

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALEV SENTEZİ İLE NANO-BORİK ASİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet İkbāl IŞIK

Anabilim Dalı: Mühendislikte İleri Teknolojiler

Programı: Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Ocak 2009

ALEV SENTEZİ İLE NANO-BORİK ASİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet İkbāl IŞIK

(521061019)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN (İTÜ)

Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İÜ)

Ocak 2009

ÖNSÖZ

Hocamın her yönden hem tez çalışmama hem de kişisel gelişimimde sağladığı katkıları yazabilmek için bir önsöz yetmez. Ömür boyu ödenemeyecek bir emek harcayan hocam, abim, büyüğüm Prof.Dr. Servet TİMUR'a ,

Hiçbir zaman kötü olamayan, yardım isteğini kendi işlerini aksatma pahasına reddetmeyen, Ar.Gör. Özgenur KAHVECİOĞLU'na,

Okuldaki varlıkları ve sıcak dostluklarıyla bana destek sağlayan Yüksek Mühendis adayları Efe ÇAKIROĞLU, Pınar SÜMER, Toygan SÖNMEZ, Çağlar ÇELİK, Cansu KARAHASANOĞLU, Övgü GENÇER, Kübra YUMAKGİL, Sezen Seda YAKAR, Aziz GENÇ, Ali Cem AKARSU, Fikret AYNİBAL, Osman DEMİRHAN'a

Karakterizasyon çalışmalarımnda desteklerinden dolayı Prof.Dr.Mustafa ÜRGEN'e, Doç.Dr. Gültekin GÖLLER'e, Yrd.Doç.Dr. Nuri SOLAK'a ve analizlerde yardımlarından dolayı Sayın Hüseyin SEZER'e ve Sayın Talat ALPAK'a, Ar.Gör Önder GÜNEY'e, Ar.Gör Hasan GÖKÇE'ye, Ar.Gör. Özgür ÇELİK'e, yardımlarından dolayı Yük.Müh. Barış DARYAL'a ve Yük.Müh. İsmail SEZGİN'e,

Samimi yardımlarından dolayı Ar.Gör Burçak EBİN'e,
çok teşekkür ederim.

Bizler okuyamadık sen oku, okuyabildiğin kadar oku sözünü her seferinde tekrarlayan annem Fehime IŞIK'a ve babam Hüseyin IŞIK'a, her zaman destekleriyle beni motive eden ablalarım, ağabeylerime ve kardeşlerime hepsine sonsuz sevgilerimi sunarım.

Aralık 2008

Mehmet İkbāl IŞIK

Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
SEMBOL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. NANOTEKNOLOJİ	5
2.1 Nanomalzemeler ve Uygulama Alanları	6
2.1.1 Tıp	7
2.1.2 Yapı sektörü	8
2.1.3 Tekstil	8
2.1.4 Enerji.....	8
2.1.5 Otomotiv	9
2.1.6 Elektronik.....	9
2.1.7 Havacılık.....	9
2.2 Nanomalzemeler, İnsan Sağlığı ve Çevre	10
3. NANOBORİK ASİTİN TRİBOLOJİK VE DİĞER ÖZELLİKLERİ	13
3.1 Sürtünme, Aşınma ve Yağlama	13
3.2 Nano-borik Asit Özellikleri ve Kullanım Alanları	16
3.3 Borik Asit ile Nano-borik Asit Arasındaki Farklılıklar	18
4. NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ	23
4.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma (CVC).....	24
4.2 Hidrojen Redüksiyon Yöntemi	25
4.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (IGC)	26
4.4 Alev Sentezi.....	27
4.5 Mekanik Aşındırma	27
4.6 Diğer Üretim Teknikleri.....	27
5. NANO-BORİK ASİT VE ALEV SENTEZİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	29
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	31
6.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar	31
6.2 Deney Düzenekinin Hazırlanışı ve Çalışma Koşulları.....	33
7. SONUÇLAR ve İRDELEMELER	35

7.1 Borik Asitin Sıcaklık Davranışı	35
7.2 Alev Senteziyle Nano-borik Asit Üretimi	37
7.2.1 Borik asit yapılarının büyüme mekanizması	41
7.2.2 Aleve uzaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi	45
7.2.3 Azot debisinin yapı üzerindeki etkileri	48
7.2.4 Sentezleme süresinin borik asit yapıları üzerindeki etkisi.....	49
7.3 Sprey Tekniğiyle Başlangıç Malzemesinin Beslenmesi	50
7.4 Mekanik Aşındırma ile Borik Asit Nanopartikülleri Üretimi	52
7.4.1 Partikül morfolojisi ve boyutunun öğütme süresine bağımlılığı	52
8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	67

KISALTMALAR

CVC	: Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
IGC	: Asal Gaz Yoğunlaştırma
MA	: Mekanik Aşındırma
TG-DTA	: Termal Gravimetri - Diferansiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 :Katı yağlayıcılar.	17
Çizelge 6.1 : Alev sentezi çalışma koşulları.	33
Çizelge 6.2 : Öğütme süresi ve bilya-toz oranları.....	34
Çizelge 7.1 : Deneylerde kullanılan bilya-toz miktarları.....	52

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Son yüzyıllarda teknolojinin getirdiği devrimler .	1
Şekil 2.1 : Değişik yapıların boyut ölçeğinde gösterimi .	5
Şekil 3.1: Bir mil yüzeyinde abrazyon sonucu oluşan aşınma .	14
Şekil 3.2 : Bir dişli kutusu ve dişli çarklarının yağlanması .	15
Şekil 3.3: Grafit (a), h-BN (b), MoS ₂ (c) katmanlı kristal yapılarının şematik gösterimi .	16
Şekil 3.4 : Borik asit kristal yapısının şematik gösterimi .	18
Şekil 3.5 : Borik asitin lamelli yapısını gösteren SEM görüntüsü .	19
Şekil 3.6 : Borik asit filmlerinin farklı yükler altında çelik ve seramik toplara karşı gösterdiği değişik sürtünme katsayıları .	20
Şekil 3.7 : Borik asit nanotozlarının sentetik yağın sürtünme değeri üzerine etkisi .	21
Şekil 4.1 : En çok bilinen nanopartikül üretim teknikleri.	23
Şekil 4.2 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yönteminin şematik gösterimi ...	24
Şekil 4.3 : Hidrojen redüksiyon yöntemi .	25
Şekil 4.4 : Asal gaz yoğunlaştırma metodunun örnek bir akış şeması .	26
Şekil 4.5 : Mekanik aşındırma şematik görünüm .	27
Şekil 6.1 : Alev senteziyle borik asit üretimi deney düzeneği .	32
Şekil 7.1 : Borik asit TG-DTA analizi .	36
Şekil 7.2 : Borik asit numunesine ait Raman spektrumu .	37
Şekil 7.3: Alev sentezi deney sistemi şematik gösterimi .	38
Şekil 7.4 : Alev sprey senteziyle nano-borik asit üretimi .	39
Şekil 7.5 : Nozülde oluşan alev .	40
Şekil 7.6 : Nozüle ait teknik resim .	40
Şekil 7.7 : Alev senteziyle organik bor bileşiğinden üretilen borik asit nanopartiküllerinin SEM görüntüsü .	41
Şekil 7.8 : Nano-borik asit yapıların büyüme mekanizmasında oluşan yapıların SEM görüntüleri (a) hegzagonal, (b) bambu, (c) larva .	42
Şekil 7.9 : Borik asit çanak yapılarına ait SEM görüntüleri (a) ağzı açık çanak, (b) kapanmış ve birleşmiş çanak .	43
Şekil 7.10 : Alev senteziyle üretilen borik asit yapılarına ait XRD pikleri ve meta borik asite ait standart pikler .	44
Şekil 7.11 : Hedef üzerinde kontrolsüz su yoğunlaşması sonucu şekli değişmiş borik asitin SEM görüntüsü .	45
Şekil 7.12 : Alevden uzaklığa bağlı olarak elde edilen borik asitlere ait SEM görüntüleri (a) 20 cm, (b) 30 cm, (c) 30 cm, (d) 40 cm, (e) 50 cm, (f) 60 cm, (g) 70 cm .	46
Şekil 7.13 : Borik asit yapılarının alevden uzaklığa bağlı olarak gösterdikleri duvar kalınlıkları .	47
Şekil 7.14 : Alev senteziyle üretim esnasında cam boru üzerinden ölçülen sıcaklığın mesafeye göre değişimi .	47
Şekil 7.15 : Azot debisinin borik asit yapıları üzerindeki etkisi (a) 10 l/dak, (b) 20 l/dak, (c) 30 l/dak .	48

Şekil 7.16 : Artan sentezleme süresi ile elde edilen numunelere ait görüntüler (a) 1 dak, (b) 2.5 dak, (c) 5 dak, (d) 10 dak.....	49
Şekil 7.17 : Alev sprey senteziyle üretilmiş partiküllerin farklı büyütme değerlerindeki görüntüleri.	50
Şekil 7.18 : 1 M konsantrasyona sahip R-B çözeltisi kullanılarak elde edilen numunelerin farklı büyütme değerlerindeki elektron mikroskobu görüntüleri.	51
Şekil 7.19 : Farklı öğütme süresi seviyelerine ait SEM görüntüleri (a) 15 dak, (b) 30 dak, (c) 60 dak, (d) 120 dak.....	54
Şekil 7.20 : Ortalama partikül boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi....	55
Şekil 7.21 : Öğütülen numunelerin XRD pikleri.	56
Şekil 7.22 : Yüksek enerjili bilyalı sistemde 60 dak öğütülen numuneye ait boyut dağılımı.	57

SEMBOL LİSTESİ

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
dak	: Dakika
l	: Litre
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
A	: Amper
V	: Volt
kW	: Kilowatt
V_t	: Partikül çökme hızı
g	: Yerçekimi ivmesi
ρ_p	: Partiküllerin yoğunluğu
ρ_m	: Akışkanın yoğunluğu
d	: Partikül çapı
µ	: Akışkanın vizkozitesi
Å	: Angstrom

ALEV SENTEZİ İLE NANO-BORİK ASİT ÜRETİMİ

ÖZET

Bilim tarihine baktığımızda döneme damgasını vuran teknolojinin üç aşamadan geçtiği görülür; doğma, gelişme ve yaygınlaşma. Nanoteknoloji içinde olduğumuz zamanda doğma sürecindedir. Önümüzdeki süreçte gelişip yaygınlaştıkça günlük hayatta daha da sık karşımıza çıkacaktır. Nanoteknolojinin temel taşı olan nanomalzemeler çok değişik şekillerde olabilmekte ve farklı tekniklerle üretilmektedirler. Hemen hemen her alanda kullanılan nanomalzemeler bir çok alanda devrim niteliğinde yenilikler sağlamaktadır. Triboloji alanında da son zamanlarda geliştirilen nanomalzemeler sayesinde sürtünme ve aşınma çok düşük seviyelere indirilmektedir. Tıpta antiseptik, tarımda zirai amaçlı olarak ve endüstrinin diğer alanlarında kullanılan borik asit nanoteknoloji sayesinde süper yağlayıcı bir malzemeye dönüşmüştür. Borik asit nanopartikülleriyle kombine edilen geleneksel yağlama yağlarının son derece düşük sürtünme katsayıları ve dolayısıyla düşük aşınma kayıpları sağlayabildiği görülmüştür. Geleneksel yağların içerisine katılan borik asit partiküllerinin boyutu kritik bir önem taşımaktadır. Nanoboyutlu olmayan partiküller zaman içinde yağın içerisinde yerçekimi etkisiyle çökmekte, yüzeylere yeterince yapışmamaktadır. Ayrıca borik asit nanopartikülleri normalde borik asitin kullanılmadığı bazı yeni alanlarda olumlu sonuçlar vermektedir. Örneğin borik asit nanopartikülleri otomobillerin yakıtlarına ilave edilerek verim artışı sağlanmaktadır. Dolayısıyla iyi sonuç alabilmek için bu alanlarda kullanılmak istenen borik asit partiküllerinin nano boyutlu olması gerekmektedir. Ülkemiz bor cevherlerinin katma değeri yüksek ürünler olarak ihraç edilmesi yerine nano-borik asit gibi yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi ekonomik açıdan önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, nano-borik asitin alev sentezi ve mekanik öğütme yöntemleri kullanılarak üretilirliği incelenmiştir. Alev senteziyle üretiminde organik bor çözültisi başlangıç malzemesi, hidrojen, oksijen ve azot gazları kullanılmıştır. Azot gazının debisi, alevden uzaklık gibi borik asit yapıları üzerinde etkili parametrelerin yanında bu yapıların büyüme mekanizması da incelenmiştir. Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesinde ise bilyalı kuru öğütme yapılarak öğütme süresiyle boyut ve morfoloji özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları sonucu alev senteziyle nano-borik asit yapılarının üretilbildiği, ancak yanma sonucu oluşan gaz fazındaki suyun yoğunlaşmasının önemli bir sorun teşkil ettiği görülmüştür. Yüksek enerjili bilyalı öğütme prosesinde ise öğütme süresinin arttırılması ile partikül boyutunun küçüldüğü ancak belli bir boyutta kalarak nanoboyuta inmediği görülmüştür.

PRODUCTION OF NANO-BORIC ACID BY FLAME SYNTHESIS

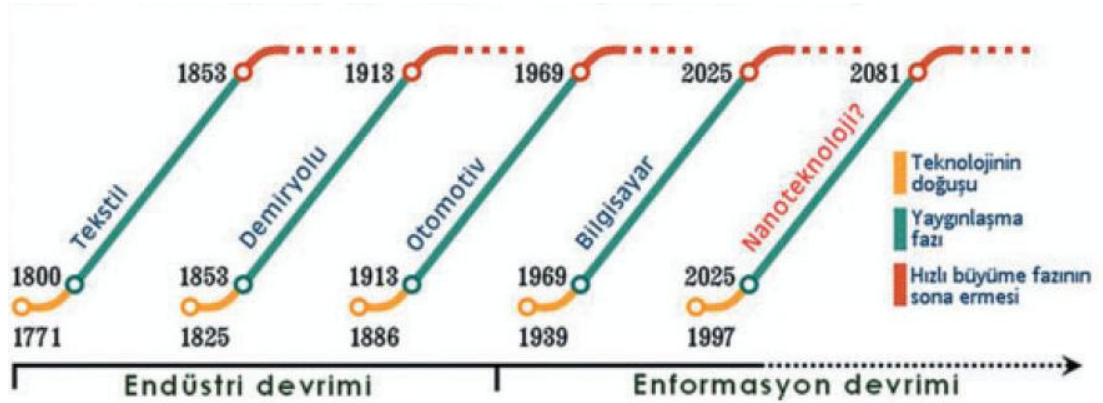
SUMMARY

In science history revolutionizing technology that has affected its age has three stages; borning, growing and spreading. Nowadays nanotechnology is in borning stage. In future by growing and spreading nanotechnology will be more mentioned in daily life. Nanomaterials constitute first and essential step of nanotechnology and also they can be synthesized by various methods and can have many forms. Nanomaterials are used in almost all areas and cause breakthroughs in these areas. Friction and wear are reduced to very low degrees by lately developed nanomaterials in the area of tribology. Combining boric acid nanoparticles with traditional lubricative oils yields a lower friction coefficient and thus this combination provides better results. Boric acid is used in medicine, agriculture and various areas of industry. Recently, it is proved that boric acid improves lubricity of oils. Particle size has a critical role in this process. Macrosized particles settle by time and do not provide a good adherence to surfaces. Also nanosized boric acid particles can be used in the areas where macrosized boric acid particles can not be used. For example, by adding boric acid nanoparticles to fuels improved efficiency can be gained. Therefore, in order to get desired properties, boric acid particles must be nanosized. Also, producing high added value products like nano-boric acid will help economy of Turkish Republic that has approximately two thirds of world boron resources.

In this study, producibility of nano-boric acid by via flame synthesis and mechanical milling were investigated. In flame synthesis organic boron compound as precursor, hydrogen, oxygen and nitrogen gases were used. Growth mechanism of boric acid structures and influential parameters like nitrogen flow rate and distance from flame were investigated. Particle size and morphology were studied by using various milling times in high energy ball milling process. Characterization results showed that nano-boric acid can be produced by utilizing flame synthesis, stating that flame made water vapor condensation is an important problem. Also it is seen that size reduction is of boric acid particles is achieved but nanosized particle production is not possible in high energy ball milling process.

1. GİRİŞ

Endüstrinin her alanında ve gündelik yaşamın içerisinde sürekli yenilikler birbirini izlemektedir. Bir veya daha fazla özelliği, diğer malzemelerden farklı olan yeni bir malzeme geliştirilmesi bir yeniliğin habercisi olabilmektedir. Geliştirilen bu yenilik klasik endüstrilerde temelden bir değişime neden olacak nitelikte ise teknolojik gelişim sürecini etkiler ve yarattığı potansiyel ve teknolojik uygulamadaki değişim önemli hale gelir ve yenilik olarak değerlendirilir. Son on yıl içerisinde bir ilgi odağı haline gelen nanoteknoloji bütünüyle bir yeniliktir. Şekil 1.1’ de şematik olarak son yüzyıllarda dünyada yaşanan önemli teknolojik devrimler gösterilmiştir. Nanoteknolojinin bu gelişim süreçleri içinde son birkaç yüzyıldaki teknoloji devrimlerinin sonuncusu olduğu görülmektedir. Bu teknolojiyle üretilen her malzeme öncekilerden farklı işlevlere sahip olabilmektedir. Nanoteknolojinin başlangıç kademesinde yer alan ve bu teknolojinin olmazsa olmazlarından bir tanesi nanomalzemelerdir. Nanomalzemeler kullanılarak (nanotel, nanoçubuk, nanopartikül, nanoparçacık, nanotüp, nanokaplama vb.) kullanılarak yeni cihazlar geliştirilmekte veya güncel prosesler daha verimli hale getirilmektedir.



Şekil 1.1 : Son yüzyıllarda teknolojinin getirdiği devrimler [1].

Hemen her alanda farklı işlev ve özelliklere sahip birçok mekanik cihaz ve motor kullanılmaktadır. Gerek endüstriyel alan gerekse bunun dışında otomobiller ve diğer araçlar hareketli parçalarda oluşan sürtünmeler nedeni ile zamanla aşınır ve bozulur. Mekanik hareketin olduğu her yerde sürtünme meydana gelir. Bu parçaların yapılmış

olduğu malzemeye ve ortam şartlarına bağlı olarak sürtünmeden kaynaklanan aşınma, ısınma, şekil değişimi gibi istenmeyen değişiklikler oluşur. Sürtünmeye bağlı olarak oluşan istenmeyen sonuçları minimize edebilmek için birçok araştırma yapılmıştır. Bunların sonucunda günümüzde kullanılan sürtünme azaltıcı yağlar geliştirilmiştir. Bir yağın verimliliği çeşitli parametrelere bağlıdır. Bunlar, sürtünme katsayısı, yağlayıcılık ömrü, bozulma sıcaklık aralığı gibi faktörlerdir. Yani sadece sürtünmeyi minimize etmek yeterli değildir, bunun yanı sıra çalışma ortamında kullanılabileceği çevrim sayısı da önemlidir.

Borik asit nanopartikülleri, çalışma şartlarına bağlı olarak, yağların içerisine düşük oranlarda katılarak geleneksel yağların verimi arttırılmaktadır [2]. Nanoboyutta olmayan borik asit partikülleri zamanla yağ içerisinde çökmekte ve yağlayıcılık özelliklerini yitirmektedirler. Bir partikülün akışkan ortam içerisinde çökme süresi sahip olduğu çap ile doğrudan ilgilidir. Stokes kanunu eşitliğine (1.1) göre;

$$V_t = \frac{gd^2(\rho_p - \rho_m)}{18\mu} \quad (1.1)$$

- V_t partikül çökme hızı (m/s),
- g yerçekimi ivmesi (m/s^2),
- ρ_p partiküllerin yoğunluğu (kg/m^3),
- ρ_m akışkanın yoğunluğu (kg/m^3),
- d partikül çapı (m),
- μ akışkanın vizkozitesi (kg/ms).

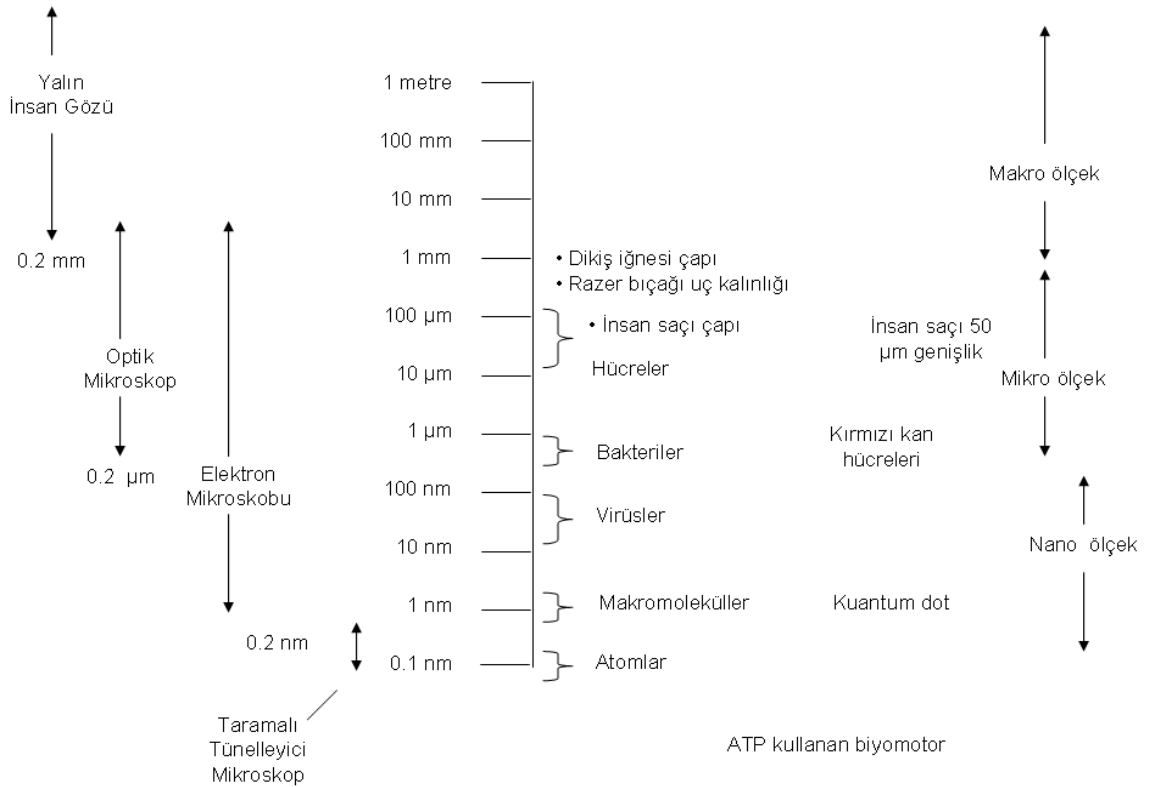
partikül boyutu küçüldükçe akışkan içerisinde çökmesi zorlaşır ve daha uzun zaman alır. İri partiküllerin zamana bağlı olarak kısa sürede yağlayıcı içerisinde çökmesi durumunda yağlama iyileştirilmiş olmaz. Yağlayıcı içerisinde homojen olarak dağılmayan büyük partiküller ilk hareket esnasında çalışan parçalara zarar verebilir.

Bu çalışmada, iyi yağlayıcılık özelliği taşıyan nano-borik asit üretimi amaçlanmaktadır. Bu amaca yönelik olarak, alev sentezi ve mekanik öğütme yöntemleri ile nano-borik asit üretimi araştırılmıştır. Organik bor çözeltisi başlangıç maddesi ve hidrojen, oksijen, azot gazları kullanılarak nano-borik asit alev senteziyle üretilmiş olup, üretim şartlarının üzerine etkili parametrelerin oluşan borik asit yapılarının boyut, morfoloji ve modifikasyonu üzerinde yarattığı değişimler incelenmiştir. Bunlara ek olarak alev senteziyle borik asit üretiminde yapıların büyüme mekanizması tanımlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca alev sentezi prosesinde sprej tekniği ile malzeme beslenmesinin yapı üzerinde oluşturacağı farklılıklar

incelenmiştir. Sprey tekniğinde konsantrasyon değişiminin ürün üzerinde yaratacağı değişiklikler belirlenmiştir. İkinci bir yöntem olarak mekanik öğütme ile borik asit tozunun boyut küçültme işlemi farklı öğütme sürelerinde incelenmiştir.

