İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR NANO-PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Burçak EBİN

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

ŞUBAT 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR NANO-PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Burçak EBİN
(521061004)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Ocak 2008

Tez Danışmanı :	**Doç.Dr. Sebahattin GÜRMEN**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN (İ.T.Ü.)**
	Doç. Dr. Gökhan ORHAN (İ.Ü.)

ŞUBAT 2008

ÖNSÖZ

Üzerinde çalıştığım her konuyu önemli veya önemsiz diye ayırmadan elimden gelenin en iyisini yapmaya çalıştım. Çalışmalarım sırasında karşılaştığım zorluklar beni yıldırmak yerine kendimi daha çok geliştirmeme ve yaptığım işe dört elle sarılmama sebep oldu.

İşte bu anlayışın ürünü olan tez çalışmam ve yüksek lisans eğitimim boyunca benden hiçbir desteği ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam Doç. Dr. Sebahattin GÜRMEN'e teşekkürlerimi sunuyorum. Karakterizasyon çalışmalarımda bana her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN ve Doç. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkür ederim. Mühendislik eğitimim boyunca bizlerle bilgilerini paylaşan İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Bölümü hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen Dr. Nuri SOLAK'a, SEM analizlerimde bana yardımcı olan Sayın Hüseyin SEZER'e ve tezimin hazırlanması sırasında bana yardımda bulunan değerli arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, 105M063 numaralı TÜBİTAK araştırma projesinin desteğiyle kurulan deney düzeneğiyle gerçekleştirilmiş olup, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubuna sağladıkları destekten dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ekonomik destek sağlayan TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığına minnetimi sunarım.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve beni her konuda destekleyen babam Ünsal EBİN'e, annem E. Alev EBİN'e ve ağabeyim T. Burak EBİN'e sonsuz sevgilerimi sunarım.

En sıkıntılı günlerimde yanımda olan ve mutluluklarımı paylaştığım tüm arkadaşlarıma başarılar dilerim.

Şubat, 2008 **Burçak EBİN**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
SEMBOL LİSTESİ **xi**
ÖZET **xii**
SUMMARY **xiii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. TEORİK İNCELEME **4**
2.1. Nano-Teknoloji Tanımı ve Tarihçesi 4
2.2. Nano-Teknoloji Yatırımları 7
2.3. Nano-Partiküller 10
2.3.1. Nano-partiküllerin yüzey özellikleri ve yapısı 11
2.4. Manyetik Nano-Partiküller 13
2.4.1. Manyetizasyon davranışı 15
2.4.2. Zorlayıcı alan davranışı 15
2.5. Nano-Partiküllerin Uygulama Alanları 16
2.5.1. Tekstil sektörü 17
2.5.2. Kimya sektörü 17
2.5.3. Enerji sektörü 18
2.5.4. Elektronik sektörü 18
2.5.5. Kozmetik sektörü 18
2.5.6. Biyomedikak sektörü 19
2.6. Nano-Partikül Fiyatları 20
2.7. Nano-Partiküllerin İnsan Sağlığına Etkisi 21
2.8. Nano-Partiküllerin Ekosisteme Tesiri 22
2.8.1. Faydalı tesirleri 22
2.8.2. Zararlı tesirleri 23

3. TOZ - PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ **24**
3.1. Nano-Partikül Üretim Yöntemleri 24
3.1.1. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi 25
3.1.2. Hidrojen redüksiyonu yöntemi 26
3.1.3. Asal gaz yoğunlaştırma 27
3.1.4. Mikroheterojen sistemlerden nano-partikül üretimi 29
3.1.5. Alev sentezi 31
3.1.6. Mekanik aşındırma 32

3.2. Demir Tozu Üretim Yöntemleri 33
3.2.1. Höganäs prosesi 34
3.2.2. Pyron prosesi 35
3.2.3. Karbonil metalurjisi 36
3.2.4. Elektrolitik demir tozu üretimi 36
3.2.5. Akışkan yatak redüksiyonu 37
3.2.6. Atomizasyon 37

4. SPREY PİROLİZ 39
4.1. İki Akışkan Atomizasyonu 40
4.2. Basınçlı Nozzle Atomizasyonu 40
4.4. Ultrasonik Atomizasyon 41
4.4. Ultrasonik Modüle Edilmiş İki Akışkan Atomizasyonu 41

5. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ 42
5.1. Ultrasonik Atomizörün Çalışma Prensibi 43
5.2. USP Yönteminin Genel Prensibi 43
5.2.1. Damlacık oluşumu mekanizması 44
5.2.2. Damlacık - partikül dönüşüm modeli 45
5.3. USP Yönteminde Reaksiyon Mekanizması 46
5.3.1. Katı partikül oluşumu 46
5.4. Son Ürüne Etki Eden Faktörler 47
5.4.1. Konsantrasyonun etkisi 48
5.4.2. Çalışma frekansının etkisi 49
5.4.3. Sıcaklığın etkisi 49
5.5. Aerosol Sentezinde Morfoloji Dizaynı 50

6. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR 53

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 56
7.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat 56
7.2. Çözeltinin Hazırlanması 58
7.3. Deney Düzeneğinin Hazırlanması 59
7.4. Deneylerin Yapılışı 60

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER 63
8.1. Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi 63
8.1.1. Demir (II) klorür tuzunun sıcaklık davranışı 63
8.1.2. Hidrojen redüksiyonunun termodinamik analizi 64
8.2. Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli Partikül Boyut Hesaplanması 66
8.3. Çözelti Konsantrasyonunun Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi 67
8.4. Sıcaklığın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi 69
8.5. Deneysel Sonuçlar ile Ampirik Hesaplamaların Karşılaştırılması 72
8.6. Olası Partikül Oluşum Mekanizmasının Gelişimi 73

8.7. Partikül Karakterizasyonu 79
8.7.1. X-ışınları analizi 79
8.7.2. Partiküllerin manyetik analizi 82

9. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER 83

REFERANSLAR 85

ÖZGEÇMİŞ 93

KISALTMALAR

nm	: Nanometre
µm	: Mikrometre
CVC	: Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma
IGC	: Asal Gaz Yoğunlaştırma
MA	: Mekanik Aşındırma
SP	: Sprey Piroliz
UMTF	: Ultrasonik Module Edilmiş İki Akışkan
USP	: Ultrasonik Sprey Piroliz
HR	: Hidrojen Redüksiyonu
CENG	: Grenoble Nükleer Araştırma Merkezi
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
DTA-TG	: Diferansiyel Termal Analiz – Termal Gravimetri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	: Geçirmeli Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Nano-malzeme örnekleri…….……..	5
Tablo 2.2	Dünyada nano-teknoloji yatırımları…..……	9
Tablo 7.1	Çalışma koşulları……...	60
Tablo 7.2	Deneysel çalışmalar sırasında damlacığın/partikülün reaksiyon ortamında kalış sürelerinin hesaplanan değerleri….	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 : İnsanlığın refah düzeyini arttıran bilim ve teknolojideki gelişmeler……... 1
Şekil 2.1 : Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi……..... 4
Şekil 2.2 : Dünyada nano-teknoloji yatırımlarının senelere göre değişimi… 8
Şekil 2.3 : Altının ergime sıcaklığının partikül boyutu ile değişimi…….. 11
Şekil 2.4 : Yaklaşık 5 nm. Çapındaki TiO_2 (anataz) partikülünün moleküler dinamik simülasyonunun kesiti…….. 13
Şekil 2.5 : Pasifleştirilmiş Fe partiküllerinin boyutu ile doyum manyetizasyonun değişimi……..….. 15
Şekil 2.6 : Pasifleştirilmiş Fe partiküllerinin zorlayıcı alanının sıcaklık ve boyut bağımlılığı…… 16
Şekil 2.7 : Nano-partiküllerin 2000 senesine ait uygulama alanlarının dağılımı……... 16
Şekil 2.8 : Hastalıklı hücrenin nano-partikül kullanılarak tespiti…… 19
Şekil 2.9 : Nano-partiküllerin biyomalzemeler ile birleşimi sonucu oluşan fonksiyonel araçlar…….. 20
Şekil 2.10 : Elektrostatik çekim ile nano-partikülün protein ile bağlanması… 20
Şekil 2.11 : Bazı metalik nano-partikül fiyatları……... 21
Şekil 3.1 : Nano-partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar…….. 25
Şekil 3.2 : Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi 26
Şekil 3.3 : Hidrojen redüksiyon yöntemi…… 27
Şekil 3.4 : Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü ……... 28
Şekil 3.5 : Partikül büyüme mekanizması …….. 28
Şekil 3.6 : Mikroheterojen Sisteme Ait Akış Diyagramı ……... 30
Şekil 3.7 : Sıvı kristaller içerisinden nano-partikül sentezinin şematik görünümü…… 30
Şekil 3.8 : Misel çözeltileri içerisinde nano-partikül sentezi içeren mikroskobik proses……. 31
Şekil 3.9 : Endüstriyel boyutta, ticari amaçlı kullanılan alev reaktörü……... 31
Şekil 3.10 : Kabuk/çekirdek nano-partikül üretiminin şematik görünümü….. 32
Şekil 3.11 : Mekanik aşındırma işlemleri (a),(b) şematik görünüm ve (c) bilyeli öğütücü…… 33
Şekil 3.12 : Sünger demir tozu üretiminin şematik görünümü……. 34
Şekil 3.13 : Pyron prosesi ile demir tozu üretiminin şematik görünümü…….. 35
Şekil 3.14 : Demir elektroliz hücresinin şematik görünümü……. 37
Şekil 3.15 : Dikey gaz atomizasyonunun şematik görünümü……... 38
Şekil 4.1 : Farklı atomizasyon tekniklerinde partikül boyut dağılımının karşılaştırılması……... 40
Şekil 5.1 : Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi……... 43

