK INTERNATIONAL CO.LTD. 25 Alley 7 Lane 132 Taichung TAIWAN

PRO

23 Air Valve Casing O-Ring 35 Packing For Color Cap

36 Wrench

24 Air Valve Casing

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Hüseyin Sefa DİKMEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Lefkoşe/KIBRIS 01.01.1986

Adres: Tanzimat Sk. Gani Bey Apt. No:69 D:16 Göztepe,Kadıköy/ İstanbul

Lise: Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesi

Lisans Üniversite: Trakya Üniversitesi