2. NANOTEKNOLOJİ

Nanoteknoloji ya da başka bir deyişle nanobilim, nanometre ölçeğinde cihazların, fonksiyonel yapıların, malzemelerin üretimi ve mühendisliğini kapsar. Nano kelimesi Latince cüce anlamına gelmekte olup teknik tabirlerde bir birimin milyarda biri anlamına gelmektedir. Ortalama bir atom çapının 1-4 Å aralığında olduğunu düşünürsek nanoyapılı bir malzeme binlerce atomdan oluşabilir. Bir hücrenin yaklaşık büyüklüğünün 10 μm olduğunu göz önüne aldığımızda nanoteknolojinin uğraş alanı biraz daha anlaşılır olmaktadır. Nanoteknoloji günlük hayatta yer almaya başlamış ve gerek malzeme olarak gerek ise uygulama alanları açısından yaşamın tüm alanlarında ortaya çıkmaktadır [3]. Şekil 2.1’ de değişik yapıların metreden nanometreye kadar olan ölçekteki konumları gösterilmektedir.



Şekil 2.1 : Değişik yapıların boyut ölçeğinde gösterimi [4].

Genellikle 100 nm ve altında boyutlara sahip toz/partiküller nanotoz/nanopartikül olarak adlandırılmaktadır. Çok küçük boyutları sayesinde nanoyapıların

beklenmeyen özelliklerini fizikçiler, kimyacılar, metalürjistler, biyologlar ve mühendisler disiplinlerarası çalışmalarla anlamaya ve bunları insanlığın ihtiyaçları doğrultusunda kullanmaya çalışmaktadırlar [5-7].

Tüm dünyada nanoteknoloji alanında yapılan yatırımlar önemli miktarlardadır. 2004 yılında ABD \$5.42, Güney Kore \$5.62, Japonya \$6.30, Tayvan \$9.40 hükümetleri kişi başına nanoteknoloji harcaması yapmıştır. ABD Ulusal Bilim Kuruluşu (NSF) tahminlerine göre 2015 yılına kadar nanoteknolojik ürün ve hizmetlerin oluşturduğu ekonominin büyüklüğü bir trilyon doları bulacaktır [5]. 2005 yılında gelişmiş ülkeler tarafından önemli miktarlarda nanoteknoloji harcaması gerçekleştirilmiştir; Almanya 201 milyon sterlin, Fransa 100 milyon sterlin, İngiltere 45 milyon sterlin, ABD 774 milyon dolar, Japonya 800 milyon dolar ve dünyanın geri kalanı 800 milyon dolar para ayırmıştır [8]. Yapılan bu denli yüksek harcamalar sayesinde yeni nanotoz sentezleme ve nanomalzeme kullanılarak yeni ürün ve teknolojik uygulama geliştirilmiştir. ABD Patent Enstitüsü (USPTO) verilerine göre 2005 yılında alınan patentlerin % 0.7 kadarı nanoteknoloji alanında olmakla birlikte bu alanda alınan patent sayısında patlama yaşanmaktadır [5,9].

2.1 Nanomalzemeler ve Uygulama Alanları

Nanopartiküller, nanotozlar, nanokompozitler, nanokaplamalar, nano atom dizileri (nanoclusters), nanoyapılı (nanostructured) malzemeler, nanoteller, nanoçubuklar, nanoiğnesel yapılar (nanotips) ve diğer şekillerdeki nanoyapılar nanomalzemeleri oluştururlar. Nanokaplamalar için kaplama kalınlığı, nanoyapılı malzemeler için yapıdaki fazın veya tanenin ortalama boyutu, nanoçubuklar, nanoteller, nano atom dizileri için herhangi bir boyutu ve nanopartiküller için ortalama çapı baz alınır ve 100 nm ve altında olduğu takdirde nanomalzeme olarak tanımlanabilir [4].

Tıptan kozmetiğe, hava araçlarından gıda sektörüne, boyadan zırh malzemelerine kadar geniş ve sürekli büyüyen bir yelpazede nanomalzemeler kullanım alanı bulmaktadırlar. Tüm dünya nanoteknolojinin başlangıç noktası olan nanomalzemelerin önemi kavramış ve bu yönde yatırımlar yapmaktadır. Avrupa, Amerika ve Asya kıtasında bulunan bir çok ülkede nanomalzemelerin araştırılması ve geliştirilmesi hükümet programlarına dahil edilmiştir. Nitekim ülkemizde de son zamanlarda bu konuda atılımlar gerçekleştirilmeye çalışılmış, gerek üniversiteler ve gerek yeni açılan “Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Enstitüsü (UNAM)” bu konuda

yoğun çalışmalar yapmaktadır. Bu araştırmalar ve yatırımlar yeni nanomalzemeler geliştirmek amacıyla olduğu gibi yeni uygulama alanları yaratmak amacı da gütmektedir.

2.1.1 Tıp

Nanomalzemeler kullanılarak ilaç üretimi, canlı bünyede amaca uygun hedeflenmiş ilaç dağıtımı ve teşhis konularında yenilikler ortaya çıkmıştır. Özellikle kararlı ilaç taşıyıcıları kullanılarak hedeflenen hücreye ilacın gönderilmesi sağlanması üzerine çalışmalar yapılmaktadır ve özellikle kanser araştırmaları bu alanda yoğunlaşmaktadır. Bu şekilde tümörlü, kanserli kısaca hastalıklı hücreyi etrafındaki hücrelere zarar vermeksizin ortadan kaldırma veya tedavi etme şansı doğmuştur [10]. Kanser ilaçlarının sağlıklı dokularda ve organlarda ortaya çıkan potansiyel yan etkiler sebebiyle ilaç dozları düşük miktarlarda tutulmaktadır. Düşük miktarda yan etkiye sahip nanomalzeme temelli ilaçlar bu sorunun çözümünde önemli rol oynayabilecektir.

Fluoresan quantum noktaları kullanılarak hastalıkların teşhis ve tedavisinde yeni imkanları ortaya çıkmıştır. Örneğin tümörlü hücrelerin içine difüz eden kadmiyum selenür nanopartikülleri, vücuda verilerek ultraviyole ışık altında tümörlü bölge net olarak görülebilmektedir. Altın nanokabuklarının yüzeyine sadece hasta hücrelere bağlanabilmesini sağlayan peptidler eklenerek altın nanokabuklarının bu hücrelere yapışması sağlanır. Sonraki kademede radyo dalgaları kullanılarak altın parçacıkları ısınması sağlanır ve böylece nanoparçacığın bağlı bulunduğu hücre yok edilebilmektedir. Ayrıca protein ve nükleik asit etiketlemeyi mümkün kılarak hastalıkların erken tanısında nanomalzemeler önemli rol oynamaktadır.

Vücut içerisindeki doğal dokuların eksikliğinde kullanılan nanojeller sayesinde doğal dokunun tekrar oluşması sağlanmaktadır. İmplant malzemelerin vücuda uyumluluğu nanomalzemeler sayesinde geliştirilmektedir. Bir hücrenin boyutundan daha küçük seviyede oldukları için nanomalzemeler vücut yapısı içerisine daha rahat nüfuz edip bağlanabilmektedirler. Örnek olarak vücuda yerleştirilen nanoporoz implant kemiklere dokular daha rahat bağlanmaktadır. Bunların yanında, yapay dokular ve hatta yapay organlar nanomalzemelerin ileride getirebileceği potansiyel gelişmelerdir [11].

2.1.2 Yapı sektörü

Binaların inşaatında, iç ve dış yapı malzemelerinde toprakta ayrışabilen, çevreyle dost nanomalzemeler kullanılmaya başlanmaktadır. Dayanım/Ağırlık oranı yüksek malzemeler sunan nanoteknoloji, daha sağlam binaların inşaatında önemli rol oynamaktadır. Nanomalzemelerin daha da geliştirilmesiyle binalar depreme dayanıklı olmalarının yanında uzun ömürlü ve ucuz olabileceklerdir. Yalıtımda aerojeller binanın ısı tasarrufunu sağlarken, güneşte kararabilen akıllı camlar pencereleri fonksiyonel kılmaktadır [11].

2.1.3 Tekstil

Kendi kendine kırışıklardan kurtulan elbiseler, kir tutmayan ve bakteri büyümesini önleyici nanoteknolojik katkılar içeren kumaşlar nanomalzemelerin tekstil sektörüne yeniliklerden sadece birkaçıdır. Antibakteriyel özellik sağlaması amacıyla kullanılan nanoboyutlu çinko oksit, bakır oksit ve gümüş partikülleri tekstil fiberlerinin renk, berraklık, yüzey parlaklığı, fiziksel özellikleri, çeşitli su filtrelerinde, sağlıkla ilgili araçlarda ve koku yapmayan çoraplar gibi çeşitli günlük kıyafet üretiminde kullanılmaktadır [12].

2.1.4 Enerji

Nomalzemeler kullanılarak aydınlatma ve ısıtma araçlarının verimi geliştirilmekte, elektrik depolama seviyesi yükseltilmekte ve enerji kullanımında tasarruf sağlanmaktadır. Kapasitör ve pillerin elektrik depolama güçleri nanomalzemelerle üst seviyeler çıkmıştır. Pillerdeki ayırıcı plakalarda nanoteknolojik aerojeller kullanılarak klasik pillerden daha fazla enerji sağlanabilmektedir. Karbon nanotüpleri içeren lityum-iyon pillerinin şarj süresi kısaltmakta ve sağladıkları enerji yoğunluğu artmaktadır [11].

Hidrojen sensörleri, nanoteknolojik membranlar kullanılarak yakıt hücrelerinin verimi artırılabilir. Nanomalzemeler sayesinde rüzgar panelleri ve güneş pillerinin verimi artırılmaktadır. Hidrojen depolama konusunda nanoyapılar sayesinde depolama oranı artırılabilir. Enerji nakil hatları ve iletim kablolarında kayıplar minimize edilebilir. Ayrıca yalıtım kabiliyeti yüksek nanomalzemeler sayesinde enerji tasarrufu sağlanmaktadır [11].

2.1.5 Otomotiv

Yüksek mekanik ve kimyasal özellikler sunan nanokristalin metal nitrürler, borürler, karbürler otomobil parçalarının ömrünü uzatmak ve işlevini daha iyi yapması amacıyla kullanılmaktadır. Motor bloğunda kullanılan nanokristalin seramikler silindirlerdeki ısıyı koruyarak yanma verimini artırmaktadır. Bunun yanı sıra, otomotiv ayna ve camlarına yapılan buğu önleyici nanokaplamalar, yakıt tasarrufu sağlayan katkılar ve katalizörler nanomalzemelerin bu sektördeki diğer uygulamalarından bazılarıdır [11]. Nanomalzemelerin otomotiv sektöründeki en önemli uygulama alanlarından biri de yağlayıcı olarak nanomalzemelerin gerek yakıt gerek ise yağ katkısı olarak kullanılmasıdır.

2.1.6 Elektronik

Dijital ekranlardan veri depolama cihazlarına kadar çeşitli elektronik konularında nanomalzemeler kullanım alanı bulmaktadırlar. Manyetik nanopartiküller sayesinde çok yüksek kapasitede veri depolama imkanı sunan cihazlar geliştirilmiştir. Örneğin CRT ekranların çözünürlükleri geliştirilmesinde çeşitli çinko, kadmiyum ve kurşun bileşikleri kullanılmaktadır. Ayrıca FED (Field Emission Display) ekranlarında karbon nanotüpler kullanılarak ekranlar bir inç kalınlıkta üretilebileceklerdir [11]. Nanomalzemeler kullanılarak oluşturulan mikro veya nanoelektromekanik sistemler son derece ilgi çekici ve potansiyeli olan bir çalışma alanını teşkil eder. Öyle ki, bu küçücük cihazlar birçok yeniliğin habercisidirler.

2.1.7 Havacılık

Düşük ağırlık yüksek mukavemet havacılık sektörünün bir malzemeden beklediği temel özelliktir. Klasik malzemeler bu özellikleri sağlıyor olsalar bile, nanomalzemeler çıtayı yukarı çekmiştir. Hava araçlarının çalışma şartlarına; titreşim, korozyon, yüksek ve düşük sıcaklık gibi dayanıklı parçalarda nanomalzemeler kullanılmaktadır.

Nanomalzeme destekli parçaların yorulma dayanımının üç kat arttırılabilmektedir. Uçakların hafiflemesine önemli katkıda bulunarak yakıt tasarrufu sağlamaktadırlar. Yapılacak çalışmalarla malzeme içerisine yerleştirilen nanosensörler sayesinde kalıcı ve devamlı durum kontrolü mümkün olabilecek, ve hava araçları daha güvenilir olabileceklerdir.

2.2 Nanomalzemeler, İnsan Sağlığı ve Çevre

Nanoteknolojinin ve dolayısıyla nanomalzemelerin kullanımının artmasıyla endüstriyel proseslerin ve birçok cihazın verimliliği artırılabilir ve bu şekilde nanomalzemeler çevreye büyük bir katkı sağlayabilmektedirler. Yeni özellikler sağlayan nanomalzemeler bu sayede daha çok alanda kullanılabilirler. Nanomalzemeler sayesinde yakıt hücreleri, güneş panelleri yüksek depolama kabiliyeti sunan piller geliştirilerek enerji tasarrufu sağlamanın yanında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına imkan vermesiyle fosil yakıtların çevreye verdiği zarar azaltılabilecektir.

Olumlu etkilerinin yanında nanomalzemelerin bu yeni özellikleri çevreye, insana ve diğer canlı organizmalara zarar verebilecek olumsuz durumlarda ortaya çıkarabilmektedir. Genel anlamda malzemelerin boyutu küçüldükçe ve en-boy arasındaki fark arttıkça çevresel açıdan tehlike düzeyleri yükselmektedir. Çok küçük boyutlarda olan nanomalzemelerin yüksek aktif yüzey alanı, bu malzemelere yeni ve ilgi çekici özellikler sağlarken insan sağlığı ve çevre açısından da olumsuz etkiler ortaya çıkarmaktadır. Nanomalzemelerin üretiminin ve kullanımının artmasıyla birlikte çevreye yayılma hızı artmakta olduğundan konunun tehlike boyutu artmaktadır. Nanoteknolojide bugüne baktığımızda birçok malzemenin çok değişik şekillere sahip nanoyapıları üretilmiştir. Çevresel etki açısından boyutun küçük olmasının yanında en-boy oranında önem arz ettiğinden nanomalzemenin şekli de çok önemlidir. Bu açıdan bakıldığında nanotel, nanoçubuk gibi boyu çapına göre büyük olan yapılar daha tehlikeli gruptayken, küresel morfolojiye sahip, keskin köşeli olmayan nanoyapılar ise daha az tehlikelidirler.

Henüz bütün nanomalzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından oluşturacakları etki geniş bir şekilde incelenebilmiş değildir. Üretilmekte olan nanomalzemelerin zehirlilik değerleri hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Kozmetik ürünler, ilaçlar, gıda paketleri, tekstil vb. kullanım alanları genellikle nanomalzemelere direkt maruz kalınabilecek durumları doğurmaktadır. Ayrıca indirekt olarak lastiklerin, mürekkeplerin, tekstillerin, elektronik cihazların, yakıtların vb. aşınması veya bozulmasıyla gerçekleşebilmektedir. Nanomalzemeler insan vücuduna solunum, sindirim ve deri ile temas sonucu gibi yollarla girebilir. Vücutta çözünmeyen bazı nanomalzemeler koruyucu bariyerleri geçerek organizmaya zarar verebilmekte,

organlarda birikebilmektedir. Literatürde nanomalzemelerin çevresel etkileri hakkındaki çalışmalar özellikle fulerenler, karbon nanotüpler ve inorganik nanopartiküller (titanyum dioksit, koloidal altın, arsen trioksit, çinko oksit ve çinko) üzerine yoğunlaşmıştır. Örneğin fulerenlerin böbreğe zarar vererek organı çalışamaz hale gelmesine neden olmaktadır [13]. Son yüzyıla baktığımızda sağlık ve çevre açısından asbestin zararlı olmadığı sanılarak yıllarca kullanımı söz konusu iken zamanla zararları anlaşıncaya kullanımı yasaklanmıştır. Bu sebeple bütün nanomalzemelerin çevresel olarak tespiti-tanımlanması, toksikolojik, epidemiolojik, mutajenik ve her türlü etkileri üzerine araştırmalar yapılmasıyla bu konu daha açık ve anlaşılır olabilecektir.

3. NANOBORİK ASİTİN TRIBOLOJİK VE DİĞER ÖZELLİKLERİ

Triboloji sözcüğü, eski Yunanca τριβο (tribo) "sürtünme" ile λόγος (logos) "prensip veya mantık" kelimelerinden türetilmiştir. Triboloji üzerine araştırmalar çok eskilere dayanmaktadır. Coulomb (1736-1806), Newton (1643-1727), , Poiseuille (1799-1869), Hagen (1797-1884), Stokes (1819-1903), Reynolds (1842-1912) yaptıkları çalışmalarla bugünkü Triboloji biliminin oluşumunu sağlamışlardır. Son yıllarda eski bir İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi olan Prof. Dr. Ali Erdemir'in çalışmaları dünyada yankı uyandırmaktadır. Prof. Dr. Ali Erdemir borik asitin sürtünme ve aşınma önleyici özelliğini bularak 1991 yılında R&D ödülü almıştır.

Triboloji üzerine yapılan araştırmalar başlıca üç gruba ayrılır. Bu araştırmalarda malzemelerin sürtünme katsayısının ve aşınma oranlarının belirlenmesi, sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen doğal mekanizmaların bulunması (atmosfer, yük miktarı, hız, vb.), sürtünmeyi ve aşınmayı azaltacak malzemelerin veya endüstriyel yağlarının bulunması gibi konuları içerir [14].

3.1 Sürtünme, Aşınma ve Yağlama

Sürtünme teknikte, birbiriyle temas halinde hareket eden parçaların arasında meydana gelen harekete karşı gösterdikleri direnç olarak tarif edilir. İki cisim arasındaki hareketi meydana getirmek isteyen kuvvete karşı, cisimlerin temas yüzeyleri arasında hareketi engelleyen ve sürtünme kuvveti olarak tanımlanan bir karşı kuvvet oluşur. Sürtünme kinematik olarak, kayma, yuvarlanma ve kayma ve yuvarlanma şeklinde gerçekleşir [14].

Birbirlerine temas eden yüzeyler arasında hareket yoksa statik sürtünmeden söz edilir. Hareketli iki cisim yüzeyleri arasındaki sürtünmeye dinamik veya kinetik sürtünme denir. Sürtünme kuvveti sabit değildir ve yüzeylerin sürtünme katsayısına bağlıdır ve bu katsayının değişimiyle beraber değişir. Sürtünme katsayısı statik sürtünme durumunda en büyük değerini alır.

Temas halinde hareket yapan cisimlerin söz konusu yüzeyleri arasına yağlayıcı bir madde konulmasıyla sürtünme azaltılmaya çalışılır.

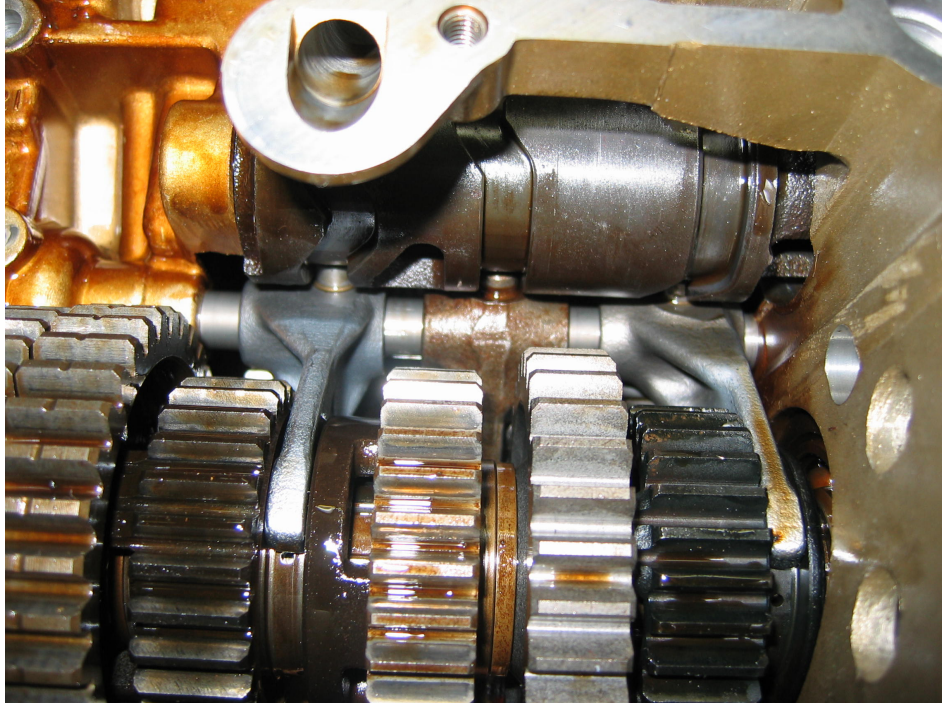
Aşınma, birbirine temas eden ve hareket halindeki cisimlerin yüzeylerinde sürtünme etkisiyle oluşan ve istenilmeyen malzeme kaybıdır. Bunun sonucu olarak malzemeler giderek aşınır ve işlevlerini yeterli olarak yerine getiremez hale gelir (Bknz. Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Bir mil yüzeyinde abrazyon sonucu oluşan aşınma [15].

Belli başlı aşınma türleri; adhezyon aşınması (yapışma), abrazyon aşınması, yorulma ve korozyon aşınmalarıdır.

Sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı kısmen ya da tamamen önlemek ve oluşacak ısınmayı düşürmek amaçlarıyla birbirlerine temas eden makine elemanları arasında yağlayıcılar kullanılırlar (Bknz. Şekil 3.2). Genel olarak yağlayıcılar katı, sıvı, yarı katı (gresler) olmak üzere üç gruba ayrılırlar.



Şekil 3.2 : Bir dişli kutusu ve dişli çarklarının yağlanması [15].

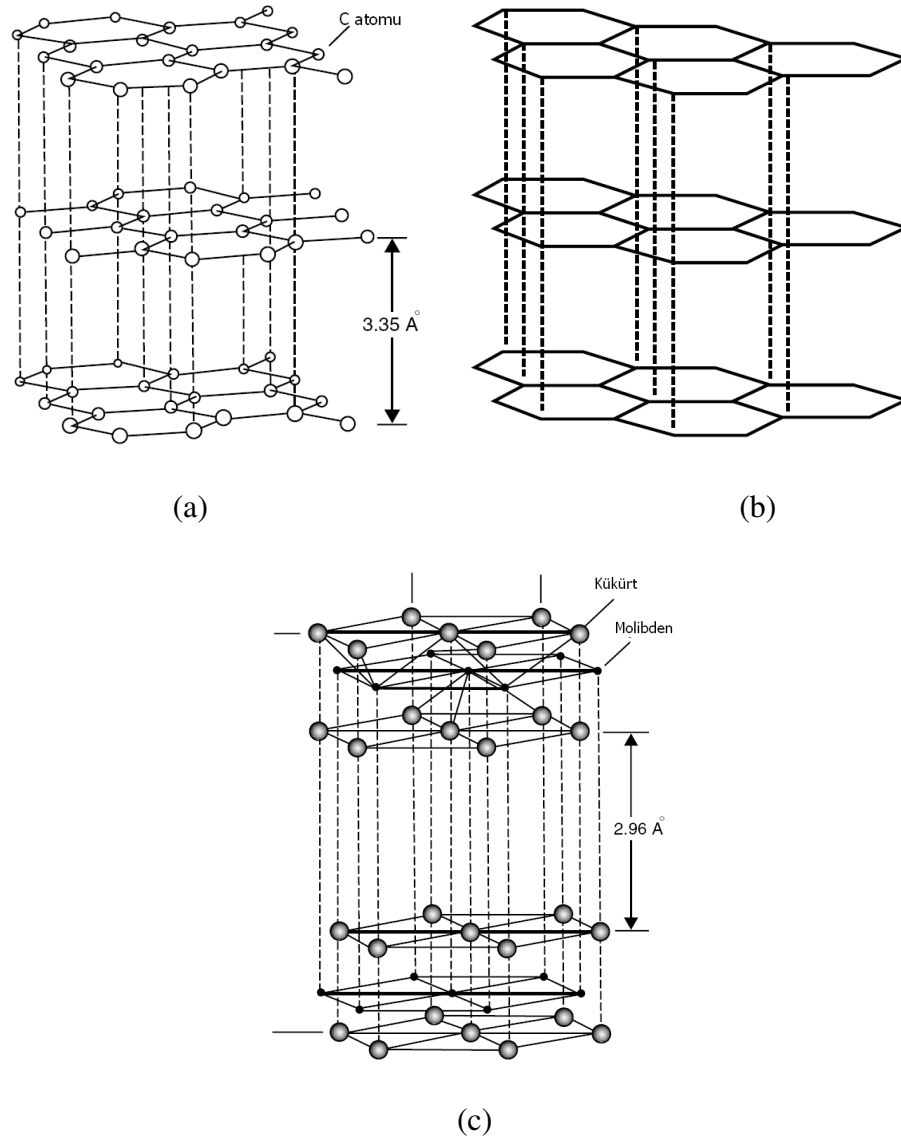
Katı yağlayıcılar aşınmayı ve enerji kaybını önlemek için sürtünen yüzeylere kuvvetli olarak yapışan bir yağlayıcı tabaka oluştururlar. Katı yağlayıcılar tek başlarına veya sıvı yağlayıcıların içinde katkı maddesi olarak kullanılırlar. En çok kullanılan katı yağlayıcılar grafit ve molibden disülfittir. Bunların dışında asbest, çeşitli plastikler, mika ve talk da yağlayıcı olarak kullanılmaktadır. Benzer olarak borik asitte katı yağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Sıvı yağlayıcılar özellikle kaymalı yataklar gibi sıcaklık yükselmesinin mahsurlu olduğu ve sürtünme dolayısıyla oluşan ısıнын çabucak uzaklaştırılmasının gerektiği yerlerde yağlayıcı olarak kullanılır. Sıvı yağlayıcılar organik, madeni ve sentetik yağlar olmak üzere üç çeşittir. Organik yağlar çoğunlukla besin olarak tüketildiklerinden ve ömürlerinin kısa olmasından dolayı pek kullanılmazlar. Yağlayıcılığı üst seviyede olan sentetik yağlar ise pahalıdırlar. Bu sebeplerden ve yağlama performanslarından dolayı madeni yağlar yağlayıcı olarak en çok kullanılan yağlardır [14]. Ham petrolün distilasyonu (damıtma) ile madeni yağ üretimi gerçekleştirilmektedir.