Şekil 5.2 : Ultrasonik frekansa dağlı olarak su için hesaplanan aerosol damlacık boyutları…….. 45
Şekil 5.3 : Damlacıktan partikül oluşum reaksiyon mekanizması…….. 46
Şekil 5.4 : Damlacıktan katı partikül oluşum adımlarının şematik gösterimi. 49
Şekil 5.5 : Bizmut nano partikülleri için tasarım diyagramı……... 51
Şekil 7.1 : Demir (II) klorür a) tuzu ve b) çözeltisi……. 56
Şekil 7.2 : (a) Ultrasonik atomizör ve (b) güç kaynağı…….. 57
Şekil 7.3 : Deneylerde kullanılan tüp fırın…….. 57
Şekil 7.4 : Deney düzeneğinde kullanılan a) kuvars tüp, b) ve c) bağlantı ekipmanları……. 58
Şekil 7.5 : Çözeltinin manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımıyla hazırlanması 59
Şekil 7.6 : Deney düzeneğinin görünümü……... 59
Şekil 7.7 : Demir nano-partiküllerinin üretiminde kullanılan deney düzeneğinin şematik görünümü…….. 61
Şekil 7.8 : (a) Ultrasonik atomizör içerisinde aerosol oluşumu ve (b) oluşan aerosolun fırın ortamına taşınımı…… 61
Şekil 7.9 : Partiküllerin etanol içeren gaz toplama şişelerinde birikmesi…... 62
Şekil 8.1 : Demir (II) klorür tuzunun DTA-TG analizi..... 64
Şekil 8.2 : Farklı fazlardaki demir (II) tuzunun hidrojen ile redüksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi…… 65
Şekil 8.3 : Damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi……. 67
Şekil 8.4 : USP ve HR ile 800°C redüksiyon sıcaklığı, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,01 M, (b) 0,04 M, (c) 0,08 M, (d) 0,1 M, (e) 0,2 M, (f) 0,4 M ve (g) 0,8 M konsantrasyonlarına sahip çözeltiler kullanılarak üretilen demir nano partiküllerinin SEM görüntüleri…….. 68
Şekil 8.5 : USP ve HR yönteminde deneysel olarak üretilen partiküllerin boyut aralıkları……... 69
Şekil 8.6 : 0,2 M Fe II klorür çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen demir nano partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 600, (b) 800 ve (c) 1000°C……. 70
Şekil 8.7 : 0,2 M konsantrasyonuna sahip çözeltiden farklı redüksiyon sıcaklıklıklarında partikül boyutunun değişimi…….. 71
Şekil 8.8 : Deneysel olarak üretilen yoğun partiküllerin damlacık partikül dönüşüm mekanizmasına göre teorik olarak hesaplanan değerler ile karşılaştırılması…….. 72
Şekil 8.9 : Teorik değerler ile deneysel çalışmalarda elde edilen yoğun olmayan partiküllerin ortalama boyutlarının karşılaştırılması…... 73
Şekil 8.10 : Partikül oluşum mekanizması adımlarının şematik gösterimi…... 74
Şekil 8.11 : Hidrojen reaksiyonu sonucu oluşan birincil partiküllerin SEM görüntüsü…… 75
Şekil 8.12 : Uygun sıcaklık-zaman ilişkisi sayesinde tamamen yoğunlaşmış partiküllerin SEM görüntüsü. Partikül üretim koşulları (a) 0,08 M, 1000°C ve (b) 0,2 M, 800°C……. 76
Şekil 8.13 : Poroziteli ve birincil partiküllerin tekil olarak bulunduğu demir tozlarının SEM fotoğrafları. Çalışma koşulları (a) 0,08 M, 800°C ve (b) 0,2 M, 600°C…… 77
Şekil 8.14 : 0,4 M çözelti ve 800°C'de USP ile elde edilen demir tozlarında sinterlenme sonucu boyun vermeyi, ince partiküllerin büyük

partiküllere katılımını ve partikül büyümesini içeren SEM görüntüsü…… 78

Şekil 8.15 : Aynı konsantrasyonda çözeltiler kullanılarak farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilmiş demir partiküllerinin XRD paternleri…. 79
Şekil 8.16 : Farklı konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılarak aynı redüksiyon sıcaklığında (1000°C) üretilmiş demir partiküllerinin XRD paternleri……..……. 80
Şekil 8.17 : Üretilen partiküllerde kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi..... 81
Şekil 8.18 : Kristal boyutunun çözelti konsantrasyonu ile değişimi……..... 81
Şekil 8.19 : Demir partiküllerinin manyetikleşme-alan eğrisi…….. 82

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{c}$	**:** Dalga yayılma debisi
$\mathbf{c_{pr}}$	**:** Çözeltinin konsantrasyonu
$\mathbf{d}$	**:** Ortalama damlacık çapı
$\mathbf{d_p}$	**:** Partikül çapı
$\mathbf{d_{po}}$	**:** Reaktör girişindeki partikül çapı
$\mathbf{D_v}$	**:** Partikül difüzyon sabiti
$\mathbf{f}$	**:** Gönderilen ultrasonik dalganın frekansı
$\mathbf{L}$	**:** Reaktör uzunluğu
$\mathbf{M_p}$	**:** Üretilen malzemenin molekül ağırlığı
$\mathbf{M_{pr}}$	**:** Çözeltinin molekül ağırlığı
$\mathbf{n_s}$	**:** denge buhar konsantrasyonu
$\mathbf{r}$	**:** Aerosol damlacığının yarıçapı
$\boldsymbol{\gamma}$	**:** Yüzey gerilimi
$\boldsymbol{\varphi}$	**:** Debi potansiyeli
$\boldsymbol{\rho}$	**:** Atomize edilen çözeltinin yoğunluğu
$\boldsymbol{\rho_p}$	**:** Üretilen malzemenin yoğunluğu
$\mathbf{t}$	**:** Süre
$\mathbf{u}$	**:** Ortalama gaz debisi
$\mathbf{V}$	**:** Molekül hacmi

DEMİR (Fe) NANO-PARTİKÜLLERİNİN ULTRASONİK SPREY PİROLİZ VE HİDROJEN REDÜKSİYONU (USP - HR) YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

ÖZET

Günümüzde 100 nanometreden daha küçük boyuta sahip metal partiküllerinin üretimine yönelik araştırmalar çok önemli bir konuma gelmiştir. Nano partiküller genelde çok farklı özellikler göstermektedirler. Örneğin demir nano-partikülleri ele alındığında, sergiledikleri olağandışı manyetik ve kimyasal özellikler bunları nano yapılı yüksek teknoloji malzemelerin vazgeçilmez parçası haline getirmiştir. Demir nano-partiküller manyetik akışkanlarda, biyomedikal uygulamalarda, elektrik-elektronik sektöründe özellikle yüksek yoğunluklu manyetik veri depolama amaçlı ve kimya sektöründe katalizör olarak kullanımı gibi birçok endüstriyel uygulama sahasına sahiptir.

Farklı boyut ve şekillerde nano-partiküllerin üretilmesi amacıyla yukarıda aşağıya "TOP DOWN" ve aşağıda yukarıya "BOTTOM UP" yaklaşımlarına sahip birçok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Bunların arasından USP tekniği çok geniş aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip küresel partiküllerin üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir.

Bu çalışmada, Fe nano partikülleri USP ve HR yöntemi ile demir (II) klorür çözeltisinden üretilmiştir. Fe partiküllerinin boyutu ve morfolojisi 1,3 MHz'lik ultrasonik frekans ve 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi koşullarında; başlangıç çözeltisinin konsantrasyonuna ve redüksiyon sıcaklığına bağlı olarak incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmaları boyut ve şekil morfolojileri üzerine odaklanmakla birlikte faz analizleri ve manyetik özellik de tanımlanmıştır. Başlangıç çözeltisindeki Fe konsantrasyonunun 0,8 M'den 0,01 M'ye düşürülmesi ile ortalama partikül boyutu 800°C redüksiyon sıcaklığında 632 nm'den 100 nm'ye düşmüştür. 0,2 M konsantrasyon ve 600°C redüksiyon sıcaklığında yüksek poroziteli partiküller elde edilirken sıcaklığın 800°C'ye yükseltilmesiyle yoğun ve düzgün yüzeyli partiküller üretilmiştir. Sıcaklık 1000°C'ye çıkartıldığında ise partiküllerde tam yoğunlaşma olmadığı görülmüştür. Ayrıca farklı redüksiyon sıcaklıklarında üretilmiş partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternlerinden yapının Fe tozuna dönüştüğü görülmüştür. 0,8 M konsantrasyonlu başlangıç çözeltisi kullanılarak 800°C'de elde edilen demir partiküllerinin manyetik histerezis eğrilerinden yaklaşık süperparamanyetik özelliğe sahip oldukları anlaşılmaktadır.

PRODUCTION OF IRON NANO-PARTICLES VIA ULTRASONIK SPRAY PYROLYSIS AND HYDROGEN REDUCTION (USP-HR) METHOD

SUMMARY

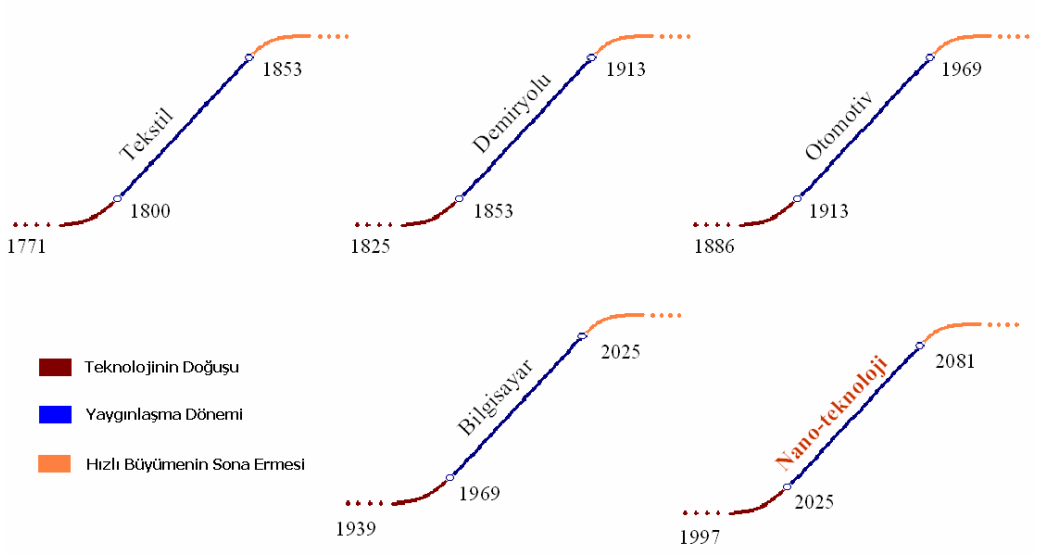
The research upon the production of the metal particles measuring less than 100 nanometers has gained significance recently. Mostly, nano structured particles show unusual features. In the case of iron nano-particles, their novel magnetic and chemical properties make them the indispensable assets of high-technology nano structured materials. Iron nano-particles have potential usage in industrial stage such as being used as catalysts in chemistry, magnetic fluids, biomedical appliances, and high-density recording media in electronics.

Several synthesis methodologies, both "top-down" and "bottom-up" approaches, have been developed to obtain a broad variety of nano-materials in different sizes and shapes. Among them, ultrasonic spray pyrolysis (USP) is a versatile method to produce different materials in a wide range of composition, size and morphology.

In this study, nano structered iron particles were prepared via USP and HR technique by using iron (II) chloride solution. The dependece of the iron particles size, morphology and cristallinity to the precursor concentration and reduction temprerature were investigated under 1.3 MHz ultrasonic frequency and 1.0 l/min H_2 flow rate conditions. Characterization studies were conducted on these powders included not only size and shape morphologies but also phase determination and magnetic properties. As a result, decreasing in the concentration of iron ions from 0.8 M to 0.01 M is caused the reducing in the mean particle diameter from 632 nm to 100 nm. Besides that, experimental results show us particles obtained at 600°C reaction temprerature and 0.2 M precursor concentration have high porosity. Increasing at the temprerature to 800°C provide more densificated particle production with smooth surface morphology and particles could not densificate sufficently at 1000°C reaction temperature. X-ray analysis indicate that particles produced by USP-HR method have Fe structure. Magnetic hysteresis curve of iron particles, which are obtained at 800°C and 0.8 M precursor concentration, exhibit almost superparamagnetic behaviour.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Nano-teknoloji, nano-yapılı malzemelerin ve cihazların tasarlanmasını, üretimini ve işlevsel olarak kullanımını kapsamaktadır. Küçük boyutları sayesinde nano-yapıların beklenmeyen özelliklerini fizikçiler, kimyacılar, biyologlar ve mühendisler disiplinler arası çalışmalarla anlamaya ve bunları insanların ihtiyaçları doğrultusunda kullanmaya çalışmaktadır. Nano-teknoloji ile ilgili gazete ve dergilerde haberlerin, makalelerin ve köşe yazılarının yayınlanmasıyla birlikte bu terimi günden güne daha sık duymaya başlamamız günümüzde bu konunun ne kadar çok önem kazanmaya başladığının ve günlük hayata yansımalarının en açık kanıtıdır. Nano-teknolojiye karşı artan önemin başlıca sebebi nano-teknolojinin 18. yüzyılın sonlarından itibaren her yüzyılda bilim ve teknolojide yaşanan temel ilerlemelerin insan hayatını derinden etkileyen ve refah düzeyinin artmasına sebep olan gelişmelerden biri olarak kabul edilmesidir. İnsanlığın refah düzeyini arttıran bilim ve teknolojideki gelişmeler Şekil 1.1'de görülmektedir.