Gresler, içinde katılaştırıcı katkı maddelerinin bulunduğu sıvı yağlardan oluşmuş yarı katı yağlayıcılardır. Katılaştırıcı madde olarak genellikle alüminyum, baryum, kalsiyum, lityum, sodyum gibi madeni sabunlarla, bentonit ve mika gibi organik esaslı sabun olmayan maddeler kullanılır.

3.2 Nano-borik Asit Özellikleri ve Kullanım Alanları

Sürtünmeyi azaltmak için genellikle sıvı yağlayıcılar veya gresler kullanılmaktadır. Ancak çalışma şartları zorlaştığında (çok yüksek veya çok düşük sıcaklıklar, vakum, radyasyon, aşırı temas basıncı vb.) sürtünme ve aşınmayı kontrol edebilmek için katı yağlayıcılar tek seçenek olabilirler. Katı yağlayıcılar su, yağlar ve gresler içerisinde disperse edilerek sürtünme ve aşınma özellikleri geliştirilebilir [17-20]. MoS_2 , grafit, h-BN, borik asit gibi bazı malzemeler iyi yağlayıcılık sağlayabilirler [21-25]. Çoğu katı yağlayıcı sahip olduğu lamelli veya katmanlı kristal yapısı dolayısıyla yağlayıcılık sağlar. Şekil 3.3’ te grafit, h-BN, MoS_2 katmanlı kristal yapıları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 : Grafit (a), h-BN (b), MoS_2 (c) katmanlı kristal yapılarının gösterimi [26].

Katmanın bulunduğu düzlem içerisinde atomlar arasında güçlü bağlar bulunmaktadır. Düzlemler ise birbirlerine van der Waals gibi zayıf bağlarla bağlanmışlardır. Yapı harekete maruz kaldığında, düzlemler kendilerini hareket yönüne doğru düzenleyerek ve birbiri üzerinde kolaylıkla kayarak sürtünmeyi azaltırlar. Çizelge 3.1 de katı yağlayıcılar sınıflandırılmış ve gösterdikleri tipik sürtünme katsayıları örnekleriyle beraber verilmiştir.

Çizelge 3.1 :Katı yağlayıcılar [26].

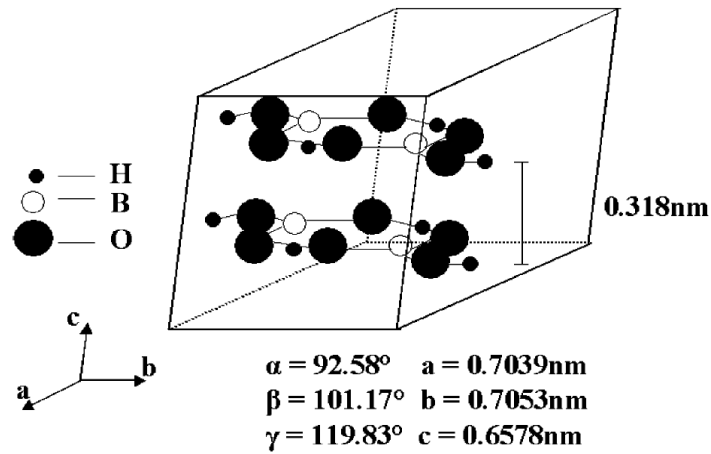
Sınıflandırma	Örnekler	Tipik Sürtünme
Lamelli katılar	MoS ₂	0.002-0.25
	WS ₂	0.01-0.2
	h-BN	0.15-0.7
	Grafit	0.07-0.5
	Grafit florür	0.05-0.15
	H ₃ BO ₃	0.02-0.2
	GaSe, GaS, SnSe	0.15-0.25
Yumuşak metaller	Ag	0.2-0.35
	Pb	0.15-0.2
	Au	0.2-0.3
	In	0.15-0.25
	Sn	0.2
Karışık oksitler	CuO-Re ₂ O ₇	0.3-0.1
	CuO-MoO ₃	0.35-0.2
	PbO-B ₂ O ₃	0.2-0.1
	CoO-MoO ₃	0.47-0.2
	Cs ₂ O-MoO ₃	0.18
	NiO-MoO ₃	0.3-0.2
	Cs ₂ O-SiO ₂	0.1
Tekli oksitler	B ₂ O ₃	0.15-0.6
	Re ₂ O ₇	0.2
	MoO ₃	0.2
	TiO ₂	0.1
	ZnO	0.1-0.6
Halidler ve toprak alkali	CaF ₂ , BaF ₂ , SrF ₂	0.2-0.4
metallerin sülfatları	CaSO ₄ , BaSO ₄ , SrSO ₄	0.15-0.2

Çizelge 3.2 :Katı yağlayıcılar (devam).

Karbon esaslı katılar	Elmas	0.02-1
	DLC	0.003-0.5
	Camsı karbon	0.15
	Fullerenler	0.15
	C-C ve C-grafit esaslı kompozitler	0.05-0.3
Organik	Çinko stearit	0.1-0.2
	Wax	0.2-0.4
	Sabun	0.15-0.35
	PTFE	0.04-0.15
Bulk veya kalın film (>50 μm)	Grafit, WS_2 , MoS_2 , Ag , CaF_2 , BaF_2 , vb.	0.05-0.4
kompozitler	metal-, polimer-, seramik-matriks	
İnce film (<50 μm)	PTFE, grafit, elmas, B_4C vb. yağlayıcı içeren Elektrolitik kaplanmış Ni ve Cr	0.1-0.5
	MoS_2 , Ti, DLC vb. İçeren çok katlı kaplamalar	0.05-0.15

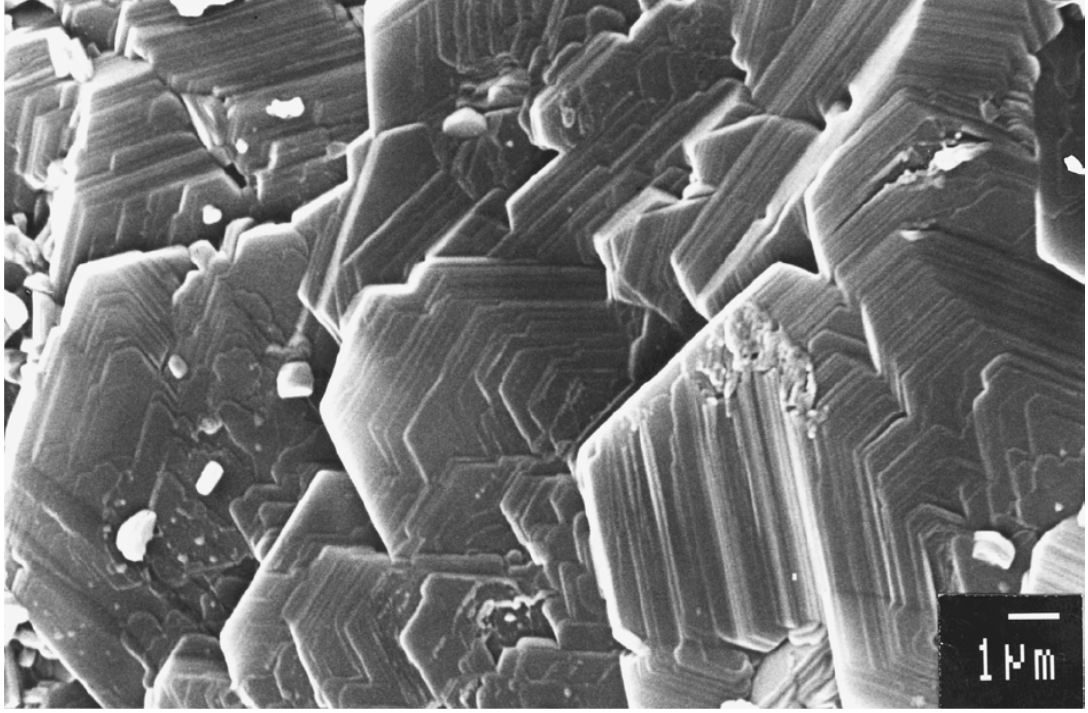
3.3 Borik Asit ile Nano-borik Asit Arasındaki Farklılıklar

Borik asitin lamelli kristal yapısı Şekil 3.4' te görülmektedir. Görüldüğü üzere bor, oksijen ve hidrojen atomlarının bir araya gelerek triklinik kristal yapıyı meydana getirir. Bu iki düzlem birbirinden 3.18 Å mesafededir ve birbirine zayıf van der Waals bağlarıyla bağlanmıştır. Düzlemi oluşturan atomlar arasında ise kovalent / iyonik ve hidrojen bağları bulunmaktadır



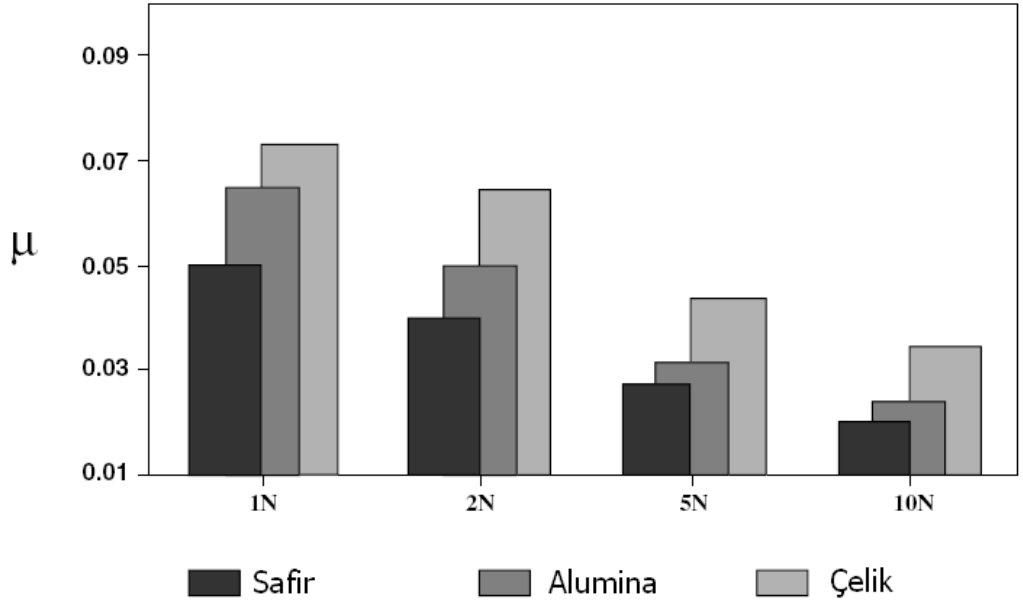
Şekil 3.4 : Borik asit kristal yapısının şematik gösterimi [27].

Bu sayede düzlemler birbiri üzerinde kolayca kayarak yağlayıcılık sağlar. Borik asitin metaborik asit ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ veya HBO_2) ve ortoborik asit ($3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ veya H_3BO_3) olmak üzere iki ana kristalin formu bulunmaktadır. Metaborik asitin ortorombik, monoklinik ve kübikten oluşan üç farklı kristal formu bulunmaktadır. Ancak tüm bu yapılar yağlayıcı özellik göstermemektedirler. Bu yapılardan lamelli yapıya sahip olan ortoborik asit ile ortorombik metaborik asit düşük sürtünme sağlayabilmektedir [26].



Şekil 3.5 : Borik asitin lamelli yapısını gösteren SEM görüntüsü [28].

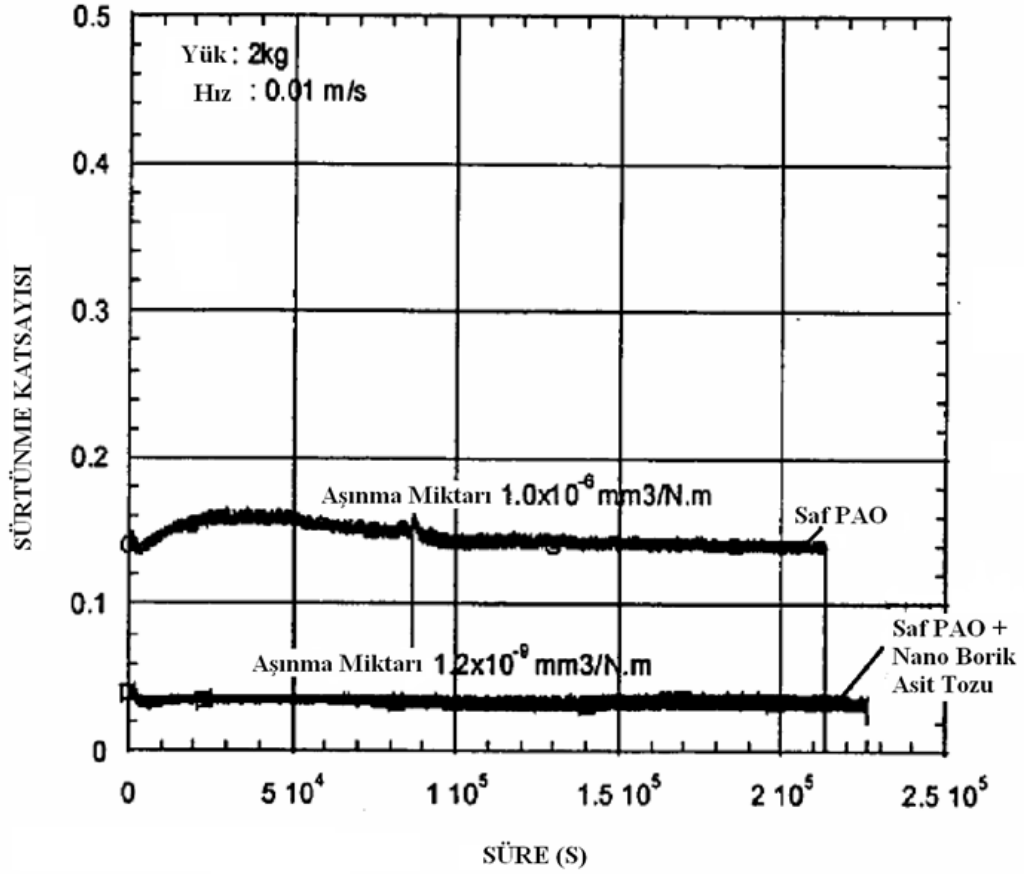
Şekil 3.5’ te görüldüğü üzere, Erdemir (1990) kayma gerilmesi altında H_3BO_3 düzlemlerinin bağıl harekete paralel yönde kendilerini düzenleyebildiklerini ve böylece birbirleri üzerinde kolaylıkla kayarak düşük sürtünme katsayıları sağladığını göstermiştir [28]. Şekil 3.6’ da borik asit filmlerinin farklı yükler altında çelik ve seramik toplara karşı gösterdiği değişik sürtünme katsayıları görülmektedir.



Şekil 3.6 : Borik asit filmlerinin farklı yükler altında çelik ve seramik toplara karşı gösterdiği değişik sürtünme katsayıları [28].

Borik asit bilindiği gibi 170°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunarak lamelli yapısını kaybetmekte ve yağlayıcı olmaktan çıkmaktadır, dolayısıyla yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun bir yağlayıcı değildir.

Bilindiği gibi borik asit motor yağları içerisinde disperse edilerek kullanılabilir. Ancak zamanla disperse olmuş borik asit partikülleri yağ içerisinde çökmektedir ve homojenliğini kaybetmektedir. Bu durum yağın performansını düşürmekte ve motor parçaları zarar görmektedir. Yapılan araştırmalar mikropartiküller yerine nanoboyutlu partiküller kullanılmasının çökme problemini ortadan kaldırdığını ortaya koyulmuştur [29].



Şekil 3.7 : Borik asit nanotozlarının sentetik yağın sürtünme değerine etkisi [30].

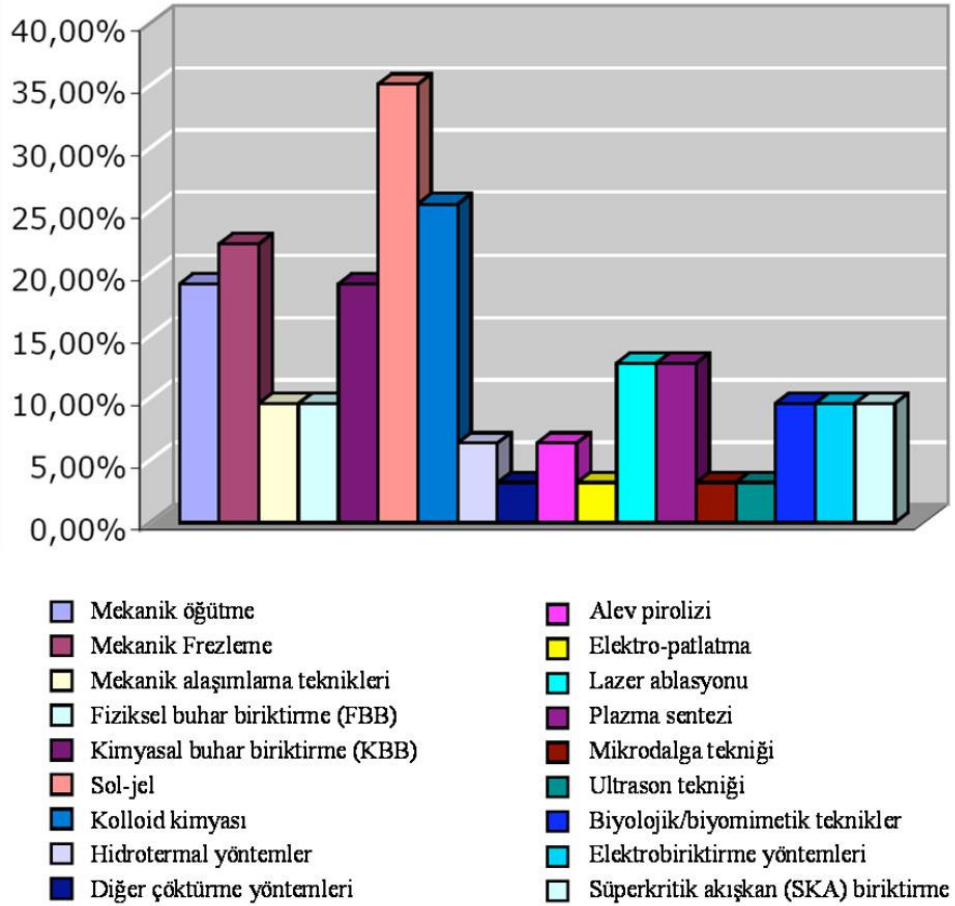
Ayrıca nanopartiküllerin sahip oldukları yüksek yüzey alanı sayesinde, yüzeylere daha iyi yapışma gösterdikleri bilinmektedir. Şekil 3.7’ de saf sentetik yağ (PAO) içerisine eklenen borik asit nanotozunun zamana bağlı olarak gösterdiği sürtünme katsayısı değişimi görülmektedir. 3-100 nm boyutlarındaki borik asit nanotozlarının sahip oldukları yüksek yüzey atomu-bulk atomu oranı sayesinde kimyasal aktiflikleri çok üst seviyelerdedir. Bu aktiflik sayesinde hem fiziksel hem de kimyasal olarak yağların ve yakıtların içerisindeki hidrokarbon moleküllerine tutunabilmektedir. Çok düşük konsantrasyonlarda (50-1000 ppm) bile daima aynı düzenli dağılımı sergileyebilmektedir [30]. Nano-borik asitin yüzeye daha iyi yapışması hem sürtünme hem de korozyon üzerinde faydalı etkiye sahiptir.

Nano-borik asit sadece motor yağlarında değil başka alanlarda da kendine kullanım alanı yaratacak potansiyele sahiptir. Nano-borik asitin basit bir kimyasal reaksiyonla borik asitin sıvı bir türevine dönüştürülerek yakıtı katılmasıyla, yakıtın yağlayıcılığı arttırılabileceği gösterilmiştir [29]. Yakıt yağlayıcılığını arttırmak için kullanılan katkıları hem çevreye zarar vermekte hem de zamanla egzozlarda bulunan katalitik

konvertörlerin yüzeyine yapışarak bu parçayı işlevsel olmaktan çıkarmaktadır. Özellikle dizel yakıtlara ilave edilen kükürt miktarının yeni standartlar gereği düşürülmesiyle kükürt yerine kullanılabilecek çevre dostu bir katkı ihtiyacı doğmuştur. Bu ihtiyacı nano-borik asit karşılayabilme potansiyeline sahiptir. Dünya üzerindeki tüketilen yakıtı göz önüne aldığımızda hem çevresel etkisi açısından hem de ekonomik açıdan nano-borik asitin ne kadar kritik bir rol oynadığı daha iyi anlaşılabilir.

4. NANOPARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Nanoteknoloji ile uğraşan bilim insanları arasında yaygın bir görüş olarak 1-100 nm arasında çapa sahip partiküller nanopartikül olarak adlandırılırlar. Nanopartiküller sahip oldukları yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve diğer sıra dışı özellikleri nedeniyle üzerlerinde yoğun olarak çalışılan bir konudur. Nitekim uygulama alanları biyomedikal, optik, elektronik ve endüstriyel malzemeler gibi genişlik kazanmıştır. En çok bilinen nanopartikül üretim yöntemleri Şekil 4.1’ de verilmiştir. Nanopartikül üretimi için geliştirilen yöntemler yukarıdan aşağı ”top down” ve aşağıdan yukarı ”bottom up” denilen iki yaklaşımla incelenebilirler. Aşağıdan yukarı yaklaşımı, atomik veya moleküler seviyeden başlayarak çekirdeklenmeyle beraber partikül oluşturmak esasına dayanan yöntemleri kapsamaktadır.



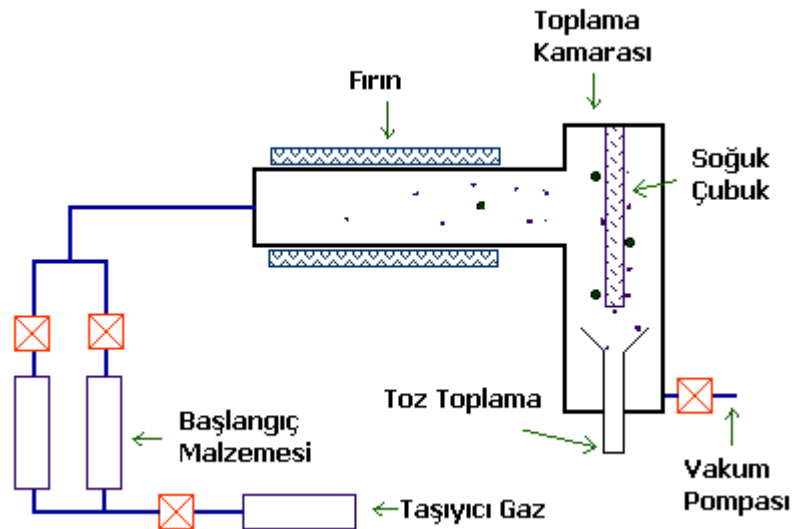
Şekil 4.1 : En çok bilinen nanopartikül üretim teknikleri [31].