Şekil 1.1: İnsanlığın refah düzeyini arttıran bilim ve teknolojideki gelişmeler [1]

Nano boyutlu malzemeler üzerine gerçekleştirilen çalışmalar son yıllarda tek başına önemli bir alan olma doğrultusunda büyük bir gelişim göstermektedir. Boyutları 100 nm ve altında kalan tozlar olarak tanımlan nano-partiküller ise nano boyutlu

malzemelerin dolayısıyla nano-teknolokjinin temelini oluşturmaktadır. Bu partiküller diğer ticari malzemelerden genelde farklı ve üstün kabul edilen özellikler göstermektedir. Örneğin, demir grubu bir metal olan kobalt nano partikül formunda, yüksek manyetik özellik, yüksek sinterlenme reaktifliği ve yüksek sertlik değerleri göstermektedir. Bu farklılıktan dolayı bu malzemeler yeni uygulama alanları bulmuşlardır. Küresel morfolojiye sahip nano boyutlu nikel tozları ise, hibrid devreleri, çok katmanlı seramik kapasitörler ve piller gibi elektronik ürünlerde performans ve düşük maliyetinden dolayı son yıllarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Demir nano-partiküller ele alındığında ise hacimsel yapılarından farklı manyetik özellik göstermekle birlikte olağandışı fiziksel ve kimyasal özellikler sergilemektedirler. Son yıllardaki çalışmalar bu malzemelerin düşük ergime ve sinterleme sıcaklığı, süperplastik davranış, yüksek süneklik ve tokluk, yüksek ısıl genleşme katsayısı, farklı termofiziksel özellikler ve yüksek self difüzyon katsayısı gibi özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur. Görüldüğü gibi beklenmedik özelliklere sahip demir nano-partikülleri potansiyel birçok kullanım alanına sahiptir. Bunların en başında manyetik özellikleri sebebiyle elektronik sektörü gelmektedir. Demir nano-partiküllerin hayatımıza girmesiyle manyetik veri depolama cihazları günden güne gelişmiş ve terabit veri depolama kapasiteli aygıtlar geliştirilmiştir. Ayrıca kimya sektöründe önemi artan bu malzemeler çok yüksek yüzey alan – hacim oranından ötürü yüzeylerinde bulunan metal atomlarının fazla olması sonucu katalizör olarak kullanılabilirler. Diğer önemli uygulama alanları da biyomedikal sektörü ve manyetik akışkanlar olarak verilebilir.

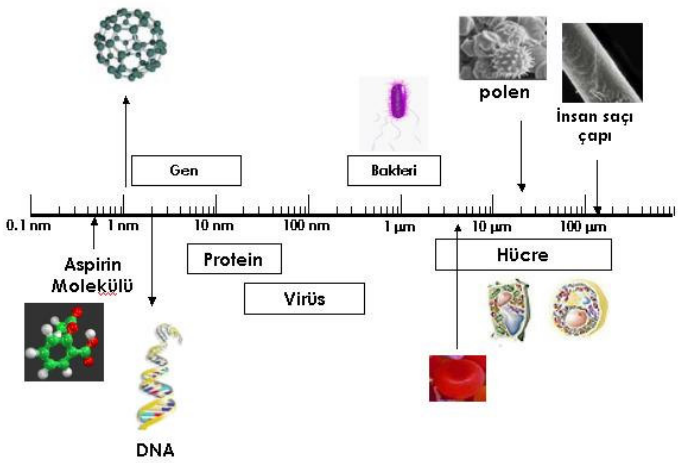
Nano-teknolojik malzemelerin çıkış noktasını oluşturan nano-partiküller hem üstün özelliklerinden dolayı hem de bu niteliklerinin sağladığı geniş kullanım alanlarından dolayı katma değeri yüksek teknoloji malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Bu durum nano-partikülleri ve nano-teknoloji ürünlerini katma değeri yüksek ürünler arasına sokmuştur. İleri teknoloji ürünleri olan nano-partiküller farklı yöntemler kullanılarak geniş bir kimyasal aralık ve morfolojide hazırlanabilirler. Bunlardan bir tanesi de ultrasonik sprey pirolizi (USP) ve hidrojen redüksiyonu (HR) tekniğidir. USP yöntemi, küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu tozların üretilmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir [[1],[2]].

Her şeye rağmen ticari olarak Türkiye'de bu tozların üretimi yapılmamakla beraber dünya genelinde de teknik ve ekonomik zorluklardan dolayı çok az sayıda şirket nano-partikül üretimini gerçekleştirebilmektedir.

Bu çalışmada, nano-teknolojinin temelini oluşturan ve ileri teknoloji malzemelerin geliştirilmesinde önemli bir kaynak olan metalik nano-partiküllerin yüksek safiyetteki metal tuzlarının çözeltilerini kullanarak üretimi ve ekonomik katma değeri yüksek demir nano-partiküllerinin üretiminin optimizasyonu hedeflenmiştir. Bununla birlikte genel olarak kullanılanlardan daha iyi uygulamaya sahip tozların/partiküllerin geliştirilmesi de amaçlarımız arasında yer almaktadır. Fe nano-partiküllerinin üretimini kapsayan bu çalışmada demir (II) klorür çözeltisinden USP ve HR yöntemi ile nano-partiküller (Fe) üretilmiş olup, üretim şartlarının (çözelti konsantrasyonu ve redüksiyon sıcaklığı) partikül boyut ve morfolojisine etkileri araştırılmıştır. Bunlara ek olarak partiküllerin olası oluşum mekanizması da tanımlanmaya çalışılmıştır.

2. TEORİK İNCELEMELER

Latince cüce anlamına gelen "Nano" kelimesi teknik olarak herhangi bir fiziksel büyüklüğün milyarda biri demektir. Nanometre olarak tanımlanan uzunluk birimi ise metrenin milyarda biri veya milimetrenin milyonda biri olarak ifade edilmektedir. 20000-50000 nm aralığında bulunan insan saç telini, 2500 nm olan insan alyuvarlarını ve DNA boyutu gibi çıplak gözle göremediğimiz farklı yapıları Şekil 2.1'deki boyut skalası incelendiğinde nanometre ölçüsü daha net anlaşılmaktadır.



Şekil 2.1: Farklı yapıların boyut skalasında gösterimi

Boyutları 100 nm ve altında olan tozlara nano tozlar ve/veya nano partiküller denmektedir. Küçük boyutları sayesinde nano-yapıların beklenmeyen özelliklerini fizikçiler, kimyacılar, metalurjistler, biyologlar ve mühendisler disiplinler arası çalışmalarla anlamaya ve bunları insanlığın ihtiyaçları doğrultusunda kullanmaya çalışmaktadırlar [3],[4].

2.1 Nano-Teknolojinin Tanımı ve Tarihçesi

Nano-teknoloji terimi; yapısal özellikleri atomlar ile hacimsel malzemeler arasında kalan, en az bir boyutunun nanometre (1 nm = 10^{-9} m) skalasında olan üstün özellikli malzemelerin tasarlanması ve üretimlerini tanımlamakla birlikte, nano-yapılara yeni

olağanüstü özellikler kazandırmayı ve nano-yapılı malzemelerin işlevsel olarak kullanımlarını kapsamaktadır [4],[5]. Farklı boyutlardaki tipik nano-malzemelerin listesi Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1: Nano-malzeme örnekleri [4]

	Yaklaşık Boyut	**Malzeme**
Nano-kristaller ve kümeler (kuvantum noktaları)	Çap, 1- 10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik malzemeler
Nano-partiküller	Çap, 1 - 100 nm	Seramik oksitler
Nano-teller	Çap, 1 - 100 nm	Metaller, yarıiletkenler, oksitler, sülfürler, nitratlar
Nano-tüpler	Çap, 1 - 100 nm	Karbon
Nano-poroziteli katılar	Porozite çapı 0,5 – 10 nm	Zeolitler, fosfatlar
2 boyutlu sıralanışlar (nanopartiküllerin)	Birkaç nm^2 - μm^2	Metaller, yarıiletkenler, manyetik malzemeler
İnce filmler	Kalınlık, 1 - 1000 nm	Farklı malzemeler
3 boyutlu yapılar (süperlatisler)	Her üç boyutta da birkaç nm	Metaller, yarıiletkenler, manyetik malzemeler

Günümüzde nano-teknolojiye gittikçe artan ilginin sebebi, malzemenin büyüklüğü nanometre ölçeğine indikçe klasik mekanik teorilerin geçerliğini kaybetmesi ve kuvantum etkilerinin belirgin bir şekilde gözükmesi sonucunda nano-yapılı malzemelerde hiç beklenmeyen farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin ortaya çıkmasıdır. Örneğin karbon hacimsel yapıda düşük mukavemete sahipken, karbon nano-tüplerin aynı boyutlu çelikten 100 kat daha mukavemetli olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca karbon atomlarından oluşan elmas iyi bir yalıtkan olduğu halde, bir boyutlu karbon atom zincirinin altın ve gümüş zincirlerinden daha iyi iletken olduğu ve istenildiğinde karbon nano-tüplere yarıiletken özelliği kazandırılılabileceği görülmüştür. Malzemelerin davranışlarındaki değişimle ilgili bu tür örnekleri uzatmak mümkün olup, kazanılan yeni özellikleri nano-bilim açıklamaya çalışmaktadır [4]-[6].

Günümüzde yoğun ilginin bulunduğu nano-teknoloji konusunun aslında bir buçuk asır öncede aynı terim kullanılmasa da ilgi çektiği Michael Faraday'ın "Philosophical Transactions of the Royal Society"'de 1857 yılında yayınlanan makalesinden anlaşılmaktadır. Makalede 19.yüzyılın ortasında birçok kişinin maddelerin boyutu

küçültüldükçe özelliklerinin ne olduğunu anlamaya çalıştığı ortaya çıkmaktadır. Faraday'ın araştırdığı malzemeler arasında altın kolloidal çözeltileri en ünlüsü olup, bu renklerden bir tanesi olan yakut kırmızısı, 100 nm' nin altında partiküller içermektedir. Bu sebeple Faraday'ı nano-malzemeler üzerinde sistematik çalışmalar yapan ilk bilim adamı olarak tanımlamak uygun olacaktır. Bununla birlikte nano-malzemelerin kullanımının en önemli göstergesi Mayaların mavi boyasının rengini bir organik pigmentin, oksit süperlatislerinin ve metal nano-partiküllerinin bir araya gelmesiyle, parlak ve kimyasal olarak kararlı bir pigment oluşturmasıyla meydana geldiğine inanılmasıdır. Ayrıca altın kolloidleri, cam boyalarında ve altın tuzlarının kalay klorür kullanılarak indirgenmesiyle elde edilen Cassius'un nano-parçacıklı mor pigmentinde geniş olarak bulunmaktadır [4].

Günümüzdeki nano-teknoloji akımını fikir olarak 1959 yılında Amerikan Fizik Topluluğu'na konuşma yapan ve daha sonra Nobel ödülü kazanan Richard P. Feynman [7]-[11] başlattı ya da en azından bu düşünceyi somut hale getirdi. "En altta biraz yer var" başlıklı konuşmasında tüm Britannica Ansiklopedisini toplu iğnenin başına yazılabileceği örneğini verdi. Aynı zamanda tekil atomların hareket ettirilmesi, bilgisayarların küçültülmesi ve bu küçücük ayrıntıları görmek için daha iyi teknikler ve makineler geliştirilmesinden bahsetti. Dr. Feynman'ın konuşması tamamen teorikti ve fantastik görünüyordu. Fizik kurallarının tekil atomları ya da molekülleri hareket ettirmenin ve işlemenin engel olmadığını tarif etti. Atomların tam olarak işlenebileceği zamanın önlenemez olarak geleceğini doğru tahmin etti [7]-[11]. Feynman'ın konuşması sadece ABD'de değil diğer ülkelerde de etkili olmuş ve bu konu üzerinde çalışmalar başlamıştır. Bu düşünce akımının etkisinde Japonya, Tokyo Bilim Üniversitesinde çalışmalarını sürdüren Norio Taniguchi 1974 yılındaki bildirisinde ilk defa nano-teknoloji terimini kullanarak literatüre bu terimi sokan kişi olarak bilim tarihine geçmiştir. Aynı tarihte tek atom katmanından oluşan ince filmlerin üretimi Finlandiya'da Dr. Tuomo Suntola ve ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. 1981 yılında taramalı tünel mikroskobunun (STM) icadı ve bundan birkaç yıl sonra 1984'de atomik kuvvet mikroskobunun (AFM) geliştirilmesiyle nano boyutta ölçüm yapmak mümkün olduğundan nano-teknoloji alanındaki çalışmaların artışı ve hızlı ilerlemeler bu tarihlerden sonra başlamıştır [7],[11].

2.2 Nano-Teknoloji Yatırımları

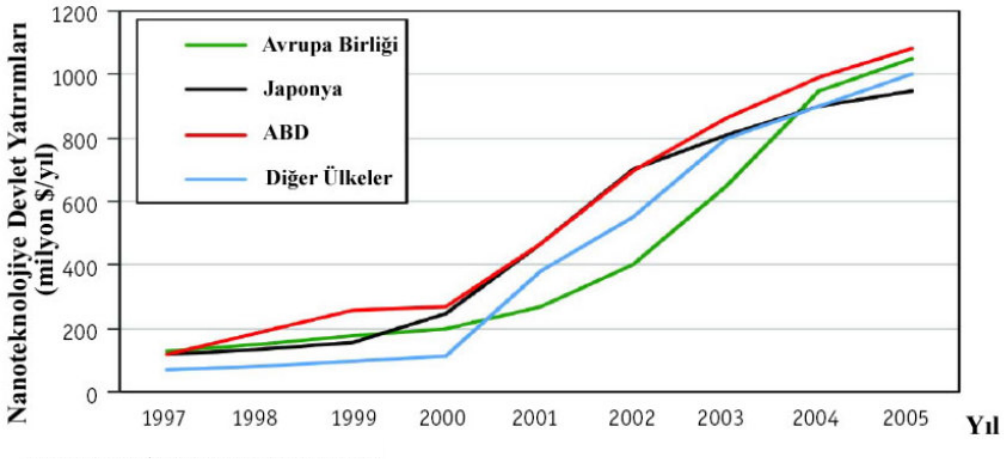
Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup, nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuvantum olarak tanımlanmaktadır. Maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak yeni, teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur. Örneğin, taramalı tünel ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir ve dünyada birçok grubun aktif çalışmaları ile geliştirilmektedir. Bütün bu çalışmalar ve gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini bir ortak arakesitte buluşturmuştur.

Önümüzdeki on yıl içerisinde nano-teknoloji sayesinde süperkompüterlere mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nano-robotlar bulunabilecek, insan beyninin kapasitesi ek nano-hafızalarla güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nano-parçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma / gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır.

Nano-bilim ve nano-teknolojinin odak noktaları, düşük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuvantum etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında, atomik boyutlarda görüntülemede deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, Angstrom altı ($<10^{-10}$ m) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş

tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızılaltı ve morötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir. Bilgisayar çağının başları olan 1950'lerden bu yana yaklaşık her 18 ayda bir bilgisayar performansının iki katına çıktığı ve büyüklüğünün yarıya indiği bilinmektedir (Moore kuralı). Bu kural 2020'li yıllara kadar geçerliliğini koruyacak; bu yıllarda, üretilen bilgisayarlar moleküler boyutlara kadar gelip dayanacaktır. Şu anda 40 milyon transistörlü bir işlemci, 2015 yılında 5 milyar transistörden oluşacaktır. Bu şekilde bilgi işleme hızı oldukça artarken enerji kullanımı çok aza indirilebilecektir.

Açıkça görülmektedir ki nano-bilim ve nano-teknoloji çok çeşitli alanlarda hızla yaşamımıza girmektedir. Bu etki bilişim ve haberleşmeden başlamakta, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri ve hatta moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanmaktadır. Nano-teknoloji ABD'de, ekonomistlerin telkini ile, Başkan Bill Clinton tarafından yaklaşık 10 sene önce en öncelikli ve kritik alan olarak ilan edilmiş, dolayısı ile ABD'nin en çok desteklenen programlarından olmuştur. Bunun sonucunda ABD'de büyük araştırma merkezleri ve üniversite araştırma üçgenleri kurulmuştur. Dünyada nano-teknoloji yatırımlarının senelere göre değişimi Şekil 2.2 de verilmektedir.



Şekil 2.2: Dünyada nano-teknoloji yatırımlarının senelere göre değişimi [12]

ABD'yi yakından izleyen Japon hükümeti de daha önce benzeri görülmemiş parasal destekleri nano-teknoloji için seferber etmiştir. ABD ve Japonya'daki gelişmeleri kaygı ile izleyen Avrupa Birliği, teknolojilerinin 10 yıl sonra bu iki ülke ile yarışabilmesi için 6. Çerçeve Programında nano-bilim ve nano-teknolojiyi öncelikli

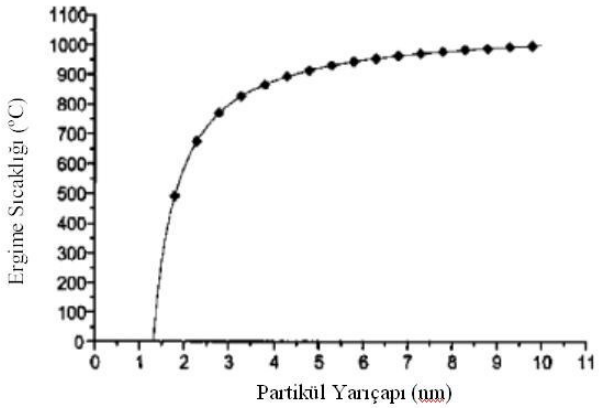
alan olarak ilan etmiş ve son dört yıl boyunca bu alandaki araştırmaları desteklemek üzere 1.3 Milyar Euro ödenek ayırmıştır. Rusya da ulusal öncelikli olarak açıkladığı ve 7 milyon dolar bütçe ayrılması öngörülen Rusya Nano-Teknoloji şirketinin (Rosnanotech) kurulmasıyla ilgili tasarıyı kabul ederek nano-teknoloji yarışına dahil olmuştur. Komşumuz Yunanistan'ın Girit adasında kurulu, 500 doktoralı araştırmacının çalıştığı Heraklion Araştırma Merkezinde nano-teknoloji geliştirme üzerine yoğun araştırmalar yapılmakta ve bu araştırmalara Avrupa Birliği'nden milyonlarca Euro destek verilmektedir. İsrail bu konuda çok hızlı davranarak çok sayıda tanınmış bilim adamını Nanocenter kuruluşlarında toplamıştır. İrlanda nüfus olarak çok küçük bir ilke olmasına rağmen 630 Milyon Euro miktarında bir kaynağı nano-teknolojiye aktarmıştır [13]-[15]. Ülkelerin 2003 yılında nano-teknoloji yatırımları Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2: Dünyada nano-teknoloji yatırımları [12]

ÜLKE	**2003 NANO-TEKNOLOJİ DESTEKLERİ (milyon $)**	**DEVLET KATKISI (%)**
Japonya	1.610	50
ABD	1.524	51
Çin	480	58
Güney Kore	280	71
Almanya	218	54
Avusturya	193	48
İngiltere	160	56
Tayvan	115	35
Fransa	90	56
İsrail	50	40
Hindistan	45	44
Finlandiya	33	55
Kanada	31	52
Singapur	30	50
Diğerleri	685	50
Dünya Toplamı	**5.544**	**52**

2.3 Nano-Partiküller

Seçilmiş fiziko-kimyasal özelliklere sahip malzemelerin üretimi, yeni teknolojilerin gelişmesi için çok önemlidir. Bu amaçla kimya ve malzeme mühendisleri yeni molekülleri sentezleyerek veya bilinen malzemeleri karıştırarak günümüze kadar plastikler, patlayıcılar, ilaçlar, yüzey aktif maddeler, metaller, metal alaşımları ve seramikler gibi farklı sınıflarda hayatımızın vazgeçilmezleri arasında bulunan birçok malzeme üretmişlerdir. Fakat son yıllardaki strateji çok iyi bilinen maddelerin nano-partikül haline indirgenmesini, istenilen şekilde kimyasal bileşimini ve özelliklerinin değiştirilmesini temel almaktadır. Bu konu üzerine ilginin yoğunlaşmasının temel sebebi maddelerin belli boyut aralığında hacimsel yapılardan farklı olarak olağandışı özellikler ve işlevsellik sergilemeleridir. Sıkça belirtilen nano-partikül özelliklerinin çekiciliğinin günümüzde bilinen nedenleri ise kuvantum boyut etkileri, elektronik yapısının boyut bağımlılığı, yüzey atomlarının benzersiz karakterleri ve yüksek yüzey / hacim oranı olarak ön plana çıkmaktadır. Sözü edilen etkilerin varlığı partikül boyutunu malzemenin fiziko-kimyasal özellikleri için kritik öneme sahip duruma getirmektedir. Partikül boyutunun önemi, altın nano-partiküllerinin ergime sıcaklığının boyut etkisiyle değişimini veren Şekil 2.3'de görülmektedir. Olağandışı özelliklerin sonucu olarak nano-partikül sentezi yüksek aktiviteli katalizörler, optik uygulamalar için özel teknolojik malzemeleri, süperiletkenler, aşınmaya karşı katkılar, yüzey aktif maddeler, ilaç taşıyıcılar ve özel teşhis aletleri gibi birçok teknolojik ve farmakolojik ürünlerin hazırlanmasının yolunu açmıştır. Bunların yanı sıra, malzemelerin nano-boyut seviyesinde kontrolü nano-taşıyıcılar, sensörler, nano-makinalar ve yüksek yoğunluklu veri depolama hücreleri gibi kendine özgü işlevselliğe sahip minyatürleştirilmiş aygıtların gerçekleştirilmesine izin vermektedir. Ayrıca muazzam sayıda nano-parçacığın birleştirilmesi ile kompleks, insan boyutlu makinaların yapımı gerçekleştirilebilir. Açıkça görülmektedir ki, nano-teknolojik yeni gelişmeler için vazgeçilemez ilk adım nano-partiküllerin üretimidir.