Kimyasal buhar kaplama (CVD) [32-33], sol-jel [34-35], piroliz [36-37] teknikleri bu kapsamdaki tekniklerden sıkça kullanılanlarıdır. Mekanik olarak malzemeyi öğütme yoluyla nanopartikül üretim tekniği ise yukarıdan aşağı yaklaşımı kapsamındadır. Bu yaklaşımlar dışında, üretim esnasında malzemenin fiziksel durumuna (Katı, sıvı veya gaz faz) göre veya metodun fiziksel veya kimyasal olmasına göre yapılan sınıflandırmalar mevcuttur.

4.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma (CVC)

Bu yöntemde başlangıç malzemesi organometalik bileşikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi yüksek buhar basıncına sahip malzemeler arasından seçilerek yüksek miktarlarda üretim yapmak mümkündür [38-39]. Başlangıç malzemesini geniş bir yelpazeden seçilebiliyor olması bu yöntemin önemli bir avantajıdır [39-40].

Metot esas olarak kimyasal reaksiyonla başlangıç malzemesinin parçalanması ve sonrasında partiküle dönüşmesi adımlarından oluşur. Başlangıç malzemesinin taşıyıcı inert gazlarla (He, Ar, Azot vb.), reaktif gazlarla (H_2 , CO , CH_4 vb.) veya bunların karışımıyla fırın içerisine taşınarak burada ısı parçalanma meydana gelir. Parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri çekirdeklenerek nanopartikülleri meydana getirir. Gaz akışıyla fırından dışarı taşınan nanopartiküller çeşitli toz toplama yöntemleri toplanabilirler. Şekil 4.2’ de kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.

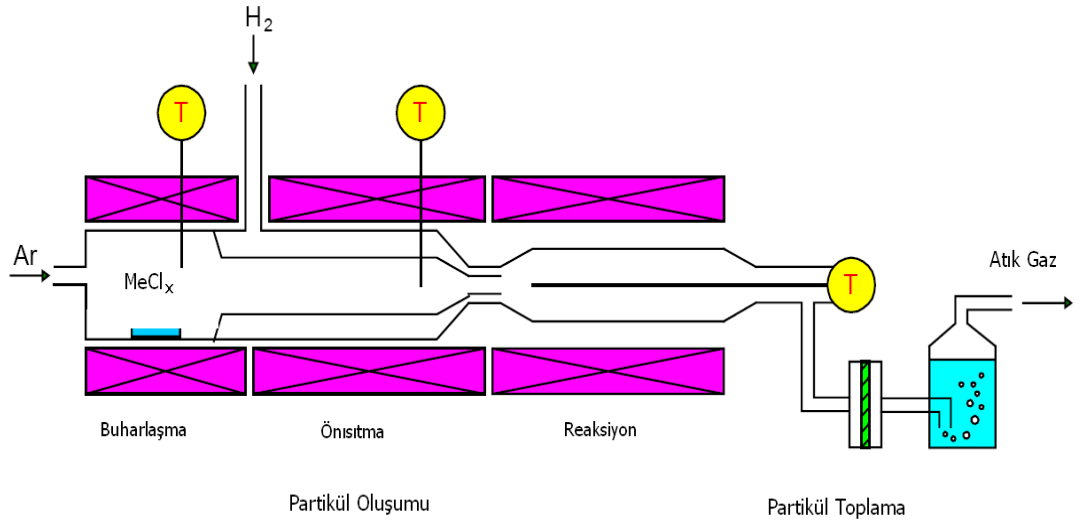


Şekil 4.2 : Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yönteminin şematik gösterimi [41].

Üretimde kullanılan gazların debileri, başlangıç malzemesinin bileşimi, işlem sıcaklığı, taşıyıcı olarak kullanılan gazların türü, ve kullanılan reaktörün geometrisi partikül boyutu, morfolojisi ve kristal yapısı üzerinde etkili olmaktadır [39, 42-47].

4.2 Hidrojen Redüksiyon Yöntemi

Genel itibariyle metal nanopartikülleri üretiminde kullanılan bir yöntem olup, temelde metal bileşiğinin hidrojenle redüklenmesi esasına dayanmaktadır. Şekil 4.3’ te gösterilen yöntemin temel adımları sırasıyla gaz fazına geçirme, redüksiyonla partikül oluşumu, partikül toplama.

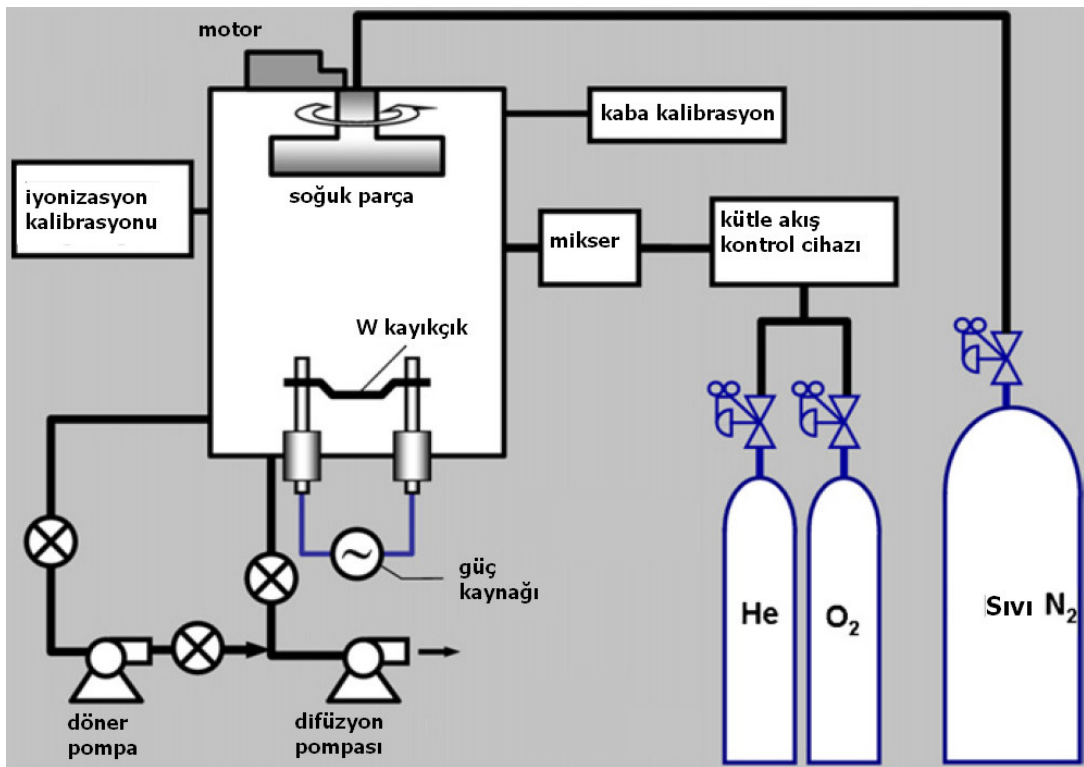


Şekil 4.3 : Hidrojen redüksiyon yöntemi [48].

Bu yöntemde yüksek buhar basıncına sahip ve hidrojenle kolay redüklenebilecek metal klorür, florür gibi başlangıç malzemesi kullanılmaktadır. Sıcak bölgede kalma süresi, reaksiyon bölgesinin sıcaklığı, ön ısıtma sıcaklığı, başlangıç metal bileşiği ile hidrojenin mol fraksiyonları partikül boyutu ve boyut dağılımının kontrolü üzerinde etkili parametrelerdir [48]. Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye taşınır, redüksiyon reaksiyonunun gerçekleşeceği bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekleştirilir [12].

4.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma (IGC)

Metal, metal oksit nanopartikülleri asal gaz yoğunlaştırma metoduyla üretilebilir [49][50]. Yöntem genel olarak Şekil 4.4’ te gösterilmiştir. İlk olarak farklı metaller, ultra yüksek vakum yapılmış ve ardından inert gazla (helyum veya argon) doldurulmuş düşük basınçtaki vakum odalarında değişik potalar içerisinde buharlaştırılmaktadır. Buharlaştırılmış metal atomlarının gaz atomlarıyla inter atomik çarpışmaları sonucu metal atomları kinetik enerjilerini kaybederek küçük kristaller haline dönüşürler ve konveksiyon akımı sayesinde sıvı azot ile soğutulan soğuk parça (cold finger) üzerinde biriktirilebilirler [51].



Şekil 4.4 : Asal gaz yoğunlaştırma metodunun örnek bir akış şeması [52].

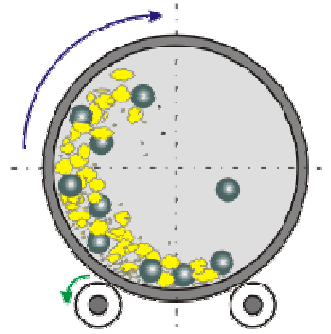
1-50 mbar basınca sahip vakum odasında bulunan başlangıç malzemesi değişik ısıtma teknikleriyle (lazer, elektrik direnci, elektron demeti) Mo, W veya Ta potalarda buharlaştırma sağlanmaktadır. Sentezlenen nanopartiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir [12].

4.4 Alev Sentezi

Genel olarak oksit partiküllerinin üretiminde kullanılan ucuz ve yüksek üretim miktarlarına imkân tanıyan hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçekli olarak sıkça karşılaşılan bir yöntemdir. Alev sentezi bu tez çalışmasında da kullanıldığından dolayı bir sonraki başlıkta ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

4.5 Mekanik Aşındırma

Endüstriyel olarak boyut küçültme amacıyla sıkça kullanılan mekanik aşındırma etkili parametreler optimize edilerek nanopartikül üretimi içinde kullanılmaktadır. Aşındırıcı ortam içerisinde doldurulan partiküllerin çarpışmalar sayesinde mekanik olarak aşınmasıyla boyut düşmesi sağlanarak nanopartikül üretimi esasına dayanan bir yöntemdir. Şekil 4.5’ te mekanik aşındırma işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.5 : Mekanik aşındırma şematik görünüm [53].

Partikül boyutu üzerine etkili parametreler öğütücü türü, öğütme atmosferi, öğütme ortamı, öğütme şiddeti, top-toz ağırlık oranı, öğütme süresi ve öğütme sıcaklığıdır. [54]. Boyut küçültme amacıyla aşındırmalı, gezegen, titreşimli, yüksek enerjili bilyalı öğütücüler kullanılmaktadır.

4.6 Diğer Üretim Teknikleri

Yaş kimyasal bir yöntem olan sol-jel nanopartikül üretiminde kullanılan diğer bir tekniktir. Yöntemin temel kademelerini jelasyon, çöktürme ve hidrotermal işleme oluşturmaktadır. Sol-jel tekniğiyle yarı iletken, metal ve metal oksit nanopartikülleri üretimi mümkündür [55].

Mikro emülsiyon sistemleriyle metalik, yarı iletken, manyetik, süper iletken, oksit ve sülfat gibi bileşiklerin nanopartikülleri kontrollü olarak üretilmektedir [56].

Bu yöntemlerin yanı sıra plazma [57], lazer ablasyon [58], elektro sprej [59] ve plazma sprej [60] teknikleriyle de nanopartikül üretimi mümkündür.

5. NANO-BORİK ASİT VE ALEV SENTEZİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Yapılan literatür araştırmasında borik asit nanopartiküllerinin herhangi bir yöntemle üretimi hakkında bir bilgiye rastlanılmamıştır. Nano-borik asitin sentetik yağların ve yakıtların performansını artırması ile ilgili çalışmalar son beş yıllık dönemde yapılmıştır.

Ali Erdemir borik asitin yağ katkısı olarak olumlu sonuçlar verdiğini önceki çalışmalarında belirtmiştir [20],[61]. 2000 yılında yayınlanan Ali Erdemir'e ait patentte ise bu önceki çalışmalar geliştirilerek daha ince (0.2-40 μm) borik asit partiküllerinin daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur [62]. Son olarak 2005 yılında yayınlanan patente göre; borik asit partiküllerinin nanoboyutlarda olması halinde, kullanılması durumunda yağların yanısıra düşük kükürlü dizel yakıtların performansını arttırmaktadır [30]. Burada kullanılan partiküller 30-3000 ppm aralığında bir konsantrasyonda ve 3-100 nm boyut aralığındadır.

Nano-borik asit üretiminde kullanılabilecek muhtemel bir yöntem olarak öngörülen alev senteziyle ilgili çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2003 yılında Ruoff ve ekibi plazma destekli kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle bor, karbon ve oksijenden oluşan film üretmişlerdir. Bu filmi değişik şartlara maruz bırakarak yüzeyde borik asit nanotüpler, mikrotüpler, mikrotipler ve nanoçubuklar oluşturmuşlardır [27]. Bu çalışmada bu yapıların oluşumunu belirleyen faktörler belirlenmeye çalışılmış ve oluşturulan bu yapılar termal dekompozisyon işlemine tutularak yapı tekrar incelenmiştir. Oluşan yapıların şekli üzerinde etkili parametrelerin ortam bağıl nem değeri, hava sıcaklığı ve maruz kalma süresi olduğu belirtilmiştir.

2002 yılında Baiker ve çalışma ekibi [63], alüminyum destekli platin katalistlerini alev senteziyle üretmişlerdir. Başlangıç malzemeleri olarak içerisinde alüminyum izopropoksit ve platin asetilasetonat çözünmüş ksilen/etilasetat kullanmışlardır.

Başlangıç malzemesi (3 ml/dak) oksijen(3 l/dak)) ile taşınarak reaktörde yakılarak yüksek yüzey alanına sahip nanoyapılı Pt/Al₂O₃ tozları üretmişlerdir.

Roth ve ekibi [64], alev senteziyle düşük basınçta Zn(CH₃)₂ başlangıç malzemesini H₂/O₂/Ar alevinde yakarak 4–8 nm boyut aralığında çinko oksit nanopartikülleri üretmişlerdir. Çalışmada alev sentezinde suyun partikül oluşumu üzerinde çok etkili olduğu belirtilmektedir.

Pratsinis ve ekibi [65], etanol, izo-oktan veya metanol içinde çözünmüş hegzametildisiloksan (HDMSO) başlangıç malzemesini metan-oksijen alevinde yakarak silika birincil partikülleri (8–40 nm) üretmişlerdir. Alev boyunun kısa tutulduğunda partiküllerin büyümesine imkan verilmediği belirtilmektedir. Hava yerine oksijen kullanmanın daha yüksek sıcaklık sağlayarak partiküllerin büyüdüğünü ortaya konulmaktadır. Yüksek akış hızlarının alev yüksekliğini kısaltarak sinterlemeye neden olduğu belirtilmektedir.

Roth ve ekibi [66] , Al(CH₃)₃ (trimetilalüminyum) ve Sn(CH₃)₄ (tetrametilkalay) başlangıç malzemelerini H₂/O₂/Ar alevine besleyerek Al₂O₃ ve SnO₂ nanopartikülleri (2–8 nm) üretmişlerdir. Numune toplama aparatında biriken partiküllerin belirli bir süre alevin verdiği yüksek sıcaklıkla tavlandıkları belirtilmektedir. Elde edilen partiküllerin amorf Al₂O₃ ve α-SnO₂ oldukları belirtilmektedir.

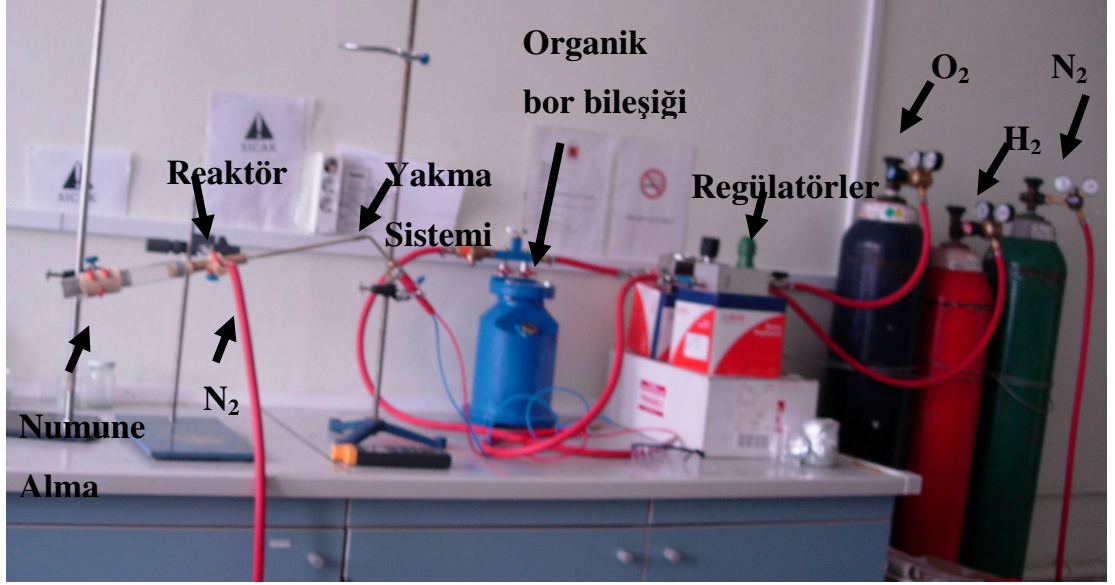
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, nano-borik asit üretimi ve karakterizasyonu için deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler ve cihazlar tanıtılmıştır. Bunun yanı sıra deney sistemi, deneylerin yapılışı hakkında bilgi verilmiştir.

6.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Alev senteziyle yapılan çalışmalarda nano-borik asit üretebilmek için BOS firması tarafından üretilen saf azot (%99), saf hidrojen (%99) ve saf oksijen (%99) gazları kullanılmıştır. Standart gaz regülatörlerin yanı sıra hidrojen ve oksijen gazların kontrolünü daha rahat sağlayabilmek için Cryotek marka düşük basınç göstergesine sahip ikinci regülatörler kullanılmıştır.

Yanma gazlarının taşınımı ve numune toplama ortamı için 150 cm uzunluğa ve 28 cm iç çapa sahip cam boru kullanılmıştır. Deneyler esnasında sıcaklık ölçümleri için Lutron marka kızılötesi termometre ve Raytek marka lazer termometreleri kullanılmıştır. Laboratuvar ortamının bağıl nemi ve sıcaklığı Tfa marka nem-sıcaklık ölçer tarafından ölçülmüştür. Deney ortamında yeterli hava sirkülasyonu sağlamak için Tidar marka empedans korumalı fan kullanılmıştır. Deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 6.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 6.1 : Alev senteziyle borik asit üretimi deney düzeneği.

İsmatec marka peristaltik pompa kullanılarak çözelti nozüle sabit ve belirli miktarda beslenmiştir. Spreyleme ve yanmayı sağlaması amacıyla saf oksijen (% 99) ve yan alevcikler için saf hidrojen (% 99) gazları kullanılmıştır. Bu gazların debilerini ölçmek amacıyla Özmak-Özgüler marka debiölçerler kullanılmıştır. Deneylerde pirinçten yapılmış nozül kullanılmıştır. Numune alma işlemi için Isotherm marka 20x20 mm ebatlarında cam lameller kullanılmıştır. Havalandırma işleminde ise 130 l/dak değerinde çalışan kanal tipi fan kullanılmıştır. Yakma sistemi içerisinde başlangıç malzemesi olan organik bor bileşiği kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

Yüksek enerjili bilyalı öğütme işleminde başlangıç malzemesi olarak Rhiedel marka saf borik asit kullanılmıştır. Numuneler öğütülmeden önce nem uzaklaştırmak amacıyla etüvde tutulmuştur. Yüksek enerjili öğütme işlemi Mixer/Mill marka spex cihazında yapılmıştır. Öğütmede kullanılan bilya ve kap malzemesi paslanmaz çeliktir. Elde edilen tozlar cam tüplerde benzin içerisinde disperse edilmiştir. Numunelerin tane boyutu ölçümleri için Mastersizer, BET cihazları kullanılmıştır. Bunların yanı sıra hem alev sentezi hem de mekanik öğütme numunelerinin yapılarının incelenmesinde XRD ve SEM cihazları kullanılmıştır.

6.2 Deney Düzeneginin Hazırlanışı ve Çalışma Koşulları

Alev sentezinde yanma ve patlama riski bulunan hidrojen gazı kullanıldığı için tüm gazların hortum, regülatör ve tüp bağlantılarında kaçak olup olmadığı kontrol edilmektedir. Önceden temizlenmiş cam boru içerisine cam lameller sıra ile dizilmektedir. Alev sentezi deneyleriyle aleve uzaklık, sürenin ve azot debisinin nano-borik asit üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aleve uzaklık parametresi 20-80 cm aralığında her 10 santimetreye bir lamel gelecek şekilde incelenmiştir. Süre olarak ta 1, 2.5, 5 ve 10 dakikalık seviyeler seçilmiştir. Azot debisi seviyeleri de 20, 30 ve 40 l/dak olarak seçilmiştir. Deney ortamının bağıl nem miktarı yaklaşık %55 değerinde ölçülmüştür. Çizelge 6.1 de bu parametreler kullanılarak oluşturulan çalışma koşulları verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Alev sentezi çalışma koşulları.

Azot Debisi	Aleve uzaklık	H₂ Debisi	O₂ Debisi
10	60	0,75	0,30
10	60	0,75	0,30
10	60	0,75	0,30
20	60	0,75	0,30
30	60	0,75	0,30
20	20	0,75	0,30
20	30	0,75	0,30
20	40	0,75	0,30
20	50	0,75	0,30
20	60	0,75	0,30
20	70	0,75	0,30

Yüksek enerjili bilyalı öğütme işleminde başlangıç malzemesi olan borik asit doğası gereği ortamdan belli bir miktar nem çekmektedir. Nemli tozlar birbirlerine kolayca yapışarak aglomere olmaktadır. Öğütme işleminin verimliliği açısından bu nemin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu gayeyle borik asit tozları 75°C sıcaklıktaki etüvde

2 saat tutularak neminin uzaklaşması sağlanır. Kullanılan borik asitin termal bozunması yaklaşık 105°C de başladığı için etüv 75°C sıcaklıkta tutulmuştur. Nemi uzaklaştırıldıktan sonra gerekli tartımlar yapıp tozlar öğütme işlemi için hazırlanmaktadır. Öğütme işleminin çalışma şartları Çizelge 6.2 de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : Öğütme süresi ve bilya-toz oranları.

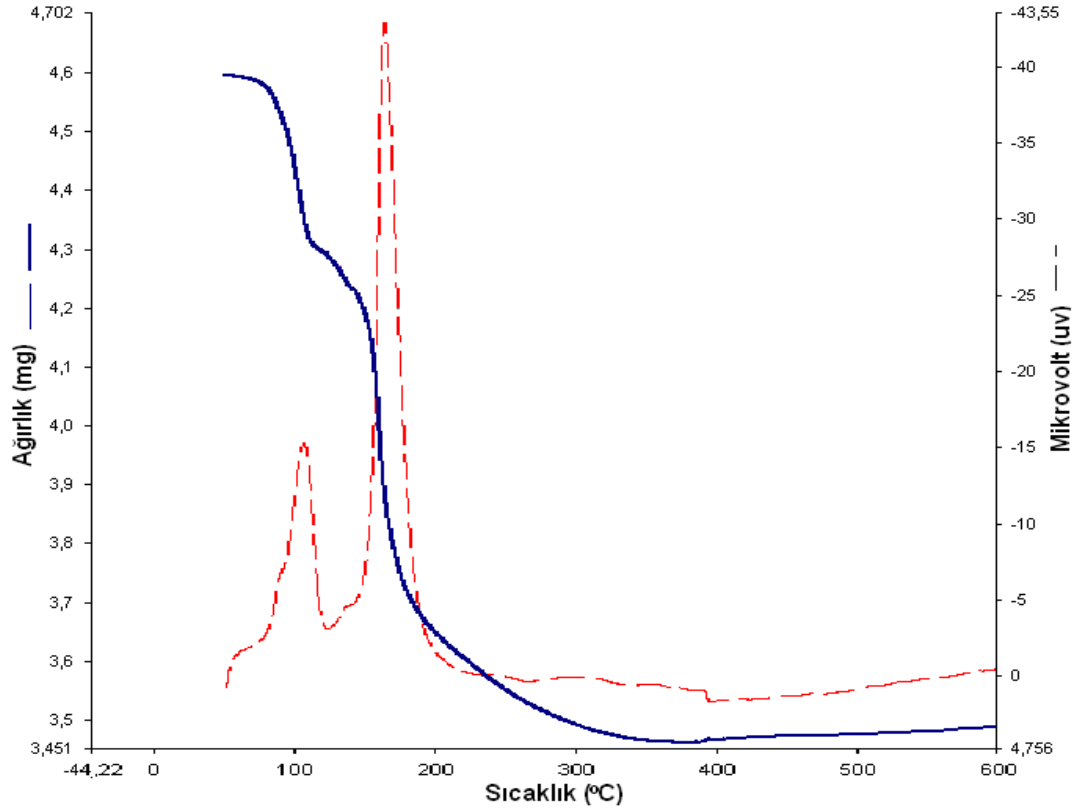
Öğütme Süresi	Bilya-Toz Oranı
15	7:1
30	7:1
60	7:1
120	7:1

7. SONUÇLAR ve İRDELEMELER

Bu bölümde nano-borik asit yapılarının alev sentezi ve mekanik öğütme ile üretimi deneysel çalışmaları sonucu elde edilen veriler irdelenmiştir. Alev sentezi ile nano-borik asit üretiminde etkili olan deney süresi, gaz debileri ve alevden uzaklık gibi parametrelerin değişimi partikül yapısı, morfolojisi ve boyut üzerinde yarattıkları değişimler incelenmiştir. Mekanik öğütme ile partikül üretiminde ise öğütme süresinin partikül morfolojisi, boyut ve boyut dağılımı üzerinde etkileri incelenmiştir. Ayrıca alev sentezinde başlangıç malzemesi besleme şekli olarak sprej tekniği kullanılarak ortaya çıkan değişimler incelenmiştir. Sprej tekniğinde saf ve 1 M konsantrasyona sahip organik bor çözeltileri kullanılarak konsantrasyon değişiminin yapı ve morfoloji üzerindeki etkisi incelenmiştir.