Şekil 2.3: Altının ergime sıcaklığının partikül boyutu ile değişimi [16]

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

2.3.1 Nano-Partiküllerin Yüzey Özellikleri ve Yapısı

Atomların yapı içerisindeki dizilimi her zaman yüzey oluşumuyla sonlanmakta ve malzemenin bulunduğu ortama temas bölgesi olan yüzey, iç kısımdan farklı özellikler sergileyebilmektedir. Bu sebeple yüzey yönlenmesine ve yüzey yapısına etki eden faktörler yüzey bilimi çatısı artında incelenmekte olup, yüzey özelliklerinin kontrolü ile kazanılacak yeni özellikler günümüzde önemli bir bilimsel çalışma alanını oluşturmaktadır. Nano-partikül yüzeyinin yapısı; yüzey oluşumu esnasında yüzeydeki atomların koordinasyonları değişmiyorsa eşit miktardaki makro boyutlu kristal yüzeyinden ayırt edilemez. Ancak genel olarak en çok karşılaşılan durum, mineral yüzeyinin hacimsel kısma nazaran çevreleri değiştirilmiş iyonları içermesidir. Hacimsel malzemenin nanometre skalasındaki partikül boyutuna getirilmesiyle yüzey hacim oranı ve yüzeyde gerekenden az koordinasyon sayılı atomların oranı artmaktadır. Sonuç olarak, yüzey konumlarının enerji arttırıcı katkısı sayesinde boyut azalması sistemin toplam enerjisini arttıracaktır. Dolayısıyla yüksek enerjinin sonucu olarak hidrasyon, yüzeyin yeniden yapılanması, yüzey koordinasyonlarının değişmesi, atomların yer değiştirmesi, bağ uzunluklarının ve açılarının değişmesi gibi yüzey küçültücü ve enerji azaltıcı yapılanmalar oluşur.

Nano-partiküllerin yapı ve reaktiflikleri, yüzey enerjisinin sistemin toplam enerjisi üzerindeki baskınlığında dolayı, onları çevreleyen doğal ortama makroskopik malzemelerden daha bağımlıdırlar. Bu özellik nano-partikülleri katalitik uygulamaların vazgeçilmezi konumuna getirmiştir [18].

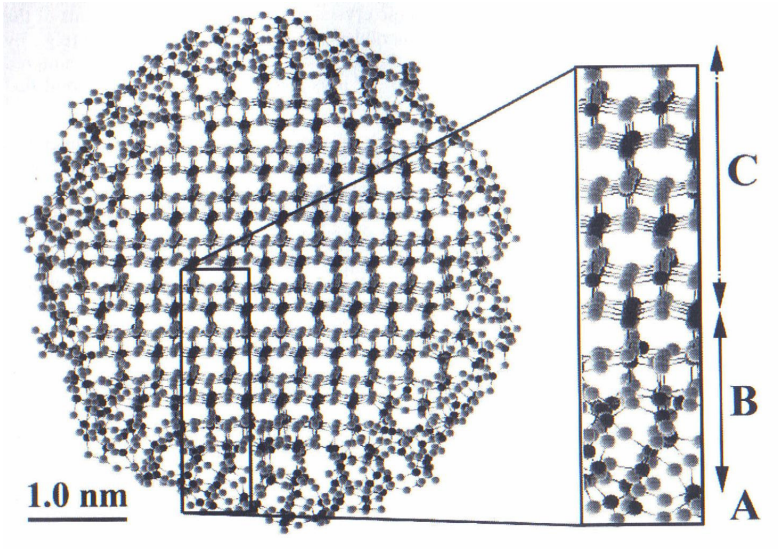
Yüzey ve yüzeye yakın bölgelerin atomik karakteri ve enerjileri nano-partikülleri makroskobik maddelerden ayıran özelliklere ve fenomenlere temel oluştururlar. Bir nano-partikül açıkça kristalin olabilir. Örneğin nano-partikül hacminin bir bölümünün periyodik atom dizisi içermesi halinde ortaya çıkan durum nano-kristal olarak tanımlanır. Ayrıca atomların diziliminin periyodiklikten yoksun olması halinde camda olduğu gibi tamamen amorf nano-partiküller oluşabilir. "Nano-partikül" teriminin, yapının nano kristal ve amorf katı arası bir durumda olduğunda ya da katının kristalleşme derecesinin kesin olmadığı durumlarda kullanılması yararlıdır.

Partiküllerin yapısı boyut değişimine bağlı olup aralındaki ilişki incelenerek açıklanmaya çalışılmıştır. Buna göre periyodik dizilimli hacimsel yapının egemen olduğu büyük partiküllerin küçülmesiyle, atom periyodikliği yüzey etkisiyle karışmış daha ince partiküllerin oluştuğu görülmektedir. Partikül boyutun azalmaya devam etmesi ise atomik konumların farklılaşmaya başlamasına ve değişmesine sebep olacaktır. Böyle bir durum yapının artık açıkça periyodik dizilime sahip olmadığı çok küçük partiküllerde rastlanır.

Atomik yüzey katmanının katının içindeki bitişik katmanlara etkisi yüzeyden partikülün içine olan mesafe arttıkça azalmaktadır. Ancak boyuta bağlı karakteristiğin ve nano partikülün davranışının değerlendirilmesini kolaylaştırmak için, bunları incelerken Şekil 2.4'de görüldüğü gibi üç atomik/yapısal alana bölmek faydalıdır. İlk olarak, değiştirilmiş koordinasyon geometrilerine sahip iyon içeren bir "yüzey" atomik katmanı tanımlanır. İkinci olarak, yüzeye yakın fakat yüzeyde olmayan bir atomik katmanlar alanı, "yakın-yüzey alanı" belirlenir. Son olarak da, makroskobik kristallere yapısal olarak denk "hacimsel" bölge belirlenir.

Küçük partiküllerin toplam enerjisi aşağıda gösterildiği gibi yazılabilir.

$$E_{(\text{küçük partikül})} = E_{(\text{hacimsel + yakın yüzey alanı})} + E_{(\text{yüzey})} \qquad \textbf{(2.1)}$$



Şekil 2.4: Yaklaşık 5 nm. Çapındaki TiO_2 (anataz) partikülünün moleküler dinamik simülasyonunun kesiti. Yüzey katmanı (A) ve yakın yüzey katmanı (B) yüksek bozulma kaydedilirken, nano-partikülün iç kısmında (C) tipik anatazın hacimsel yapısı hakimdir. C bölgesi partikül boyutu yaklaşık 2 nm'ye düşünce kaybolacaktır [18]

Karşılaştırma olarak, iç yapısı tamamen "yakın-yüzey-alanı" içerecek kadar küçük bir partikül düşünün. Bu küçük nano-partikülün toplam enerjisi aşağıdaki biçimde ifade edilmektedir.

$$E_{(\text{nano-partikül})} = E_{(\text{yakın-yüzey-alanı})} + E_{(\text{yüzey})} \quad \textbf{(2.2)}$$

Çoğu malzeme için, enerji ilişkileri şöyle sıralanmaktadır;

$$E_{(\text{yüzey})} > E_{(\text{yakın yüzey alanı})} > E_{(\text{hacimsel})} \quad \textbf{(2.3)}$$

Böylece nano-partiküllerin toplam mol enerjisi küçük partiküllerin enerjilerinden daha büyüktür bu da kristal büyümesine sebep olur. Yüzeyin enerji katkısı aşırı miktar olarak tanımlanmıştır. Nano-partikülün mol başına düşen enerjisinden hacimsel malzemenin mol başına düşen enerjisi çıkartıldığında yüzeyin sebep olduğu mol başına düşen aşırı enerji elde edilmektedir [18].

2.4 Manyetik Nano-Partiküller

Sergiledikleri üstün özellikler sayesinde geniş teknolojik kullanım alanına sahip olan manyetik nano-partiküllerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır [19]-[21]. Manyetik nano-partiküller demir grubu

metaller (Fe – Ni – Co) başta olmak üzere bunların oksitli formları, alaşımları veya bor, baryum gibi farklı malzemelerle katkılandırılmış bileşiklerinden meydana gelmektedirler. Bu tür nano-partiküllerin üretimi kimyasal indirgeme, ısıl parçalanma, mekanik alaşımlama, buhar çöktürme, kıvılcım erozyonu, püskürtme ve aerosol eldesi gibi farklı yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir [22].

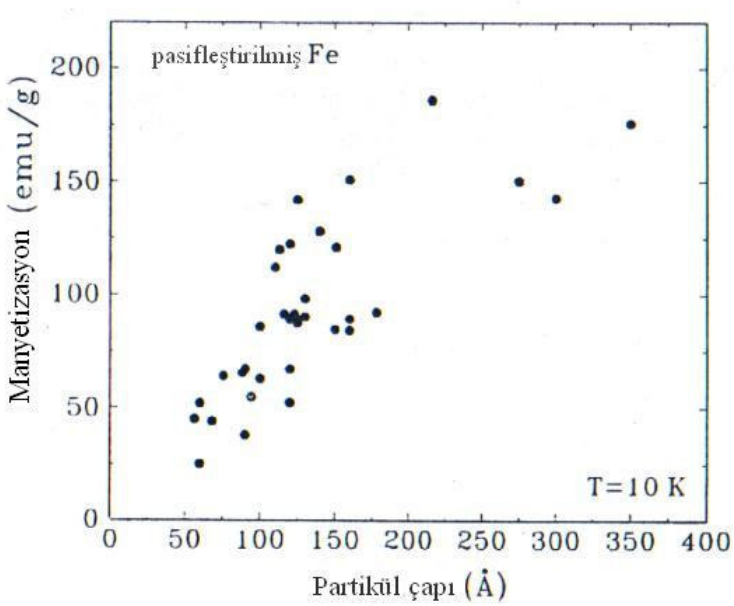
Çeşitli üretim yöntemleri ile hazırlanan nano-partiküllerin yanında, canlı yaşamında da manyetik nano-partiküller bulunmaktadır. İnsan beyin dokusunun her gramının 10^8 tanenin üzerinde manyetik özelliğe sahip, farklı biolojik etkilerin gerçekleşmesi için gerekli olan manyetit - maghemit nano-partikülleri içerdiği ortaya çıkmıştır. İnsan zekasının görüntü oluşumu veya veri sınıflandırması gibi birçok kompleks uygulamalardaki etkisi bilinmekle birlikte, son zamanlarda açığa çıkartılan süpermanyetizim ile veri kümeleme arasındaki benzerlik süpermanyetizim için geliştirilmiş bilgi depolamada büyük avantaj sağlayan istatiksel fizik metotlarının kullanımını mümkün kılmıştır. Bu kazanım manyetik nano-partikül içeren manyetik araçlarda kullanılmakta olup, daha fazla depolama kapasitesine sahip sürücüler için de yeni teorik modellerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Bunların yanında bilim adamları jeomanyetik navigasyon amacıyla manyetik nano-partikülleri bünyelerinde bulunduran bakteri, algealar, güvercinler, göçmen kuşlar, karıncalar, arılar ve çeşitli balık türleri gibi birçok canlı türünü ortaya çıkarmışlardır [18].

Görüldüğü gibi bilinmese de canlı yaşamının her evresinde var olan nano-partiküller hacimsel yapılarından farklı manyetik özellik içermektedirler. Bunun başlıca nedeninin partikül boyutunun manyetik domen boyutundan küçük olmasından kaynaklandığı savunulmaktadır. Bu sayede nano-partiküllerin tek domen manyetizması sergilemektedirler. Bu konu üzerine yapılan çalışmalarda, manyetizmanın boyut bağımlılığı münakaşası devam etmektedir. Manyetik özellik denince ilk akla gelen demir grubu metallerin makroskobik boyutta oda sıcaklığında ferromanyetik özellik gösterirken, nano boyuta inildiğinde demir grubu metallersüperparamanyetik davranış sergilemektedirler. Süperparamanyetiklik aslında makroskobik malzemelerde de Curie sıcaklığının (T_c) üzerinde gözlemlenen paramenyetiklikle aynı davranışa sahip olup, tek farkı T_c'nin altında ortaya çıkmasıdır. Manyetizasyonun sıcaklığa bağımlılığında görünen sınırlı boyut etkisinin malzemelerin T_c'sini değiştirdiği daha önce yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [22]. Ayrıca ince partiküller üzerinde yapılan manyetik histerizis çalışmaları anizotropinin

ve zorlayıcı düzenin büyüklüğünün nano-partiküllerde hacimsel malzemelerden daha etkili olduğunu göstermiştir [22].

2.4.1 Manyetizasyon Davranışı

Yüzeyi oksitlenmeye karşı korunmak amacıyla argon/hava karışımı ile pasifleştirilmiş nano-partiküller üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen en yüksek manyetizasyon değerleri hacimsel durumlarından daha düşüktür. Özellikle boyutun 100 nm'nin altına inmesiyle manyetikleşmedeki azalma daha keskin olmaktadır. Pasifleştirilmiş demir nano-partiküllerinin boyutuyla manyetizasyonun değişimi Şekil 2.5'de verilmiştir [22].

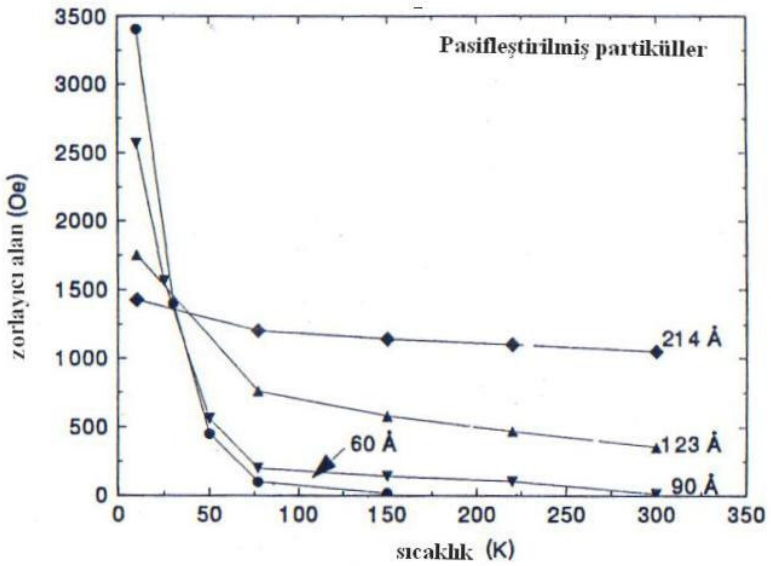


Şekil 2.5: Pasifleştirilmiş Fe partiküllerinin boyutu ile doyum manyetizasyonun değişimi [22]

2.4.2 Zorlayıcı Alan Davranışı

Pasifleştirilmiş metalik partiküller zorlayıcı alana (H_c) kuvvetli boyut bağımlılığı göstermektedir. Bu olay ilk defa Kneller ve Luborsky tarafından Fe-Co alaşım partiküllerinin üzerinde açıklanmıştır. Demir nano-partikülleri üzerindeki zorlayıcı alanın sıcaklık ve boyut bağımlılığı Şekil 2.6'de gösterilmiştir. Boyutu 7 nm 'den küçük olan demir partikülleri oda sıcaklığının altında süperparamanyetik özelliğe sahiptirler. Zorlayıcı alanın boyut bağımlılığı kriyojenik sıcaklıklarda en küçük partiküllerin zorlayıcı alanın daha yüksek değerlerine sahip olmasıyla ters dönmektedir. Bu durum çok küçük partiküllerin yüzey alanlarının ve bunun

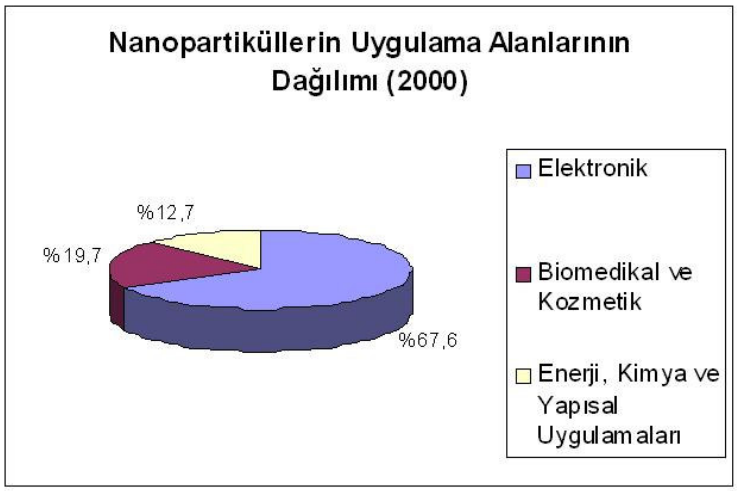
büyüklüğü sonucu oksit fraksiyonuyla ilgili olabilir. Manyetik özelliği ile ön plana çıkan diğer bir demir grubu metal olan kobalt içinde aynı değerler gözlemlenmiştir [22].



Şekil 2.6: Pasifleştirilmiş Fe partiküllerinin zorlayıcı alanının sıcaklık ve boyut bağımlılığı [22]

2.5 Nano-Partiküllerin Uygulama Alanları

Üstün özellikleri ve nanometre skalasındaki yapılarıyla bilim adamlarının ilgisini çeken nano-partiküller tıp, enerji, elektronik, plastik, tekstil, otomobil ve havacılık gibi birçok endüstriyel sektörde kullanılmaktadır [6],[17]. Şekil 2.7'de nano-partiküllerin 2000 yılına ait kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 2.7: Nano-partiküllerin 2000 senesine ait uygulama alanlarının dağılımı [23]

Nano-partiküller arasında demir esaslı manyetik nano-partiküllerin önemi büyüktür. Bunlar gösterdikleri olağanüstü fizikokimyasal özellikler sayesinde geniş kullanım alanı bulmakla birlikte, her geçen gün yeni potansiyel uygulamaları ortaya çıkmaktadır. Özellikle nano-partiküller içeren manyetik kolloidler ve ferro akışkanlar sızdırmaz contalarda, rulmanlarda ve hatta arabalarımızda bulunan amortisörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca demir esaslı manyetik nano-partiküler çeşitli sensörlerde, yüksek kaliteli renkli baskılarda toner malzemesi olarak, yeni nesil elektrik motorlarında, çevreye duyarlı soğutuculardada ve biyomedikal araçlarda farklı uygulamalara sahiptirler [18]-[21]. Nano-partiküllerin hangi endüstriyel alanda ne amaçlı kullanıldığı aşağıda detaylıca açıklanmıştır.

2.5.1 Tekstil Sektörü

Nano-partiküller naylon, polipropilen esaslı ve diğer polimerler bazlı tekstil ürünlerinin içerisine çeşitli yöntemler ile katılarak uzun süreli antimikrobiyal karakter sağlanır. Böylelikle kullanılan yüzeylerde mikropların büyümesini engellemek için uygun ortam yaratılır. Bu amaç için kullanılan nano boyutlu çinkooksit, bakıroksit ve gümüş partikülleri etkin antibakteriyel niteliklerine rağmen tekstil fiberlerinin renk, berraklık, yüzey parlaklığı, fiziksel özellikleri ve ergiyik akış özellikleri üzerine etkileri çok fazla olmayıp, halı/kilim fiberlerinde, çeşitli su filtrelerinde, sağlıkla ilgili araçlarda ve koku yapmayan çoraplar gibi çeşitli günlük kıyafet üretiminde kullanılmaktadır [6].

2.5.2 Kimya Sektörü

Nano-partiküller, yüksek yüzey alanı/hacim oranları sayesinde katalitik uygulamaların vazgeçilmezleri olmuşlardır. Otomotiv katalizörlerinde yaygın olarak kullanılan platinin yerini nikel nano-partiküllerin alması söz konusudur. Metal ve metal oksitlerine ek olarak soy bir metal olan altın da nano-boyutta yüksek yüzey aktifliğe sahip olduğundan katalizör işleviyle kullanılmaktadır. Demir grubu metaller ve gümüş nano-partikülleri katalizörlerde yaygın olarak tercih edilmektedir. Nano-partiküller kalıcı, anti bakteriyel, korozyona dirençli, yangın geciktirici ve yüzey koruyucu özelliklere sahip olduğundan evlerde, gıda üretim ve tüketim tesislerinde, arabalarda ve sağlık merkezlerinde kullanılan boyaların üretiminde önemli rol oynamaktadırlar. Ayrıca yosun ve midye gibi deniz canlılarının gemi ve diğer deniz taşıtlarının yüzeyine yapışmasını ve bu nedenle ana yapının zarar görmesini

engellemek için yapılan kaplamalarda da nano-partiküller kullanılmaktadır. Küçük boyutlarından dolayı nano-partiküller kaplama katmanı içerisinde sert deniz ortamında da tutunabilmekte ve üstün özellikleriyle istenilen verimi sağlamaktadır [6],[17],[18],[22]. Nano-partiküller su içerisinde sağlığa zararlı olduklarından dolayı istenmeyen arsenik, perklorat ve metil-t-bütil eterin kontrolünde kullanılmakla birlikte diğer toksik maddelerinin de yok edilmesinde uygulama bulmaktadır [24].

2.5.3 Enerji Sektörü

Günümüzde geleneksel enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve fiyatlarında ki artış insanlığı alternatif enerji kaynaklarına yönlendirmektedir. Bu amaçla nano-teknoloji geleneksel enerji üretiminin yanı sıra güneş pillerinden hidrojen yakıt pillerine kadar yenilenebilir enerji kaynaklarının da verimli kullanılmasında kendini göstermeye başlamıştır. Nadir toprak metaloksitleri yakıt hücrelerinin tasarımına farklılıklar getirmekte ve özellikle katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) elektrotların ve düşük sıcaklık elektrolitlerinin yapısında bulunmaktadırlar. Ayrıca nikel nano-partikülleri katalitik özelliklerinin yüksekliğinden dolayı katı oksit yakıt pillerinde anot olarak ve proton değişim membran (Polimer Elektrolit Membran, PEM) yakıt pillerinde iletken elektrolitik tabaka olarak platinin yerine kullanılmaktadır [6],[25].