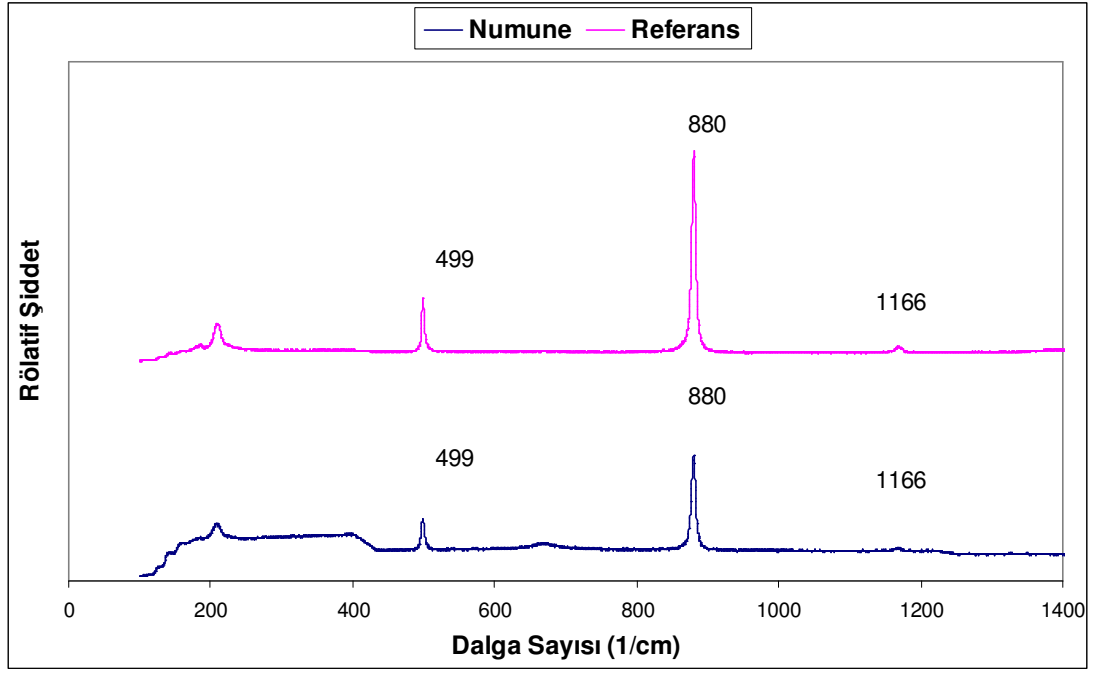
7.1 Borik Asitin Sıcaklık Davranışı

Başlangıç malzemesi olarak borik asit kullanılarak nano-borik asit elde edilmesine yönelik çeşitli denemeler yapılmıştır. Bu deneylerde borik asit grafit pota içerisinde yüksek frekans indüksiyon fırınında ısıtılarak bozunması amaçlanmıştır. Yüksek sıcaklıkta borik asitin yapısal bozunmaya uğrama eğilimi göstermesinden dolayı sıcaklığa bağlı olarak bu bozunmanın tam olarak anlaşılması gerekmektedir. Şekil 7.1’ de borik asite ait TG-DTA (Termal gravimetri-diferansiyel termal analiz) sonucu verilmiştir. Buradan görüldüğü üzere borik asit sıcaklık etkisiyle iki farklı bölgede bozunarak sırasıyla metaborik asit (HBO_2), tetraborik asit ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve son olarak bor oksite (B_2O_3) dönüşmektedir.



Şekil 7.1 : Borik asit TG-DTA analizi

Görüldüğü üzere borik asit 108 °C sıcaklıkta bozunmaya başlayarak metaborik asite (HBO_2) dönüşmektedir. Numune 163 °C sıcaklığa ulaştığında tekrar bozunma başlamakta ve numune tetraborik asite ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) dönüşmektedir. Yapıda gerçekleşen kütle kayıpları dikkate alındığında artan sıcaklık ile gerçekleşen dönüşümler esnasında yapıdan sadece su uzaklaşmamakta beraberinde bir miktar da borik asit uçurmaktadır. Borik asit yaklaşık 350 °C sıcaklıkta tamamen tetraborik asite dönüştüğünde, başlangıç ağırlığının % 25'ini kaybetmektedir. Borik asitin dekompozisyonundan ortaya çıkan sis şeklindeki buharın, yapısında buharlaşan borik asit varlığının ispatı amacıyla soğuk bir yüzey üzerinde biriktirilmesiyle elde edilen numunedan alınan Raman verileri Şekil 7.2' de gösterilmiştir.



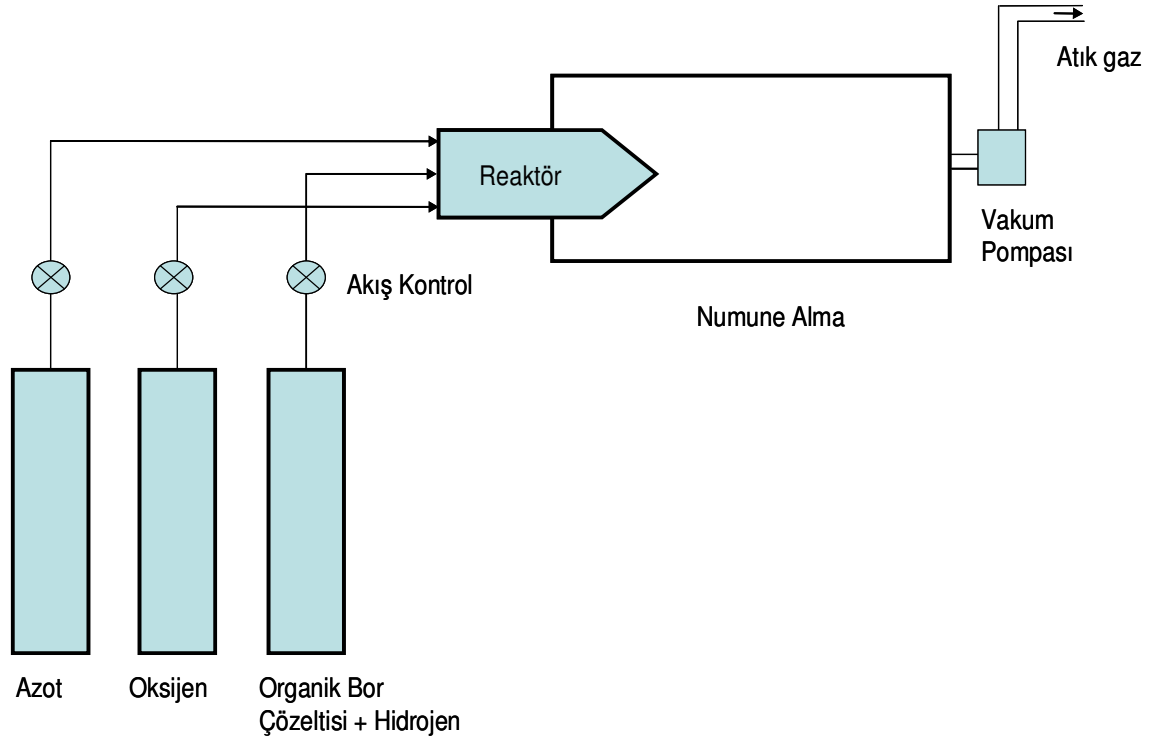
Şekil 7.2 : Borik asit numunesine ait Raman spektrumu.

Bu verilere göre numunenin üzerinde biriktirilen malzemenin borik asit olduğu açıkça görülmektedir.

Bu temel prensip kullanılarak sadece termal dekompozisyon ve soğutma yolu ile borik asit üretilmesi çalışmalarında yapıda bulunan kimyasal bağlı suyun buharlaşarak öncelikle soğuk yüzey üzerinde kondanse olduğu görülmüştür. Ardından deney esnasında borik asit toplanması hedeflenen yüzeyin tamamen ıslandığı ve bu ilerleyen süreçte suyun sıcaklık etkisiyle hızla kurumasıyla yüzeyde kristalize borik asit birikmiştir. Başka bir deyişle termal bozunma sonucu su buharıyla beraber uçan borik asit yine kendi yapısından buharlaşan su buharı içerisinde çözünmektedir. Bu nedenle bu yöntemle nano-borik asit yapıları elde edilememiştir. Elde edilen yapılar makro esaslı borik asit olmaktadır.

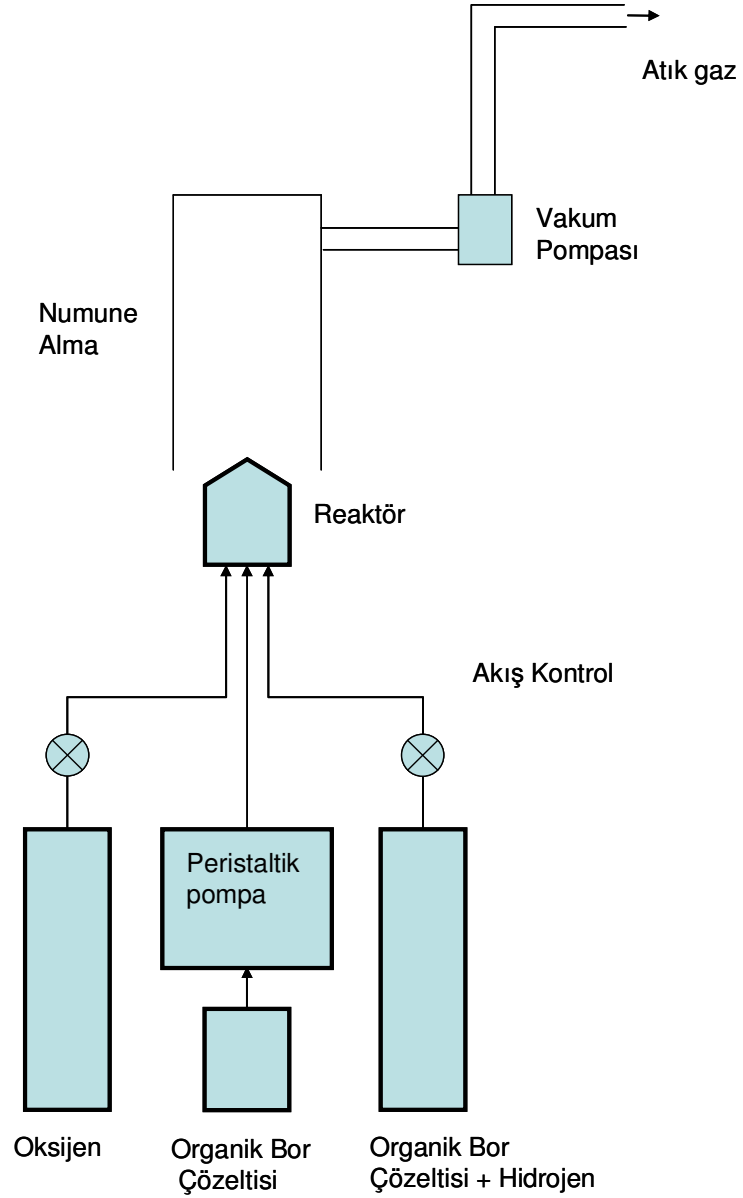
7.2 Alev Senteziyle Nano-borik Asit Üretimi

Alev sentezinde etkili olan aleve uzaklık, azot gazı debisi ve deney süresi parametrelerinin nano-borik asitin yapısı, morfolojisi ve boyutu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneylerin yapımında ve numune toplanmasında kullanılan deney düzeneği şematik olarak Şekil 7.3’ te gösterilmiştir.



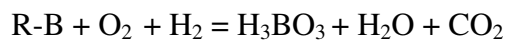
Şekil 7.3 : Alev sentezi deney sistemi şematik gösterimi.

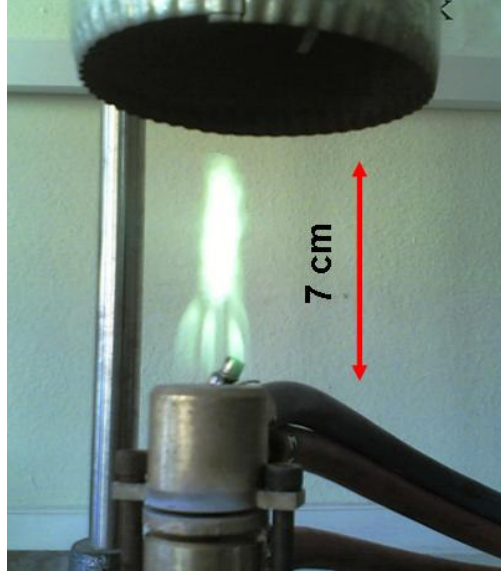
Alev sentezinde ilave olarak başlangıç malzemesinin beslenme şekli değiştirilerek spreyleme tekniği denenmiştir. Bu teknikte pompa yardımıyla nozüle beslenen organik bor çözeltisinin oksijen gazı ile spreyleneceği ve yan alevcikler sayesinde bu spreynin oluştuktan hemen sonra yanmasıyla nanopartikül üretimi şeklinde özetlenebilir (Bknz. Şekil 7.4). Numune alma işlem için kullanılacak cam lameller yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon yapıştırıcı yardımıyla cam şerit üzerine 10 cm aralıklarla yerleştirilerek düşey bir şekilde numune alma odasının içerisine düşey şekilde asılır. Sprey ile malzeme beslemesi tekniğinde konsantrasyonun yapı üzerindeki etkisinin anlaşılması için saf ve 1 M olmak üzere iki seviyeli konsantrasyon değerleri seçilmiştir.



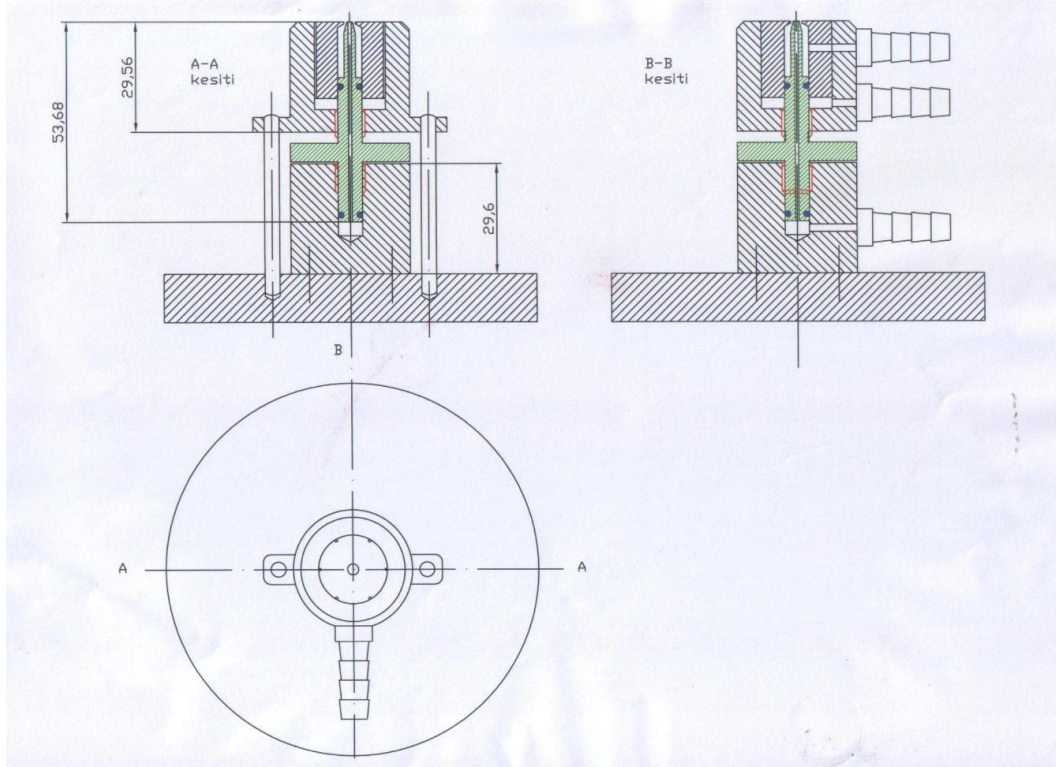
Şekil 7.4 : Alev sprezi senteziyle nano-borik asit üretimi.

Tüp ve hortum bağlantıları güvenlik amacıyla kontrol edildikten sonra 1.1 l/dak debisinde hidrojen gazı kullanılarak yan alevcikler tutuşturulur. Oksijen gazı 12 l/dak değerinde nozüle verilmeye başlanır. Peristaltik pompa çalıştırılarak nozüle organik bor çözeltisi 3 ml/dak besleme hızıyla aktarılır. Nozülün sahip olduğu geometri sayesinde 0.9 mm dış çapa, 0.6 mm iç çapa sahip ince kapilere beslenen çözelti yüksek debideki oksijen ile spreylenerek yakılır (Bknz. Şekil 7.5 ve 7.6). Nozülde meydana gelen alev nozülün bir miktar ısınmasına neden olurken bu değer hortum ve bağlantılara zarar verebilecek sıcaklık değerlerine ulaşmamaktadır. Nozülde meydana gelen yanma reaksiyonu şu şekildedir;





Şekil 7.5 : Nozülde oluşan alev.

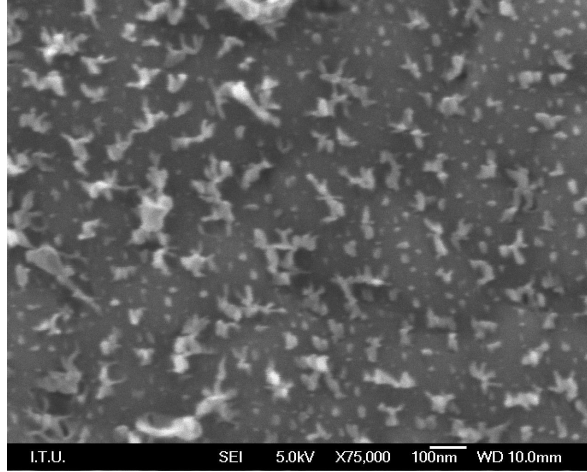


Şekil 7.6 : Nozüle ait teknik resim.

Sprey halinde mikro boyutta zerrecikler haline dönüşen çözelti yan alevcikler sayesinde tutuşarak yanmakta ve akabinde yanma bölgesinden yüksek hızla uzaklaşmaktadır. Alevin özünde meydana gelen yanmadan itibaren hızlı soğumayla beraber partiküller alev haznesinden ileride çekirdeklenmeye başlamakta ve yanma gazları ve havalandırma fanının haricen çektiği havayla beraber ilerlemektedir.

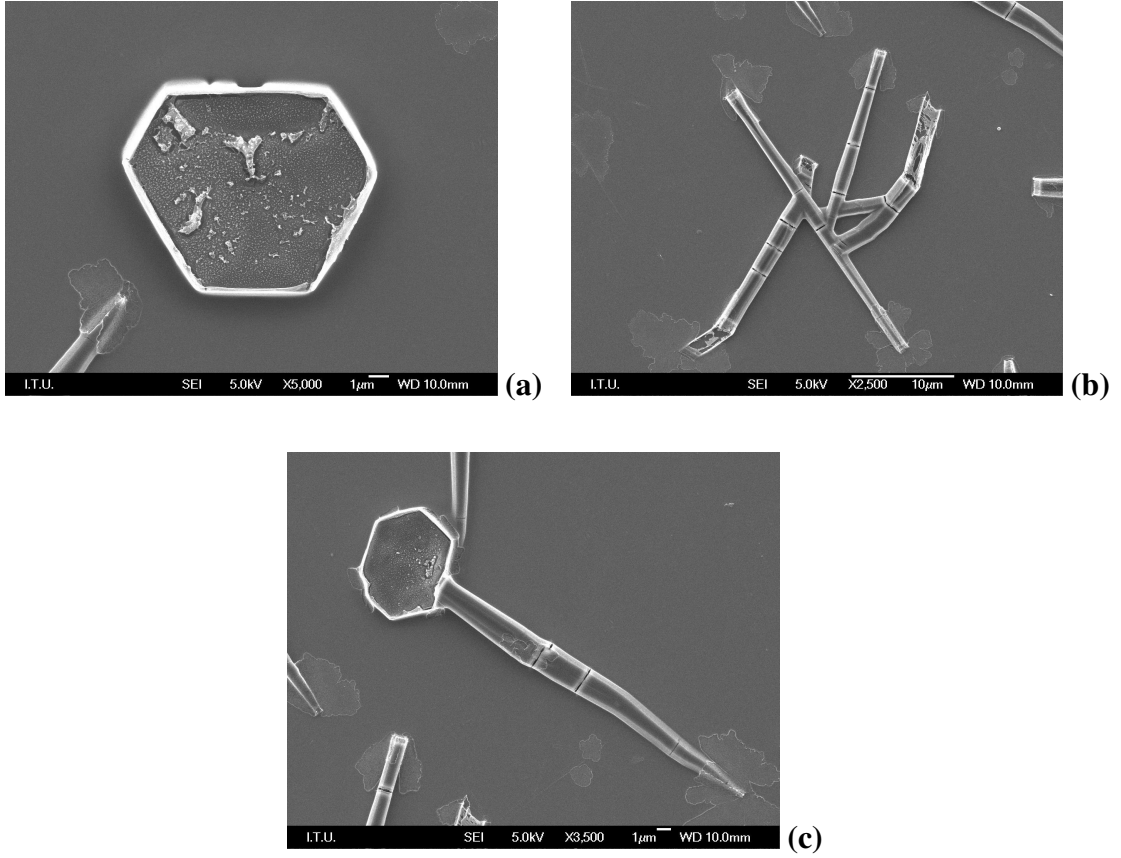
7.2.1 Borik asit yapılarının büyüme mekanizması

Alev senteziyle yapılan deneyler sonucunda borik asit yapılarının büyüme mekanizmaları incelenmiştir. Yapılan incelemelerde ilk olarak yüzeyde borik asit nanopartiküllerinin çekirdeklenmesiyle büyümenin başladığı görülmüştür. Şekil 7.7’ de bu borik asit nanopartiküllerine ait SEM fotoğrafı görülmektedir.



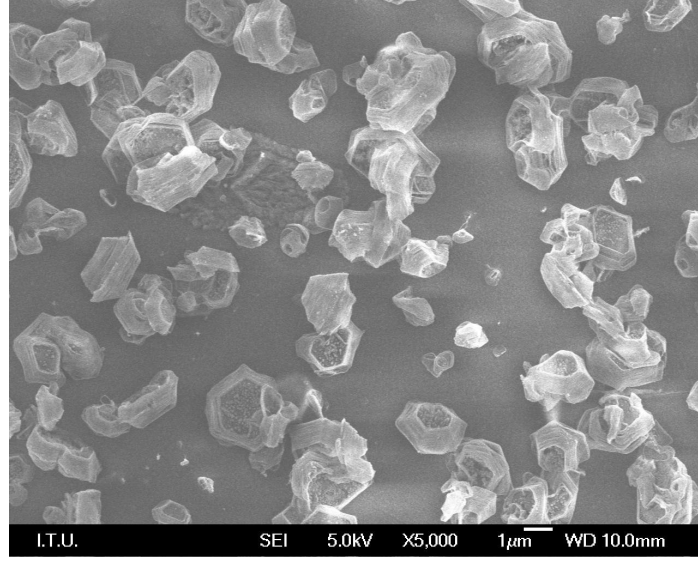
Şekil 7.7 : Alev senteziyle organik bor bileşiğinden üretilen borik asit nanopartiküllerinin SEM görüntüsü.

Oluşan bu ilk partiküllerin ortalama çapı 10 nm civarındadır. Daha sonra bu partiküllerin yüzeyde hegzagonal ve bambu şeklinde yapıların temelini oluşturmasıyla büyüme devam etmektedir. Hegzagonal yapılarının içi boştur ve bal peteğine benzer bir yapıda büyümekte ve sadece duvarlardan oluşmaktadır. çapı yaklaşık 5 μm , duvar kalınlığı 25 nm civarında olup yükseklikleri net olarak tespit edilememektedir. Bambu şeklindeki yapıların uzunluğu 25 μm , yarı çapı 500 nm ve duvar kalınlıkları 10 nm civarındadır. Ayrıca hegzagonal ve bambu yapılarından oluşan larva (tadpole) şeklinde oluşumlar gözlenmiştir. Hegzagonal, bambu ve larva şeklindeki borik asit yapılarına ait görüntüler Şekil 7.8’ de görülmektedir.

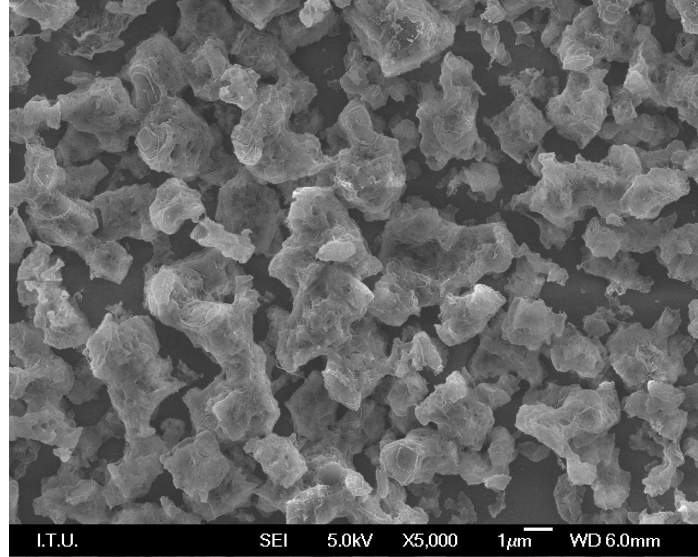


Şekil 7.8 : Nano-borik asit yapıların büyüme mekanizmasında oluşan yapıların SEM görüntüleri (a) hegzagonal, (b) bambu, (c) larva.

İlerleyen safhalarda, birincil çekirdeklenmelerin olduğu bölgelere yeni borik asit buharlarının transferiyle beraber hegzagonal yapılar katmanlar halinde duvarlarını yükselterek büyürken gittikçe daralan bir yapı sergilediklerinden dolayı çanak şeklinde büyüme eğilimi göstermektedir (Bknz. Şekil 7.9-a). Borik asit transferinin devam etmesiyle oluşan çanak yapılar kapanmaya başlamaktadır. Büyümenin son kademesinde bu kapalı çanak yapıları birbirleriyle birleşmektedir (Bknz. Şekil 7.9-b).



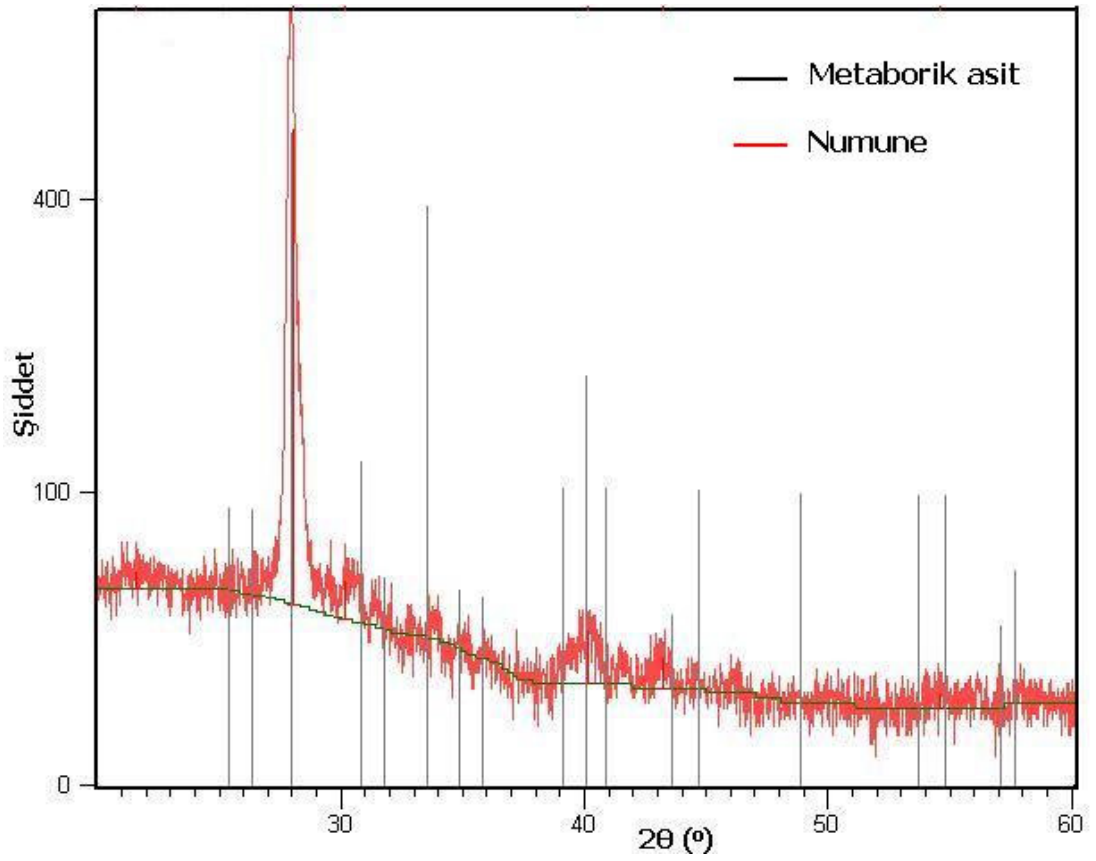
(a)



(b)

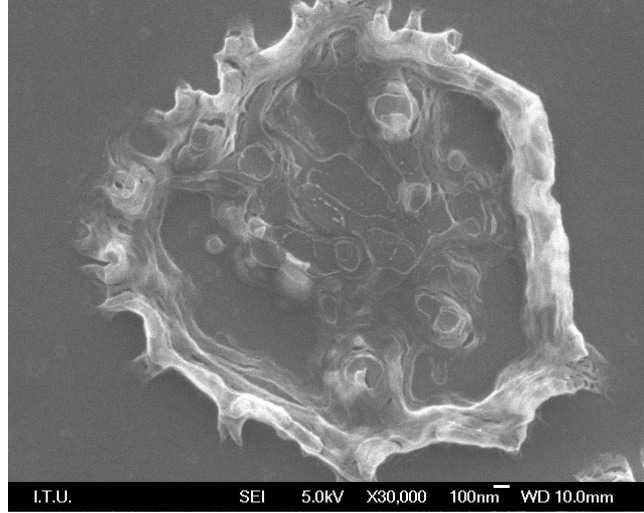
Şekil 7.9 : Borik asit çanak yapılarına ait SEM görüntüleri (a) ağzı açık çanak, (b) kapanmış ve birleşmiş çanak.

Yüksek çözünürlükte alınan SEM fotoğraflarından bu yapıların katmanlı (layered) yapıya sahip borik asit modifikasyonunda oldukları anlaşılabilmektedir. Borik asitin yedi modifikasyonu bulunmakta olup, bunlardan sadece iki tanesi; ortoborik asit ve metaborik asit katmanlı yapıya sahiptir. İyi yağlayıcılık özelliği göstermesi için katmanlı yapıya sahip olması gerekmekte olduğundan bu yapılar, yağlayıcı olarak kullanılması planlanan nano-borik asit tozlarının beklentileri karşılaması açısından büyük önem taşımaktadır. Yapılan XRD karakterizasyonlarında da oluşan bu yapıların metaborik asit oldukları tespit edilmiştir (Bknz. Şekil 7.10).



Şekil 7.10 : Alev senteziyle üretilen borik asit yapılarına ait XRD pikleri ve meta borik asite ait standart pikler.

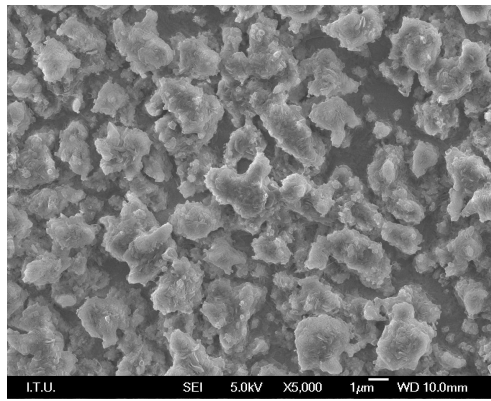
Deneyler esnasında yapılan gözlemlerde yanma sonucu ortaya çıkan su buharının yapılar üzerinde olumsuz etkisi olduğu gözlenmiştir. Borik asit suda çözünebilen bir malzeme olması itibariyle bu durum önem teşkil etmektedir. Bazı deneylerde yanma gerçekleşikten ve borik asit partikülleri ile yanma gazları bir arada sis şeklinde ilerlerken hedef üzerinde su buharı yoğunlaşmakta ve bu su filmi nedeni ile oluşan borik asit tozlarının yapıları bozmaktadır. Dolayısıyla bu kademedен sonra elde edilen borik asit nanoyapıda olmayıp içinde çözündüğü suyun buharlaşmasıyla kristalize şekilde oluşmaktadır. Oluşan su v su buharının kontrolünün partikül yapıları üzerinde çok güçlü bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Bu sebeple su buharının sistemden uzaklaştırılması ve sistemde kalan su filminin kontrolü çok büyük önem arz etmektedir. Şekil 7.11’ de su yoğunlaşması sonucu bozunmuş borik asite ait görüntü görülmektedir.



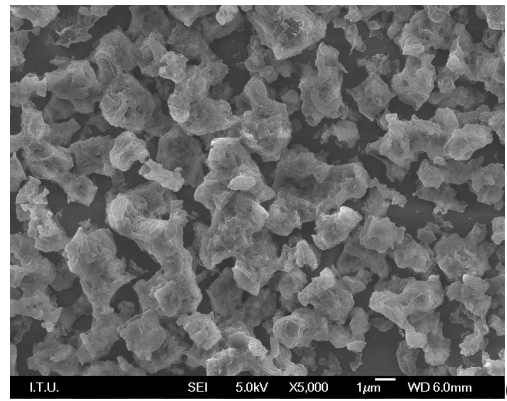
Şekil 7.11 : Hedef üzerinde kontrolsüz su yoğunlaşması sonucu şekli değişmiş borik asitin SEM görüntüsü.

7.2.2 Aleve uzaklığın partikül boyut ve morfolojisine etkisi

Bu bölümde yakma sistemindeki nozülde oluşan alevden uzaklaşarak belirli mesafelerde oluşan yapıların mesafeye göre değişimi incelenmiştir. Alevin oluştuğu bölgeden sonra değişik mesafelerden alınan numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 7.12’ de görülmektedir.

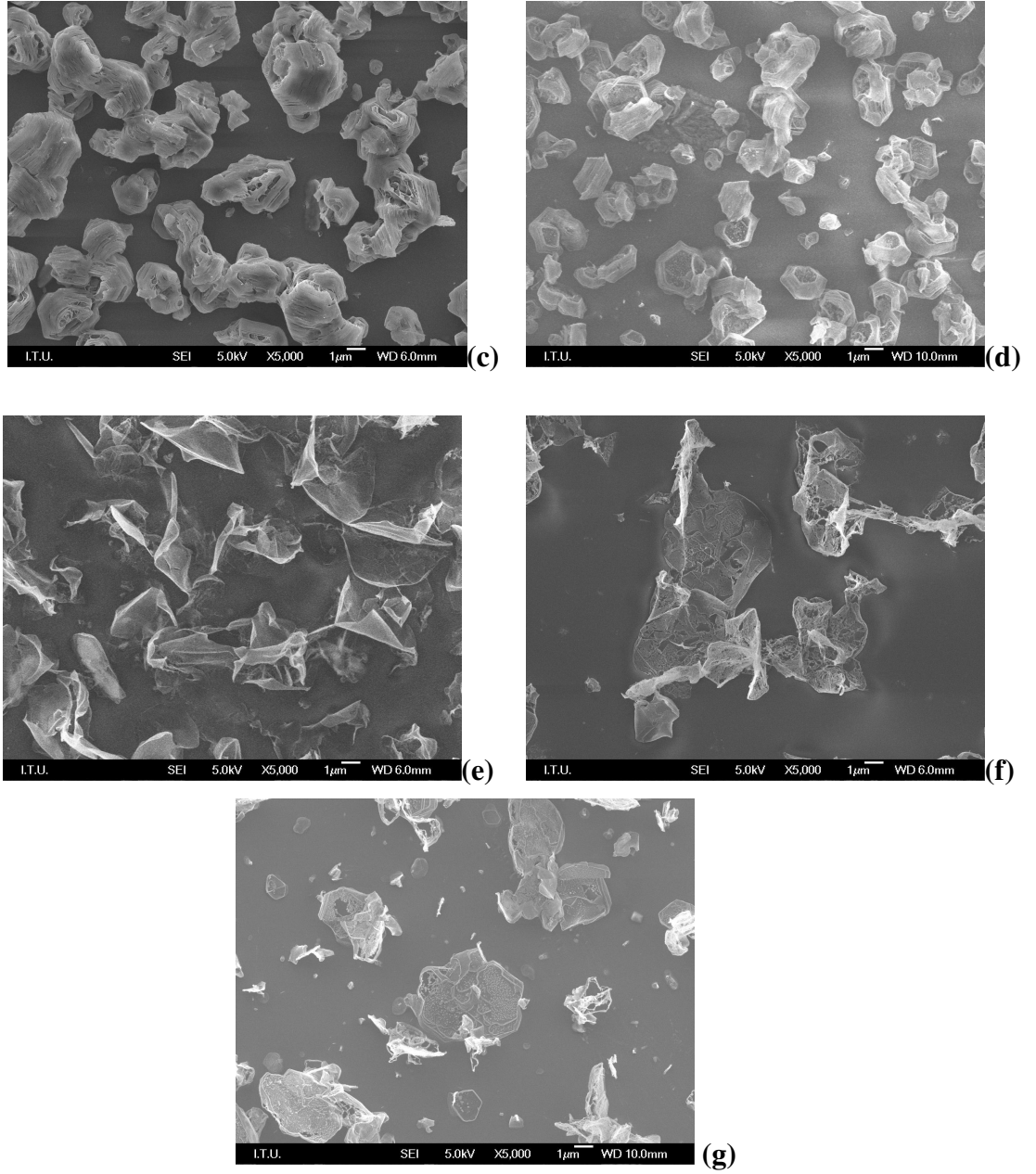


(a)



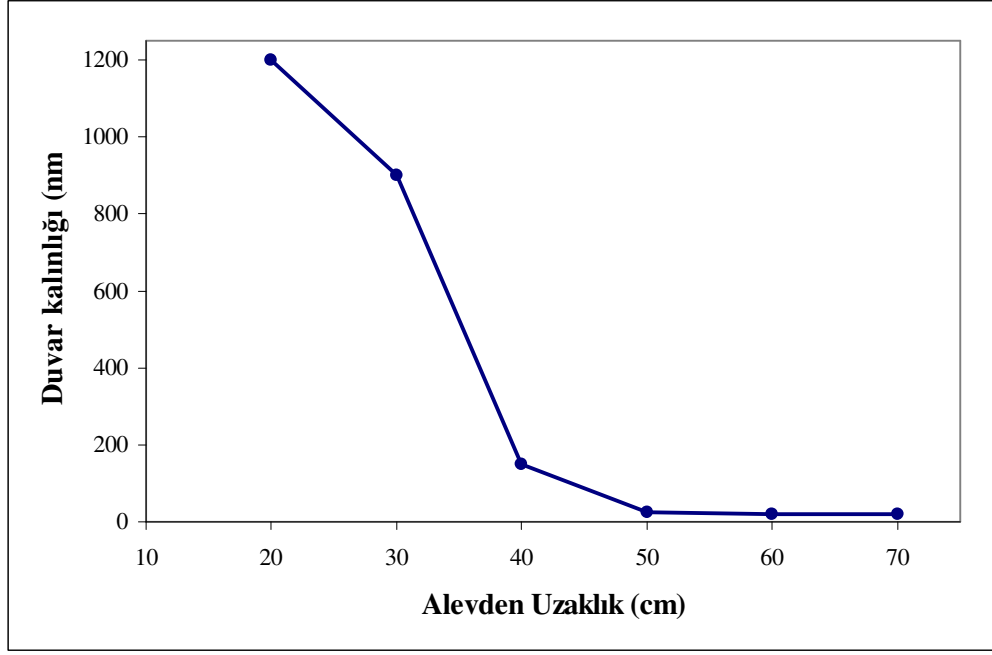
(b)

Şekil 7.12 : Alevden uzaklığa bağlı olarak elde edilen borik asitlere ait SEM görüntüleri (a) 20 cm, (b) 30 cm, (c) 30 cm, (d) 40 cm, (e) 50 cm, (f) 60 cm, (g) 70 cm.



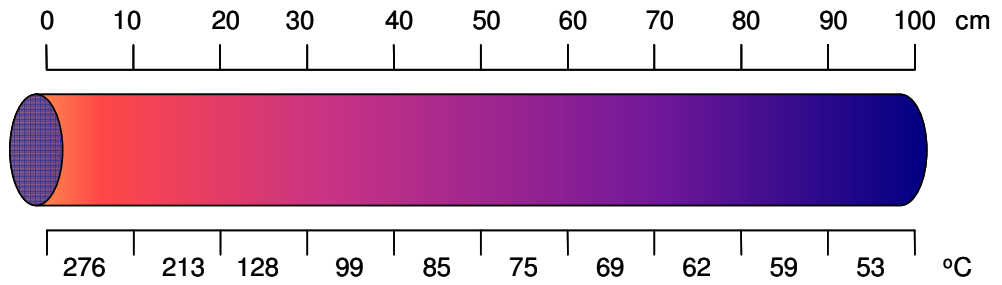
Şekil 7.13 : Alevden uzaklığa bağlı olarak elde edilen borik asitlere ait SEM görüntüleri **(a)** 20 cm, **(b)** 30 cm, **(c)** 30 cm, **(d)** 40 cm, **(e)** 50 cm, **(f)** 60 cm, **(g)** 70 cm (devam).

Görüldüğü üzere aleve yakın mesafeden alınan numunelerde borik asit tamamen yoğun bir bütün yapı oluşturmaktadır. Alevden uzaklaştıkça bu yapılar parçalı hale gelmektedir. 50 cm ve daha fazla uzaklıktan alınan numunelerde borik asit yapıları öncekilerden farklılık göstermekte ve bu mesafeden sonra nanoyapılara rastlanmaktadır (Bknz. Şekil 7.13).



Şekil 7.14 : Borik asit yapılarının alevden uzaklığa bağlı olarak gösterdikleri duvar kalınlıkları.

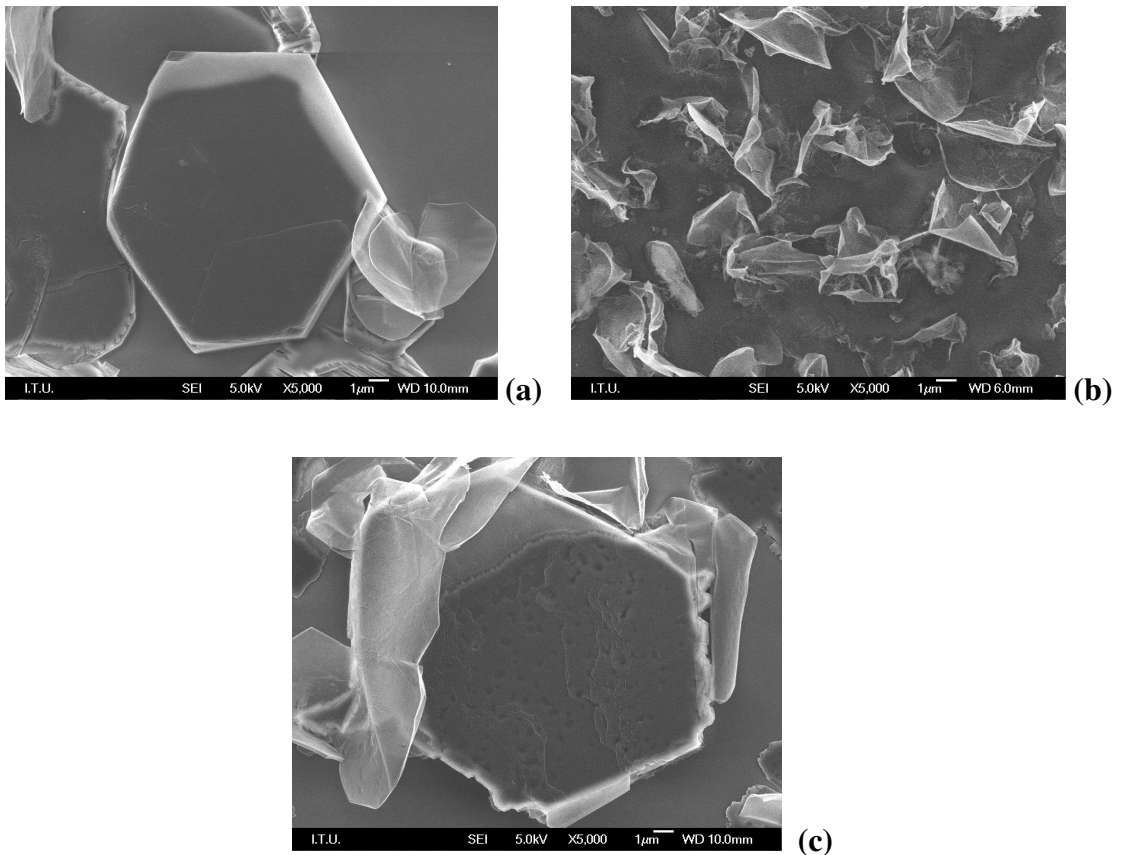
Organik bor bileşiğinin hidrojen ile birlikte saf oksijenle yakılmasıyla ortaya çıkan alevin merkezindeki sıcaklık çok yüksek olmaktadır ($T > 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Buradan sonra azot tarafından hızla soğutulan (quenching) yanma gazları sistem içerisinde ilerlerken soğumaya devam eder. Aleve yakın bölgeler sürekli olarak ısıya maruz kaldıklarından bu bölgelerdeki partiküllerin sinterlenmeye benzer bir formda oldukları görülmektedir. Cam boru içerisinde azot ve yanma gazları karışımı yoluna devam ederken cam boru üzerinden kızılötesi termometreyle sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Alevin olduğu bölgeden itibaren oluşan sıcaklık ölçeği Şekil 7.14’ te verilmiştir.



Şekil 7.15 : Alev senteziyle üretim esnasında cam boru üzerinden ölçülen sıcaklığın mesafeye göre değişimi.