2.5.4 Elektronik Sektörü

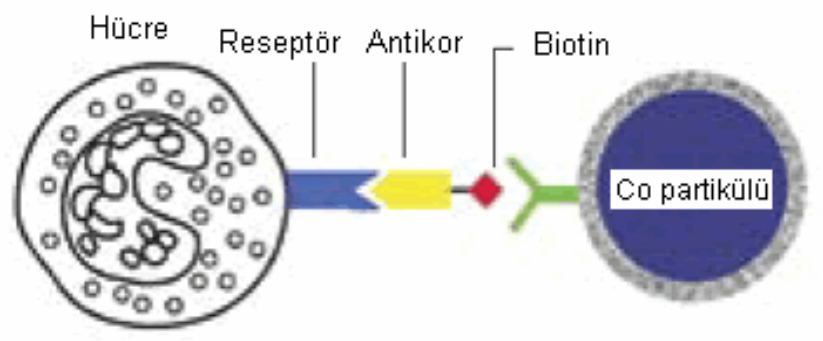
Elektrik sektörü için her geçen gün değeri artan manyetik nano-partiküllerin en önemli uygulama alanı veri depolama aygıtlarıdır. Özellikle demir grubu nano-partiküllerin sergilediği süperparamanyetik davranışı Terabit hafızaların oluşumuna zemin hazırlamıştır. 1990'ların sonralarından itibaren süperparamanyetik nano-partiküller sayesinde veri depolama yoğunlukları her geçen yıl iki katına çıkmıştır. Nano-partiküller ayrıca mikro elektronik makinalarda, fotonik bant boşluğuna sahip malzemeleri içeren aletlerde kullanılmaktadır [6],[17].

2.5.5 Kozmetik Sektörü

Nano-partiküller zararlı bileşenlerinden insan derisini korumak amacıyla güneş kremlerinin bileşimlerinde bulunmaktadır. Kullanılan başlıca partiküller ZnO, TiO_2 veya Fe_2O_3'tür. Ayrıca cilt temizleyiciler, yumuşatıcılar, kremler, diş macunu ve ağız bakım ürünleri, deodorantlar ve çeşitli koku gidericilerde de nano-partiküller kullanılmaya başlanmıştır [6],[15],[24],[26].

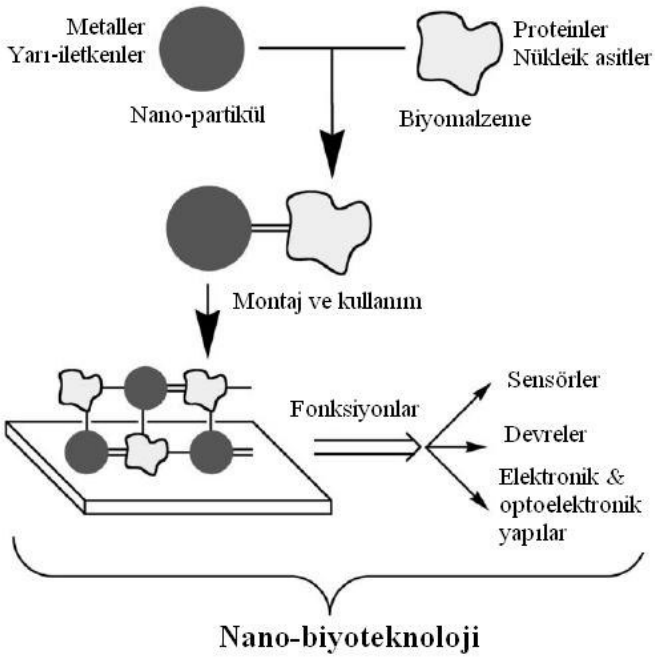
2.5.6 Biyomedikal Sektörü

Üstün optik, elektrik ve katalitik özellikleri sayesinde nano-partiküller biyomedikal sektöründe de yaygın uygulama alanı bulmuştur. Manyetik nano-partiküllerin medikal uygulamaları ise geniş ilgi çeken ve bilimsel çalışmaların odaklandığı bir alandır. Biyomedikal uygulamalarda manyetik nano-partiküllerin vücut içerisinde dıştan manyetik alan etkisiyle hareket ettirilme kabiliyetini temel almaktadır. Bu sayede istenilen organa taşınabilen, hareketsiz hale getirilebilen veya ısıtılabilen nano-partiküllerin kanser tedavilerinde, ilaç taşıyıcı olarak ve tanı ve/veya tedavi işlemlerinde hedef olarak kullanılmaktadır. Kobalt nano-partiküllerinin biyo tanımlama amacıyla hastalıklı hücrelerin tespitinde kullanımının şematik gösterimi Şekil 2.8'de verilmektedir. Özellikle manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi teşhis işlemlerinde vücuda enjekte edilen nano-partiküller hücre içerisine girmekte ve neden oldukları özel sinyaller ile kontrast yaratıcı olarak kullanılmaktadırlar [17],[18],[27].



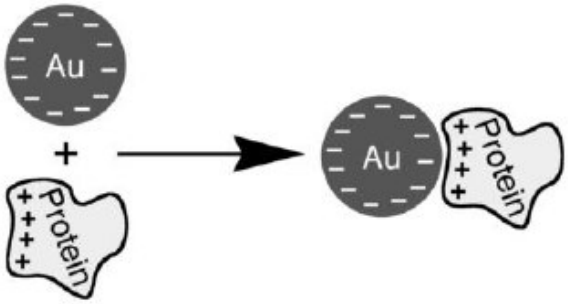
Şekil 2.8: Hastalıklı hücrenin nano-partikül kullanılarak tespiti [27]

Nano-partiküllerin biyomalzemeler ile işlenmesi sonucu medikal amaçla kullanılan fonksiyonel araçlardan hibrit sistemler sentezlenmektedir. Bunlar Şekil 2.9'da görüldüğü gibi biyomedikal amaçla kullanılan sensörler, elektronik devreler, eletronik ve optoelektronik yapılar olabilir. Biyolojik moleküller fiziksel adsorbsiyon, elektrostatik bağlanma, spesifik tanımlama ve kovalent eşlenme gibi farklı teknikler ile nano-partiküllere sabitlenerek sözü edilen hibrit sistemler oluşturulabilir [28].



Şekil 2.9: Nano-partiküllerin biyomalzemeler ile birleşimi sonucu oluşan fonksiyonel araçlar [28]

Elektrostatik bağlanma ile nano-partikül protein birleşmesi Şekil 2.10'da verilmiştir.

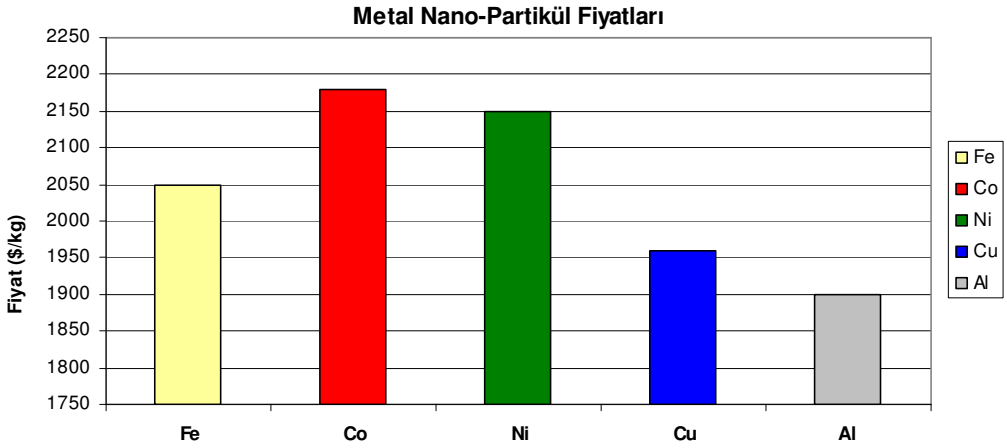


Şekil 2.10: Elektrostatik çekim ile nano-partikülün protein ile bağlanması [28]

2.6 Nano-Partikül Fiyatları

İleri teknoloji malzemelerin temelini oluşturan nano-partiküllerin kullanım alanları günden güne artmaktadır. Yüksek teknoloji ürünü olarak kabul edilen nano-partikül fiyatları ile aynı malzemenin hacimsel yapılı fiyatı karşılaştırıldığında ekonomik katma değerlerinin ne kadar yüksek olduğu görülmektedir. Mesela, sıcak haddelenmiş çeliğin kilogramı sadece 0,8 dolar iken aynı miktar demir nano-partikülleri ise 2050 dolar değerindedir. Başka bir demir grubu metal olan kobalt örnek gösterilirse hacimsel yapıda kilogramı 25 dolar iken ortalama 28 nm boyutlu partiküllerinin aynı ağırlıkta değeri ise aşağı yukarı 80 katına çıkarak 2180 dolar

olmaktadır. Nano boyutlu tozlarda kendi içerisinde ortalama boyut azalmasıyla önemli miktarda değer kazanmaktadırlar. Ortalama boyutu 63 nm olan nikel tozlarının değeri yaklaşık 1125 dolar/kg iken ortalama boyutun 20 nm'ye inmesiyle değeri iki katına yaklaşık 2150 dolar/kg'a çıkmaktadır. Günlük hayatta sıklıkla kullanılan metallerin nano partikül fiyatları Şekil 2.11'de verilmiştir [29],[30].



Şekil 2.11: Bazı metalik nano-partikül fiyatları [30]

2.7 Nano-Partiküllerinin İnsan Sağlığına Etkisi

Malzemeler nanometre skalasında hacimsel yapılarına nazaran tamamen farklı davranmaktadırlar. Hem partiküllerin küçük boyutuyla yüzey alanının ve bu sebeple reaktivitesinin artması hem de kuvantum etkilerinin önemli hale gelmesiyle farklı özellikler sergileyen nano-partiküller yararlı etkileri yanında canlı yaşamı için potansiyel risk teşkil etmektedirler. Değişen fiziko-kimyasal davranışlar partiküllerin toksikliğinin aynı kimyasal yapıdaki büyük partiküllerden farklı olabileceği anlamını taşır. Mesela bazı malzemelerin hacimsel yapıda zehirli etki göstermemesine rağmen nano boyutlu partiküller haline getirildiğinde söz konusu durum tersine dönmektedir. Nano-partiküllerin vücuda girişi solunum, ağız ve deri yüzeyinden absorpsiyonla rahatlıkla gerçekleşmekle birlikte, küçük boyutları sayesinde vücut içerisinde kolaylıkla hareket edebilmekte ve hücre içerisine kolaylıkla girebilmektedirler. Bu sayede iç organlara ulaşan nano-partiküller çok tehlikeli reaksiyonları başlatabilir. Örnek olarak inert, toksik olmayan ve biyouyumlu olduğu düşünülen alümina nano-partiküllerinin karaciğer ve böbrek granülomatozuna sebep olduğu tespit edilmiştir. Nano-partikül kökenli diğer potansiyel sağlık riskleri içerisinde astım, kronik bronşit, alerji ve kalp hastalıkları vardır [15]-[18].