7.2.3 Azot debisinin yapı üzerindeki etkileri

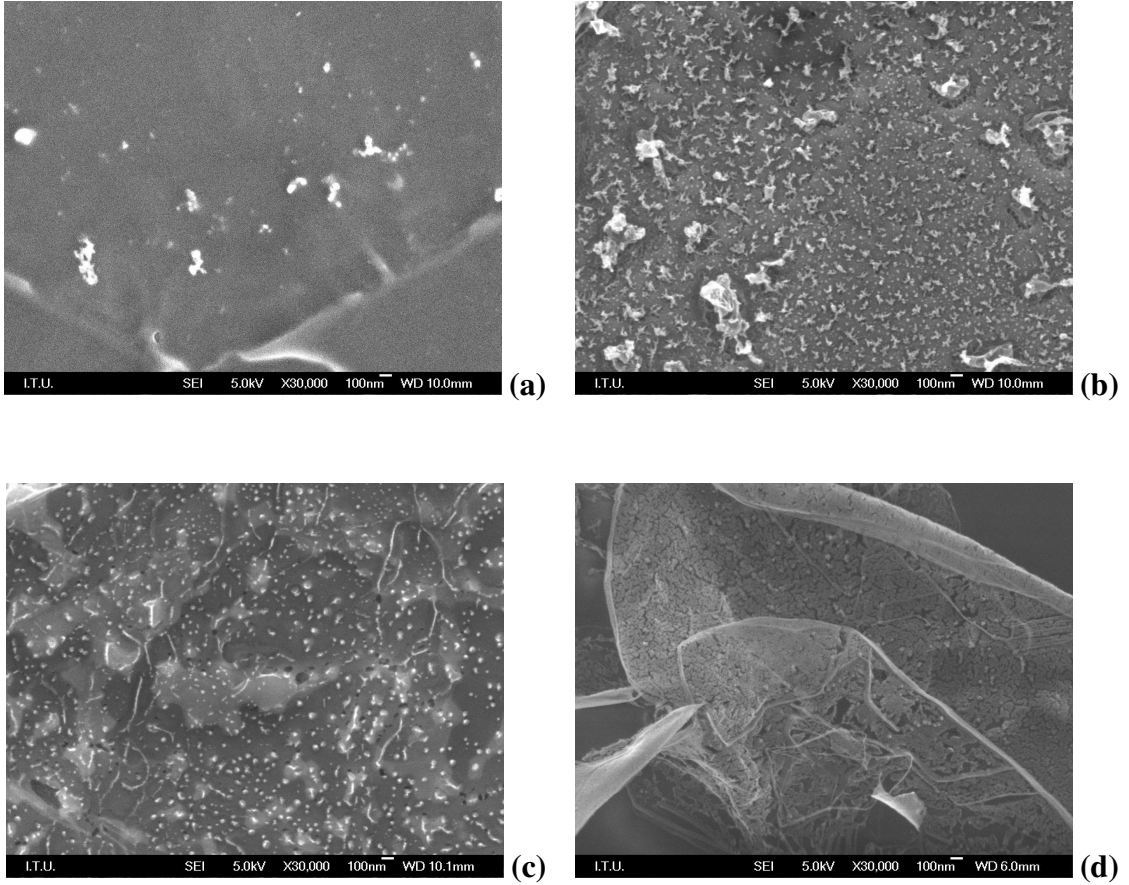
10–20–30 l/dak seçilen azot gazı debileriyle yapılan deneylerde elde edilen yapıların gösterdiği değişimler incelenmiştir (Bknz. Şekil 7.15). Karakterizasyon sonucunda 10 l/dak azot debisi kullanılarak yapılan deneylerde yapılarda makro boyutlu büyüme gözlenmiştir. Bu durumun sebebinin yanma sonrasında oluşan gaz-partikül karışımını soğutmak (quenching) amacıyla kullanılan azotun debisinin bu seviyede yetersiz olduğu düşünülmektedir. Bir diğer seviye olan 20 l/dak azot debisi kullanılarak yapılan deneylerin sonucunda kalınlığı çok ince, yaklaşık 20 nm olan yapılar elde edildiği görülmüştür. 30 l/dak azot debisi kullanılan deneylerde ise yapıların bozulmaya başladığı görülmektedir. Deney sisteminde kullanılan cam borunun ve havalandırma sisteminin yüksek debideki akışa uygun olmadığı ve su buharının kondanse olmasına neden olduğu görülmüştür. Bu sebeple, bu deney düzeneği için uygun azot debisi 20 l/dak değeri olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 7.16 : Azot debisinin borik asit yapıları üzerindeki etkisi (a) 10 l/dak, (b) 20 l/dak, (c) 30 l/dak.

7.2.4 Sentezleme süresinin borik asit yapıları üzerindeki etkisi

Alev sentezinde ve diğer birçok nanopartikül üretiminde olduğu gibi süre çok önemli bir parametredir. Değişik deney sürelerinde çalışılarak (1-2.5-5-10 dak) sürenin nano-borik asitin morfoloji ve oluşan tozların yapısı üzerinde yaratacağı değişimler incelenmiştir. Şekil 7.16’ da farklı deney sürelerinde elde edilen numunelerin SEM görüntüsü görülmektedir.

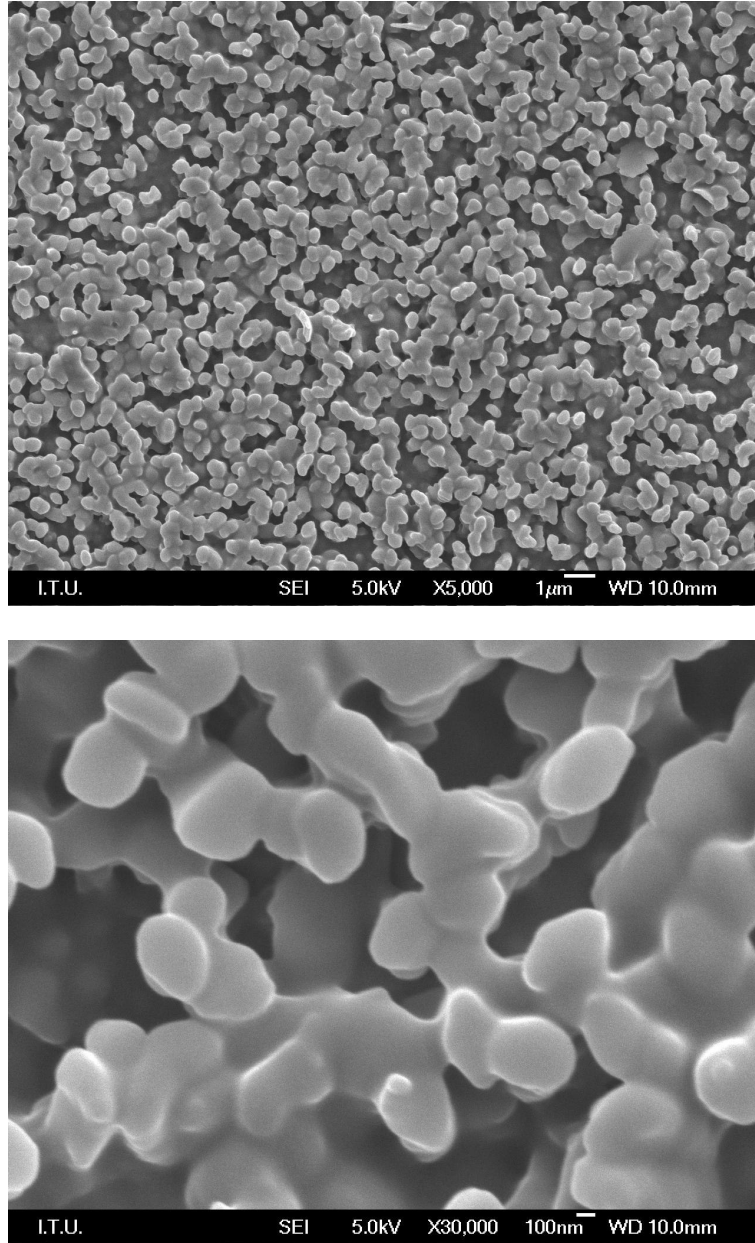


Şekil 7.17 : Artan sentezleme süresi ile elde edilen numunelere ait görüntüler
(a) 1 dak, (b) 2.5 dak, (c) 5 dak, (d) 10 dak.

SEM görüntülerinden görüldüğü üzere sentezleme başladıktan sonra ilk olarak borik asit nanopartikülleri çekirdeklenmektedir. İşlemin devamında nanopartikül oluşumu devam etmekte ve çanak (bowl) yapılarını oluşturmaya başlamaktadır. Akabinde düzlemsel büyüme tamamlanarak 3-boyutlu büyümeyle bu çanak yapıları tamamen oluşarak kapanmaktadırlar.

7.3 Sprey Tekniğiyle Başlangıç Malzemesinin Beslenmesi

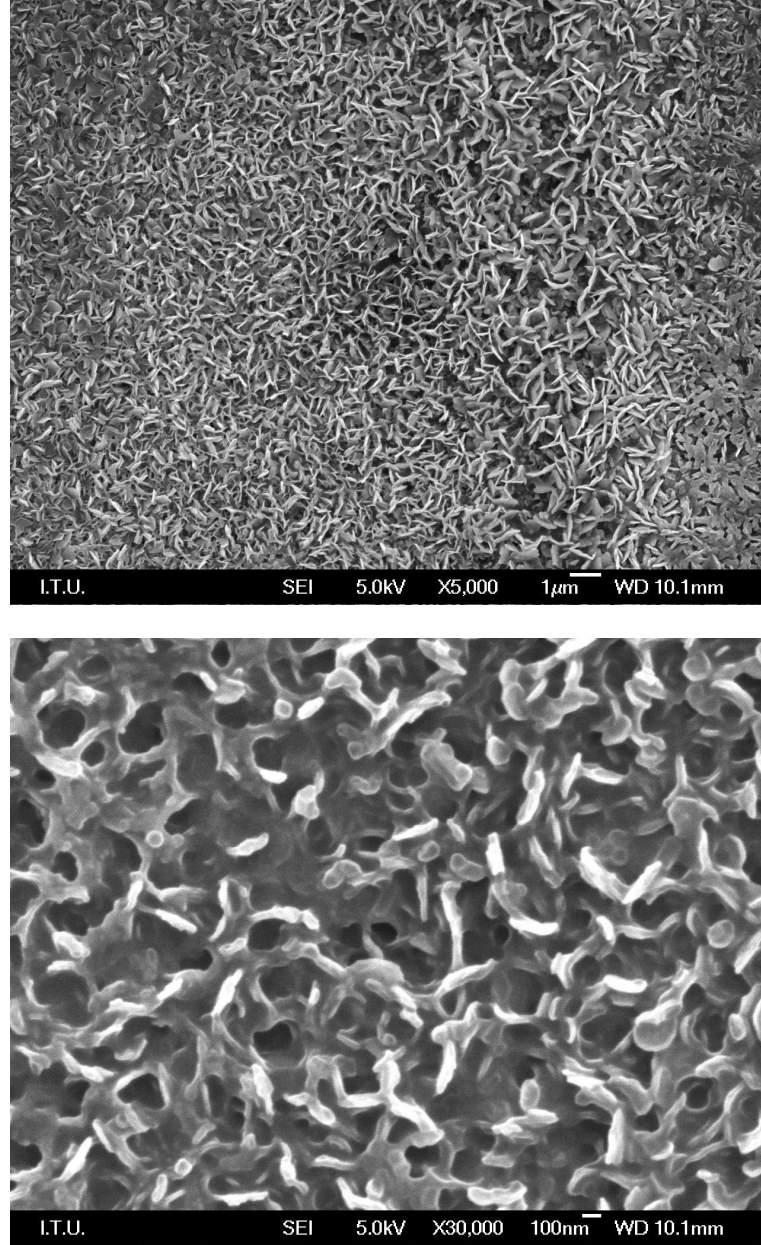
Oksijen ile spreyleneği sağlanan organik bor çözeltisinin hidrojen yan alevcikleri ile tutuşturulmasıyla oluşan yanma sonucu nano-borik asit üretimi incelenmiştir. 1.1 l/dak hidrojen, 15 l/dak oksijen, 3 ml/dak saf organik bor çözeltisi kullanılarak 10 dakika süren deney sonucunda alınan numunelere ait SEM görüntüleri şekil 7.17’ de görölmektedir.



şekil 7.18 : Alev sprej senteziyle üretilmiş partiköllerin farklı büyütme değerlerindeki görüntüleri.

Başlangıç malzemesinin seyreltilerek konsantrasyonunun düřürölmesi partiköl morfoloji ve boyutu üzerinde etkili bir parametredir. Nitekim ultrasonik sprej

pirolizi tekniğinde azalan konsantrasyon ile partikül boyutu küçüldüğü belirtilmektedir [12]. Bu nedenle organik bor çözeltisi etanol ile seyreltilerek deney yapılmıştır. Şekil 7.18’ de 1 M konsantrasyonda organik bor çözeltisi kullanılarak yapılan sentezleme sonucu elde edilen numunelere ait görüntüler verilmiştir.



Şekil 7.19 : 1 M konsantrasyona sahip R-B çözeltisi kullanılarak elde edilen numunelerin farklı büyütme değerlerindeki elektron mikroskobu görüntüleri.

Görüldüğü üzere saf organik bor çözeltisi yerine 1 M konsantrasyona seyreltilmiş çözelti kullanılması durumunda oluşan yapıların hem morfolojisi hem de boyutları değişmektedir. Elde edilen yapılar disk (plate) benzeri bir şekilde oluşmuş ve boyutları daha küçük olmuştur.

7.4 Mekanik Aşındırma ile Borik Asit Nanopartikülleri Üretimi

Yüksek enerjili bilyalı öğütücülerle oda sıcaklığında başlangıç malzemesi olarak borik asit tozu kullanılarak nanopartikül üretimi incelenmiştir. Öğütme işlemi için 7:1 bilya-toz oranı sabit olarak seçilmiştir. 10 g toz ve 70 g bilya tartılarak spex kabına konulur ve öğütme cihazına yerleştirilir (Bknz. Çizelge 7.1). Öğütme işlemlerinde kullanılan kap ve bilyalar paslanmaz çeliktir. Paslanmaz çelik bilya ve kap kullanılarak borik asit tozunun öğütme işlemi sırasında kirlenmesinin en aza indirilmesi amaçlanmıştır. Deneyler 15-30-60-120 dakika seviyelerinde gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 7.1 : Deneylerde kullanılan bilya-toz miktarları.

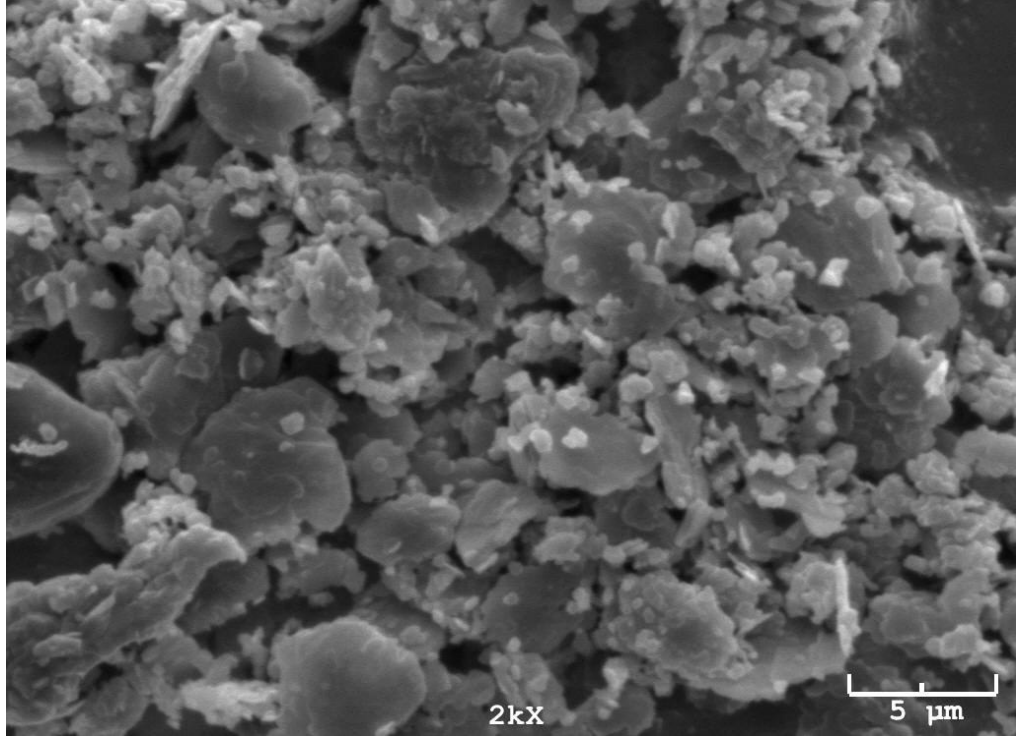
Bilya Ağırlığı (g)	Toz Ağırlığı (g)	Toplam Ağırlık (g)
70	10	80

SEM analizlerinin sağlıklı olması için öğütülen numunelerin uygun bir sıvı içerisinde disperse edilmesi ve bu süspansiyondan şırıngayla SEM altlığı üzerine damlatılarak numune alınması gerekmektedir. Hem borik asiti çözmediği hem de yüksek buhar basıncına sahip olduğu için dispersant olarak benzin kullanılmıştır. Dispersiyonun sağlıklı olabilmesi için manyetik karıştırmanın yanı sıra ve aglomere olmuş partikülleri ayırmak için numuneler 20 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur.

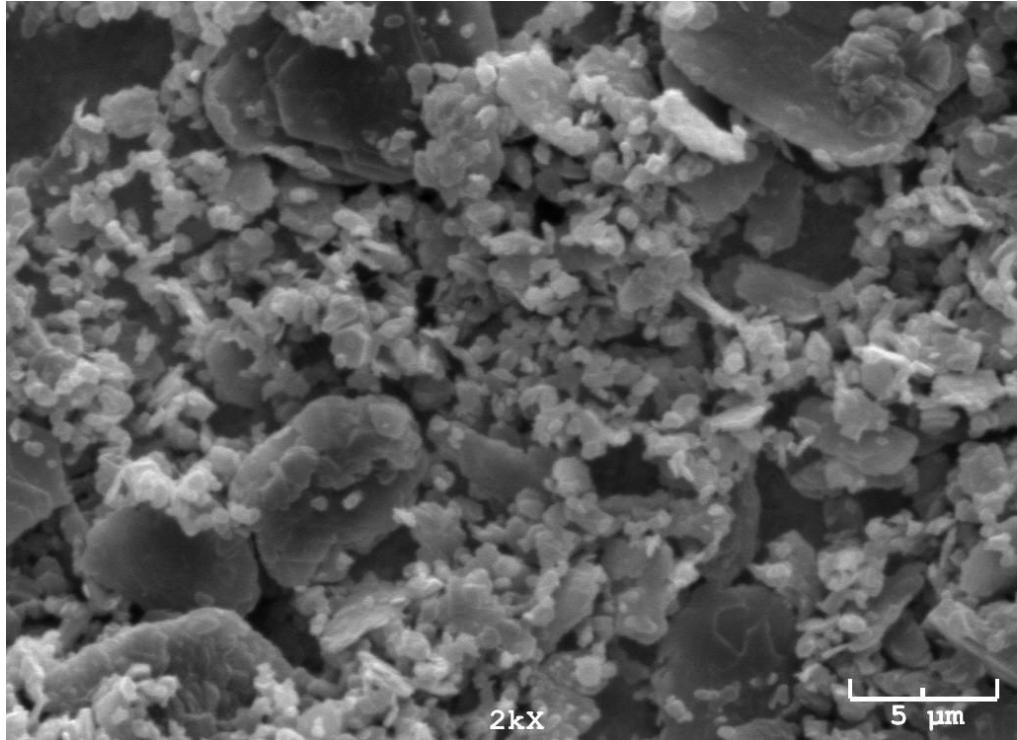
Burada diğer önemli bir nokta ise kuru öğütme sırasında ısınma meydana gelmesidir. Deneyler esnasında yapılan kontrollerde oluşan ısının yarattığı sıcaklık farkı sınırlı kalmaktadır. Öğütme işleminde en önemli parametrelerden olan öğütme süresinin partikül boyut, boyut dağılımı ve morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

7.4.1 Partikül morfolojisi ve boyutunun öğütme süresine bağımlılığı

Yüksek enerjili bilyalı öğütme süresi arttıkça toz-bilya hareketlerinden dolayı partikül boyutunda azalma olmaktadır. Öğütmede kullanılan cihazın saat başına tükettiği elektrik enerjisi 1,15 kW (5 A, 230 V) değerindedir. Şekil 7.19' da deneylerde çalışılan farklı öğütme süresi seviyelerine ait borik asit numunelerinin görüntüleri görülmektedir.

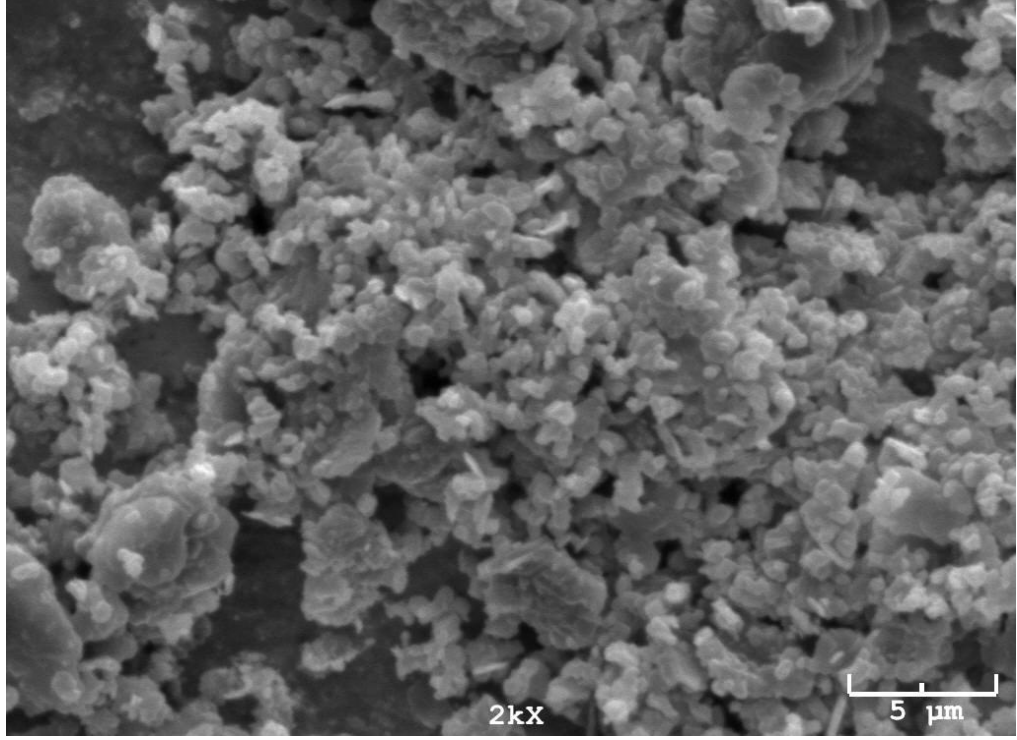


(a)

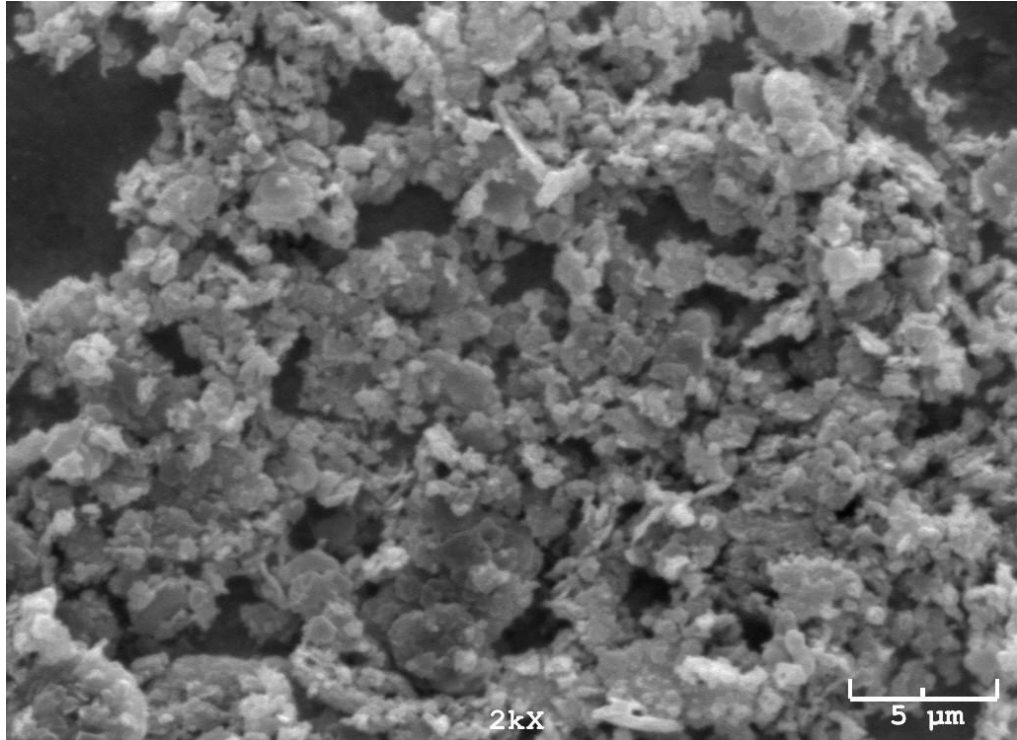


(b)

Şekil 7.20 : Farklı öğütme süresi seviyelerine ait SEM görüntüleri (a) 15 dak, (b) 30 dak, (c) 60 dak, (d) 120 dak.



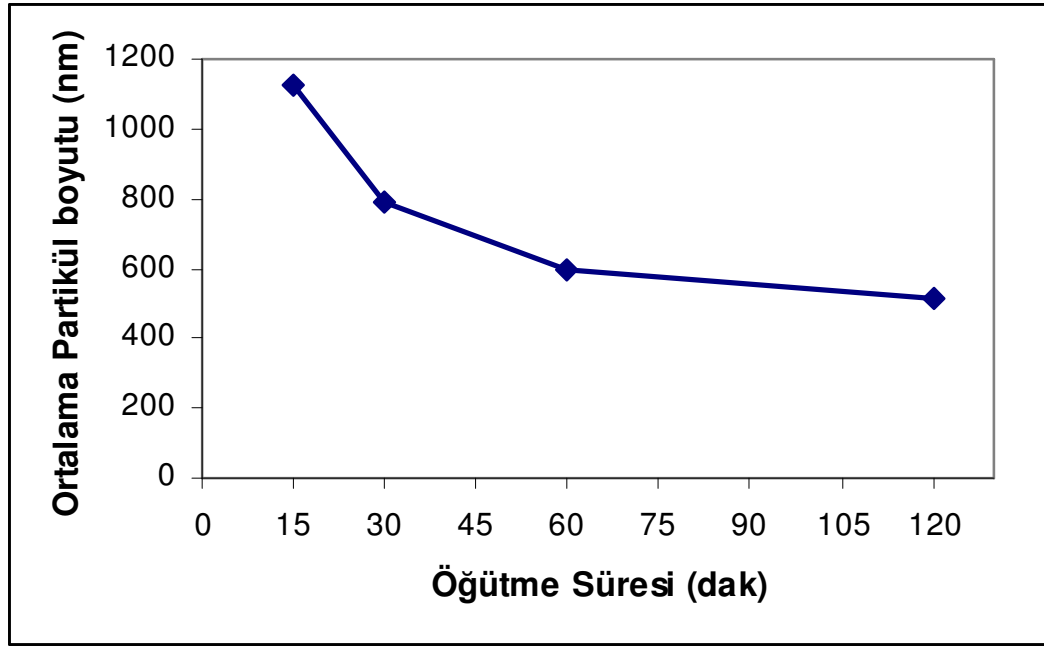
(c)



(d)

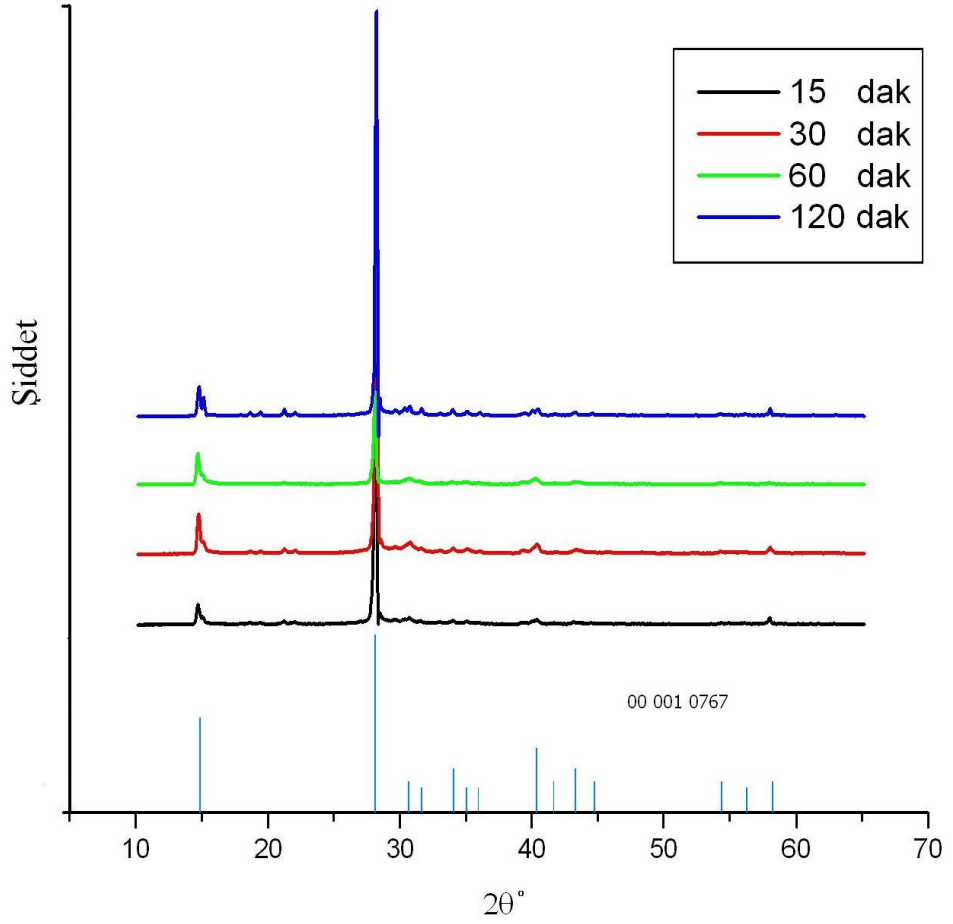
Şekil 7.21 : Farklı öğütme süresi seviyelerine ait SEM görüntüleri (a) 15 dak, (b) 30 dak, (c) 60 dak, (d) 120 dak (devam).

Borik asit tozlarının öğütme süresine bağlı olarak gösterdikleri boyut değişimi Şekil 7.20' de gösterilmektedir.



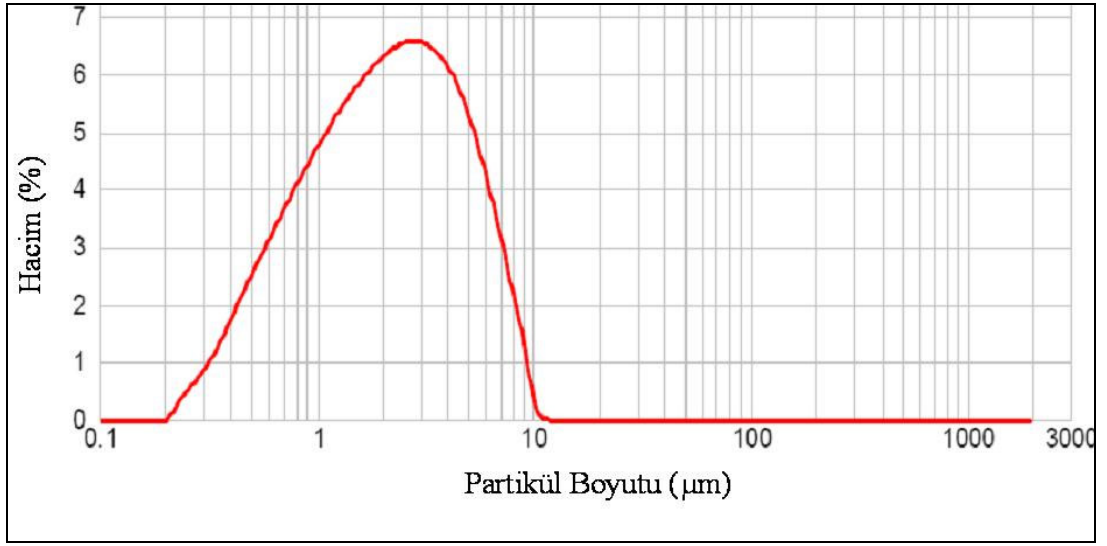
Şekil 7.22 : Ortalama partikül boyutunun öğütme süresine bağlı olarak değişimi.

Öğütme süresi uzadıkça tane boyutu küçülmekle beraber, süre uzadıkça boyutta meydana gelen düşüşün oranı değişkenlik göstermektedir. Görüldüğü üzere 60 dakikalık öğütme süresinin sonunda elde edilen partikül boyutu yaklaşık 600 nm iken bu değer 120 dakikalık öğütme süresinin sonunda sadece 100 nm düşüş göstererek 500 nm civarında olmaktadır. Bunun yanında, taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden de açıkça görüldüğü gibi 15 dak, 30 dak ve 60 dak sürelerinin sonunda çok iri partiküllerin yapıda bulunduğu ve bu sebeple tozların boyut dağılımı çok geniş bir aralıkta olmaktadır. Ancak daha uzun öğütme sürelerinde tüm partiküllerde boyut küçülmesinin homojen olduğu ve partikül boyut dağılımının daha dar bir aralıkta olduğu görülmektedir.



Şekil 7.23 : Öğütülen numunelerin XRD pikleri.

Borik asit tozlarının yüksek enerjili bilyalı öğütme ile nanoboyutlara (<100 nm) indirilemediği görülmüştür. Partiküllerin çapları nanoboyutlara yaklaştıkça X-ışınları difraksiyonunda gösterecekleri davranış farklılık gösterir. Öğütme süresi olarak seçilen seviyelerin tamamında da partikül boyut dağılımı homojen olmadığından ve düşük boyutlu partiküllerin azlığı sebebiyle numunelerden alınan XRD pikleri belirgin bir genişleme göstermemişlerdir (Bknz. Şekil 7.21). Ayrıca paslanmaz çelik bilya ve kap kullanılarak öğütmeden kaynaklı herhangi bir kirliliğin tozları bulaşmadığı görülmektedir.



Şekil 7.24: Yüksek enerjili bilyalı sistemde 60 dak öğütülen numuneye ait boyut dağılımı.

120 dakikalık öğütme ile bile partiküllerin büyük bir kısmı mikron boyutunda kalmaktadırlar. Şekil 7.22’ de gösterilen grafikte, 60 dakikalık öğütme sonunda elde edilen partiküllerin sadece %10 kadarının 600 nm ve altında boyutlarda olduğu görülmüştür. Tüm partiküllerin düşük boyutlara indirilebilmesi için çok uzun süreler gerekebilir. Ancak uzun öğütme sürelerinde ısınma, topaklaşma (aglomerasyon) ve yüksek enerji sarfıyatı ortaya çıkabilecek olası problemlerdir.

8. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Alev senteziyle üretimde nano-borik asit büyümesinin, partikül çekirdeklenmesi ile başlayıp hegzagonal ve bambu şekilli yapıların temelini oluşturması ve akabinde 3-boyutta çanak şeklindeki yapıların oluşup birbirlerine bağlanmasıyla son bulunduğu görülmüştür.

Alev senteziyle nano-borik asit üretiminde, partikül toplama mesafesinin aleve uzaklığı önemli bir etken olup, bu mesafe azaldıkça elde edilen yapılar daha büyük ve yoğun olmaktadır.

Alev senteziyle üretimde, azot debisi 20 l/dak değerinde seçildiğinde optimum sonuç alınırken, 10 l/dak değerinde seçildiğinde hızlı soğuma sağlanamadığından yapılar büyümekte, 30 l/dak seviyesinde ise cam boru içerisinde sıkışma oluşmasıyla su kondanse olmakta ve yapılar bozulmaktadır.

Alev senteziyle elde edilen numunelerin yağlayıcı özellik gösteren metaborik asit modifikasyonunda olduğu XRD analizleri sonucu görülmüştür.

Yüksek enerjili bilyalı öğütme sisteminde borik asit tozunun nanoboyuta indirilebilmesi için 120 dakikadan daha uzun süreler gerektirdiği anlaşılmıştır.

15-30-60-120 dakika boyunca yapılan öğütmeler sonrasında elde edilen partiküllerin boyutlarında düşme meydana geldiği ancak tozların geniş bir boyut aralığında oldukları görülmüştür.

Öğütme sisteminde paslanmaz çelik kap ve bilya kullanıldığında borik asitin yapısına herhangi bir kirliliğin geçmediği görülmüştür.

Başlangıç malzemesinin siteme besleme şeklinin spreylere olarak seçilmesi durumunda daha yüksek miktarlarda üretimin mümkün olabildiği görülmüştür.

Sprey tekniğinde elde edilen yapıların boyut ve şekil özelliklerinin kontrolünün sağlanabilmesi için besleme hızı, sıcaklık, oksijen debisi, hidrojen debisi, R-B çözeltisinin konsantrasyonu parametrelerinin sıkı kontrolüyle mümkün olabilecektir.

Öneriler;

Sprey tekniğiyle yüksek uçuculuk özelliği olmayan organik bor çözeltilerinden hareketle borik asit üretiminde muhtemel bir yöntem olabilir.

Alev sentezinde önemli bir sorun olan su yoğunlaşması sisteme su tutma özelliği yüksek bir malzeme eklenmesiyle giderilebilir.

Alev sentezinde gaz içerisinde taşınan borik asit parçacıkları, yanma gazının gaz yıkama şişesi mekanizmasında olduğu gibi sentetik yağlar içerisinde tutulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Çıracı, S.**, 2007. 21. Yüzyılda Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji, Bilim ve Ütopya, 152, pp. 4-10, Bilkent, Ankara.
- [2] **Erdemir, A.**, 2004. Method to improve lubricity of low-sulfur diesel and gasoline fuels, USPTO Patent number: 6,783,561.
- [3] **Sweeney, A.E. and Seal, S.**, 2008. Nanoscale Science and Engineering Education, American Scientific Publishers, California.
- [4] **Schwartz, M.**, 2006. New materials, processes, and methods technology, Boca Raton, FL : Taylor & Francis.
- [5] **Cameron, N.M.S. and Mitchell, M.E.**, 2007. Nanoscale issues and perspectives for the Nanocentury, pp. 85, Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [6] **Miller, J.C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J.M. and Kundahl, G.**, 2004. The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [7] **Rao, C.N.R., Müller, A., Cheetham, A.K.**, 2005. The Chemistry of Nanomaterials Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [8] **Shelley, T.**, 2006. Nanotechnology New Promises New Dangers, pp. 62, Zed Books Ltd., New York.
- [9] **Busnaina, A.**, 2007. Nanomanufacturing Handbook, pp. 372, CRC Press, Boca Raton,.
- [10] **University of Maryland Division of Research**, <http://www.umresearch.umd.edu/VPRPubs/Nanotechnology%20Medical%20Applications.pdf>, alındığı tarih 12.08.2008.
- [11] **Gamsan, L.D.**, 2006. Nanotechnology Applications and Markets, pp. 4-6, Artech House, Inc.,
- [12] **Ebin, B.** 2007. Demir nano-partiküllerinin ultrasonik sprey piroliz ve hidrojen redüksiyonu yöntemi ile üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **AFFSET**, 2006. Nanomaterials, effects on human health and the environment summary, www.afsset.fr/upload/bibliotheque/940921707411850498970546177988/afsset-summary-nanomaterials.pdf, alındığı tarih 11.12.2008.
- [14] **Wikipedia**, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Triboloji>, alındığı tarih 23.06.2008, alındığı tarih 23.06.2008.
- [15] **Wikimedia**, http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8f/Usure_par_abrasion_02.jpg, alındığı tarih 23.06.2008.

- [16] **Wikimedia**, <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/59/Gearbox.jpg>, alındığı tarih 23.06.2008.
- [17] **Barnett, R.S.**, 1977. Molybdenum disulfide as an additive for lubricating greases, *Lubr. Eng.*, **33**, 308-313.
- [18] **Broman, V.E., DeJovine, J., DeVries, D.L., and Keller, G.H.**, 1978. Testing of Friction Modified Crankcase Oils for Improved Fuel Economy, SAE Reprint No. 780597
- [19] **Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T., and Nishikawa, H.**, 1999. Boron nitride as a lubricant additive, *Wear*, **232**, 199-206.
- [20] **Erdemir, A.**, 1995. Lubrication from Mixture of Boric Acid with Oils and Greases, U.S. Patent No. 5, 431, 830
- [21] **Sutor, P.**, 1991. Solid lubricants: overview and recent developments, *MRS Bull.*, **16**, 24-30.
- [22] **Lancaster, J.K.**, 1984. Solid lubricants, in CRC Handbook of Lubrication: Theory and Practice of Tribology, Vol. II, Theory and Design, Booser, E.R. (Ed.), pp. 269-290, CRC Press, Boca Raton, FL,
- [23] **Lansdown, A.R.**, 1999. Molybdenum Disulphide Lubrication, Tribology Series, 35, Dowson, D. (Ed.), Elsevier, Amsterdam
- [24] **McMurtrey, E.L.**, 1985. Lubrication Handbook for the Space Industry. Part A. Solid Lubricants, NASA TM-86556
- [25] **Sliney, H.E.**, 1982. Solid lubricant materials for high temperatures. A review, *Tribol. Int.*, **15**, 293-302
- [26] **Erdemir, A.**, 2001. Modern Tribology Handbook, Chapter 22: Solid Lubricants and Self-Lubricating Films, CRC Pres LLC
- [27] **Li, Y., Ruoff, R. S. and Chang, R. P. H.**, 2003. Boric Acid Nanotubes, Nanotips, Nanorods, Microtubes, and Microtips, *Chem. Mater.*, **15**, 3276-3285.
- [28] **Erdemir, A.**, 1991. Tribological properties of boric acid and boric-acid-forming surfaces. I. Crystal chemistry and mechanism of self-lubrication of boric acid, *Lubr. Eng.*, **47**, 168-172
- [29] **Argonne National Laboratories News releases**, Nano-boric acid makes motor oil slippery, http://www.anl.gov/Media_Center/News/2007/ES070803.pdf, alındığı tarih 22.09.2008.
- [30] **Erdemir, A.**, 2005. Methods to improve lubricity of fuels and lubricants, USPTO Patent application publication, No: US2005/0009712A1.
- [31] **Willems & van den Wildenberg**, NRM Nanoroadmap Project: Roadmap report on nanoparticles, Kasım 2005, http://www.nanoroadmap.it/roadmaps/NRM_Nanoparticles.pdf, alındığı tarih 25.12.2008.
- [32] **Adachi, M., Tsukui, S. and Okuyama, K.**, 2003, Nanoparticle synthesis ve ionizing source gas in chemical vapor deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L77-L79.

- [33] Nakaso, K., Han, B., Ahn, K.H., Choi, M. and Okuyama, K., 2003. Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by electrospray assisted chemical vapor deposition (ES-CVD) method, *Journal of Aerosol Science*, **34**, Issue 7, 869-881.
- [34] Chen, D. and He, X., 2001. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method, *Material Research Bulletin*, **36**, No. 7, 1369-1377,
- [35] Cosentino, I.C., Muccillo, E.N.S., Mucillo, R. and Vichi, F.M., 2006. Low-temperature sol-gel synthesis of single-phase ZrTiO₄ nanoparticles, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, **37**, No. 1, 31-37
- [36] Tsai, S.C., Song, Y.L., Tsai, C.S., Yang, C.C., Chiu, W.Y. and Lin, H.M., 2004. Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis, *J. of Mater. Science*, **39**, 3647-3657.
- [37] Wang, W.N., Itoh, Y., Lenggoro, I.W. and Okuyama, K., 2004. Nickel and nickel oxide nanoparticles from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis, *Materials Science and Engineering, B*, **111**, 69-76.
- [38] Wang, Z.H., Choi, C. J., Kim, B.K., Kim, J.C. and Zhang, Z.D., 2003. Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, **57**, 3560-3564.
- [39] University of Duisburg-Essen, http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml, alındığı tarih 26.10.2008.
- [40] Wang, Z.H., Choi, C. J., Kim, B.K., Kim, J.C. and Zhang, Z.D., 2003. Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, *J. of All. and Comp.*, **351**, 319-323.
- [41] Rensselaer Polytechnic Institute, <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSE/S/NANO/moraes/Images/fig3.gif>, alındığı tarih 24.10.2008.
- [42] Wang, Z.H., Choi, C. J., Kim, B.K., Kim, J.C. and Zhang, Z.D., 2003. Microstructure and magnetic property of Fe-Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process, *J. of All. and Comp.*, **351**, 319-323.
- [43] Wang, Z.H., Choi, C. J., Kim, B.K., Kim, J.C. and Zhang, Z.D., 2003. Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, **57**, 3560-3564.
- [44] 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.
- [45] Rensselaer Polytechnic Institute, <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/moraes/page2.html>, alındığı tarih 25.10.2008.
- [46] Li, D., Choi, C.J., Yu, J.H., Kim, B.K., and Zhang Z.D., 2004. nanocrystalline α -Fe and ϵ -Fe₃N particles prepared by chemical vapor condensation process, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **283**, 8-15.

- [47] **Choi C.J., Tolochko, O. and Kim, B.K.**, 2002. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation, *Materials Letters*, **56**, 289-294.
- [48] **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, *Materials Research Bulletin*, **39**, 63-70.
- [49] **Lin, H.-M., Tung, C.-Y., Yao, Y.D., Hwu, Y., Tsai, W.-L., Tzeng, S.-J., Lin, C.-K. and Lee, P.-Y.**, 1998. Magnetic and structural properties of nanophase $\text{Ag}_x\text{Fe}_{1-x}$ solid solution particles, *Nanostruct. Mater.* **10**, 457-464.
- [50] **Tschope, D. Schaadt, R. Birringer and Ying, J.Y.**, 1997 Catalytic properties of nanostructured metal oxides synthesized by inert gas condensation, *Nanostruct. Mater.* **9**, 423-432
- [51] **Lee, K.M., Park, S.T. and Lee, D.J.**, 2005. Nanogold synthesis by inert gas condensation for immuno-chemistry probes, *Journal of Alloys and Compounds*, **390**, 297-300
- [52] **Chen, C.Y., Lin, c.K., Tsai, M.H., Tsay, C.Y., Lee, P.Y. and Chen, G.S.**, 2008. Characterization of nanocrystalline manganese oxide powder prepared by inert gas condensation, *Ceramics International*, **34**, 1661-1666.
- [53] **Kemjsko-Tehnološki Fakultet**, http://www.ktf-split.hr/glossary/en_o.php?def=ball%20mill, alındığı tarih 26.10.2008.
- [54] **Nanospinel**, <http://nanospinel.blogspot.com/2007/09/high-energy-ball-milling-for.html>, alındığı tarih 26.10.2008.
- [55] **Akbar, S., Hasanain, S.K., Azmat, N. and Nadeem, M.**, Synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations, <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0408/0408480.pdf>, alındığı tarih 18.11.2008.
- [56] **World Technology Evolution Center**, http://www.wtec.org/loyola/nano/02_04.htm, alındığı tarih 21.11.2008.
- [57] **Kong, P. and Kawczak, A.**, Plasma Synthesis of nanoparticles for nanocomposite energy applications, 8. World Congress Nanocomposites, http://americas.kgin.or.kr/report/download.asp?report=32869&no=1&file=nanocomposite.pdf&path=area/tech_report, alındığı tarih 21.11.2008.
- [58] **Ito, S., Mizuno, T., Yoshikawa, H. and Masuhara, H.**, 2007. Laser ablation of individual gold nanoparticles in solution, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L241-L243.
- [59] **Therrien, J., Dindar, A. and Smith, D.**, 2007. AFM studies of nanoparticle deposition via electrospray ionization, *Microscopy Research and Technique*, **70**, 6, 530-533.

- [60] **Karthikeyan, J., Berndt, C.C., Tikkanen, J., Reddy, S. and Herman, H.,** 1997. Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits, *Materials Science & Engineering. A, Structural materials : properties, microstructure and processing*, **238**, 2, 275-286.
- [61] **Erdemir, A.,** 1993. Improved lubrication from mixture of boric acid with oils and greases, World Intellectual Property Organization, Patent No: WO93/25642.
- [62] **Erdemir, A.,** 2000. Lubrication with boric acid additives, US Patent Office, Patent No: 6025306.
- [63] **Strobel, R., Stark, W.J., Madler, L., Pratsinis, S.E. and Baiker, A.,** 2002. Flame-made platinum/alumina: structural properties and catalytic behaviour in enantioselective hydrogenation, *Journal of Catalysis* **213**, 296-304.
- [64] **Kleinwechter, H., Janzen, C., Knipping, J., Wiggers and H., Roth, P.,** 2002. Formation and properties of ZnO nano-particles from gas phase synthesis process, *Journal of Materials Science*, **37**, 4349-4360.
- [65] **Madler, L., Kammler, H.K., Mueller, R. and Pratsinis, S.E.,** 2002. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *Aerosol Science*, **33**, 369-389.
- [66] **Lindackers, D., Janzen, C., Rellinghaus, B., Wassermann, E.F. and Roth, P.,** 1998. Synthesis of Al_2O_3 and SnO_2 particles by oxidation of metalorganic precursors in premixed $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ low pressure flames, *Nanostructured Materials*, **10**, No. 8, 1247-1270.



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mehmet İkbāl Işıık

Doğum Yeri ve Tarihi: Midyat – 25.02.1985

Adres: İTÜ Maslak Kampüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
34469 Şişli/İstanbul

Lisans Üniversitesi: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği – İ.T.Ü.

Yayın Listesi:

- Isık M. and Timur, S., 2009: An investigation on growth mechanism of nano-boric structures. *The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) Annual Meeting and Exhibition* , February 15-19, 2009 San Francisco, California, US.
- Servet Timur, Mehmet İkbāl IŞIK, Nano-borik asit yapılarının büyüme mekanizması üzerine inceleme, *İTÜ Nanoteknoloji Çalıştayı*, 12-13 Şubat 2009, İstanbul, Türkiye.