2.8 Nano-Partiküllerin Ekosisteme Tesiri

2.8.1 Faydalı Tesirleri

Nano-partiküllerin bilinen kullanım alanlarında birisi de, su ve topraktaki çevresel kirliliği engellemek hatta oluşan zararların iyileştirilmesidir. Dünyadaki en bol metal olan demirden yapılmış ultra ince nano yapılı tozlar yeraltı sularının ve toprağın temizlenmesi için dikkat çekici etkiye sahip bir araçtır. Kullanımı 1997 yılında başlayan ve son yıllarda önemli miktarda ivme kazana demir nano-partiküller temizleme gücünü basitçe paslanmasından veya oksitlenmesinden almaktadır. Metalik demirin trikloreten, karbon tetraklorür, dioksin veya poliklorür bifenillerin (PCB) varlığında oksitlenmesi sırasında organik moleküller reaksiyona uğrayarak daha az toksik özellikli basit karbon bileşiklerine parçalanırlar. Bununla birlikte kurşun, nikel, civa ve hatta uranyum gibi zararlı ağır metallerin bulunduğu ortamda demirin oksitlenmesi sonucu indirgenen bu metaller çözünmez yapıya dönüşerek toprakta kilitli kalması sağlanır ve suda çözünüp gıda zincirine katılması engellenir. Demirin herhangi bir toksik özelliği bilinmemekle birlikte, kayalarda, toprakta, suda ve hatta dünyanın neredeyse her yapısında bulunan bir maddedir [15],[31],[32]. Demir hidroksitin de yüksek verimli yüzey tutuculuğu sayesinde su içerisindeki arseniğinin ayrılmasının mümkün olduğu Bayer araştırmacıları tarafından kanıtlanmıştır [33]. Bununla birlikte 40 nm boyutlarındaki lantanyum temelli bileşikler su içerisindeki fosfatı absorplayarak özellikle balık çiftlikleri ve havuzlarında ekosistemi bozabilecek aşırı yosun oluşumunun önüne geçerler [34].

Rusya Bilim Akademisinde yapılan çalışmalarda da demir nano-partiküllerini içeren solüsyon kullanılarak domates tohumlarının filizlenmesinde ilerleme rapor edilmiştir [35]. Ayrıca demir nano-partikülleriyle beslenen balıkların %30 oranına kadar daha hızlı büyüdükleri gözlemlenmiştir [34]. Görüldüğü üzere demir nano-partiküllerini kullanarak hormon veya ilaç kullanıp çevreye zarar vermeden daha verimli tarımsal üretim yapılması mümkündür. Fakat bilinmesi gereken kritik nokta nano-partiküllerin çevresel etkileri üzerinde yeteri kadar detaylı çalışma yapılmamış olması ve çevreyi temizlemek için kullanılmalarına rağmen yüksek reaktifliklerinden dolayı istenmeyen zararlı bir yapıya dönüşebilmeleridir. Hatta demirin ekosistem üzerindeki toplam tesiri hakkında çok az bilgi mevcuttur [15].

2.8.2 Zararlı Tesirleri

Nano-teknoloji gibi her yeni teknoloji insanlığa faydalı hizmetler ile birlikte bilinmeyen veya umursanmayan gizli kalmış zararlı etkileri de yanlarında taşımaktadır. Nano-partiküller insanlara doğrudan zarar verebileceği gibi dolaylı olarak tüm canlı hayatını etkileyen çevresel tesirlere de yol açabilirler. Bunlar arasında ozon üretimini arttıran fotokatalizör veya toksik malzemelerin taşıyıcı rolünü üstlenmeleri sayılabilir. Kültürel miras ve ekosistem nano-partiküllerin kontrolsüz çevreye yayılmasından dolayı çeşitli hasarlara uğramaktadır. Ne yazık ki insanların araba kullanması gibi günlük bir çok aktivitesi atmosfere nano-partiküllerin dağılmasına sebep olur [17],[18].

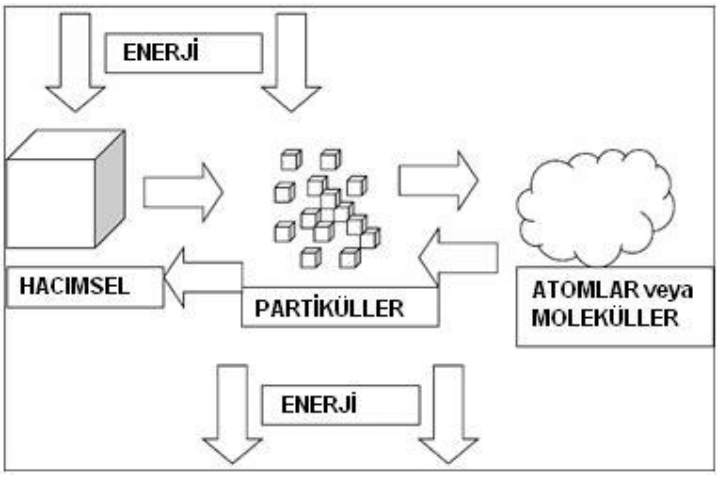
Önemli bir kaygı da nano-partikül sebepli ekolojik tahribatın sadece günümüzle sınırlı kalmaması göz önüne alınmayan problemlerin yıllar hatta on yıllar sonra açığa çıkma durumudur. Yıllar önce asbest güvenli bir malzeme olarak düşünülmekte ve mahvedici etkileri olan Creutzfeldt-Jakob hastalığına (CJD) sebep olduğu yıllarca saklanmıştır. Nano-partiküllerin tüketim ürünlerinde kullanımıyla yayılması sonucu ekolojik sistem üzerindeki etkisi felaket olacağını savunan düşünceler bulunmaktadır [36].

3. TOZ – PARTİKÜL ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Metal tozu DIN ve ASTM standartlarına göre ortalama boyutu 1 mm'den küçük olan yığının parçası olarak tanımlanmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi 100 nm altı tozlara ise nano-partikül denmektedir. Elde edilen toz boyutlarının 1 mm ile 100 nm arasında farklılık göstermesi direk olarak üretim yöntemi ve koşullarıyla alakalıdır. Dolayısıyla hem nano boyutlu tozların hem de demir tozlarının üretim yöntemlerinin açıklanması konunun aydınlatılması için gereklidir.

3.1 Nano-Partikül Üretim Yöntemleri

Nano-partiküllerin üretiminde kullanılan yöntemler; aşağıdan yukarı "bottom up" ve yukarıdan aşağı "top down" olarak adlandırılan iki ana yaklaşım altında incelenmektedir (Bknz. Şekil 3.1). Yukarından aşağıya yaklaşımına dahil olan yöntemlerde hacimsel malzemeye dışarıdan mekaniksel ve/veya kimyasal işlemler ile enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano boyuta kadar inebilecek küçük parçalara ayrılması esas alınmaktadır. Yukarıdan aşağıya yaklaşımı ile çalışan yöntemlere verilebilecek en genel örnekler; mekanik öğütme ve aşındırma olabilir. Bu tekniklerde klasik öğütme işlemlerinden çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme veya yüksek hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadırlar. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil yöntemler ise; atomik veya moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar ile büyüterek partikül oluşumunun gerçekleştirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Nano-kristalin metal ve alaşımlarının üretiminde kullanılan ilk yöntem olan gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdan yukarıya yaklaşımıyla çalışmaktadır. Kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol jel ve sprey piroliz yöntemleri de bu yaklaşımın en çok bilinen diğer üyeleridir [37]-[40].



Şekil 3.1: Nano-partikül üretiminde kullanılan yaklaşımlar [37]

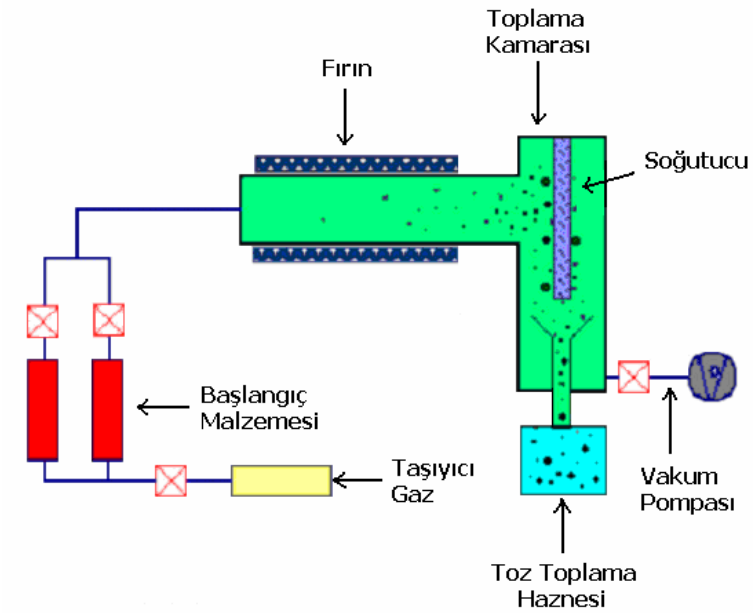
Partikül üretiminde kullanılan yöntemlerin yukarıda açıklanan ayrım dışında fiziksel veya kimyasal temelli olarak da iki ayrı sınıflandırılması mümkündür. Mekanik enerjinin kullanıldığı gibi fiziksel özelliklerin ön plana çıktığı yöntemler fiziksel ve kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yöntemler ise kimyasal temelli olarak kabul edilmektedir [37].

3.1.1 Kimyasal Buhar Yoğunlaştırma Yöntemi

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi (CVC) ilk olarak 1994'de Almanya'da geliştirilmiş olup, yüksek miktarda nano-partikül üretimi için ideal bir yöntemdir [40],[42]. Bu yöntemde başlangıç malzemesi olarak metalorganikler, karboniller, klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolaylıkla geçebilen bileşikler kullanılmaktadır [43]. CVC yöntemin en büyük avantajı farklı kimyasal içerikli başlangıç malzemelerinin ticari olarak kolaylıkla temin edilmesinden dolayı neredeyse her çeşit malzemenin geniş kimyasal bileşimde üretiminin mümkün olmasıdır [41],[42]. Aglomera olmamış nano-partiküllerin hazırlanması ve isteğe bağlı olarak çekirdek-kabuk veya içi boş partiküllerin üretilebilirliği yöntemin başka bir avantajı olarak kabul edilebilir [42],[44]. Konu ile ilgili makaleler incelendiğinde yöntemin özellikle demir grubu nano-partiküllerin bilimsel çalışma amacıyla üretiminde yaygın olarak kullanıldığı göze çarpmaktadır.

Yöntem temel olarak gaz fazındaki malzemenin ısıl parçalanması ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. İşlem akışı kısaca başlangıç malzemesinin gaz fazına geçtiği bölgeye gaz akışı verilerek buharın reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınıp burada ısıl parçalanması sağlanır. Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N_2 gibi

inert gazlar kullanılmakla birlikte bileşiğin redüklenmesi için H_2, CO veya CH_4 gibi gazlar da taşıyıcı gaza ilaveten kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan atom kümeleri veya nano-partiküller fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanı içerisinden sıvı azot geçen bir çubuğun kapalı bir bölme içerisinde partiküllerin çöktürülmesidir. Şekil 3.2'de CVC yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2: Kimyasal buhar çöktürme (CVC) yönteminin şematik gösterimi [45]

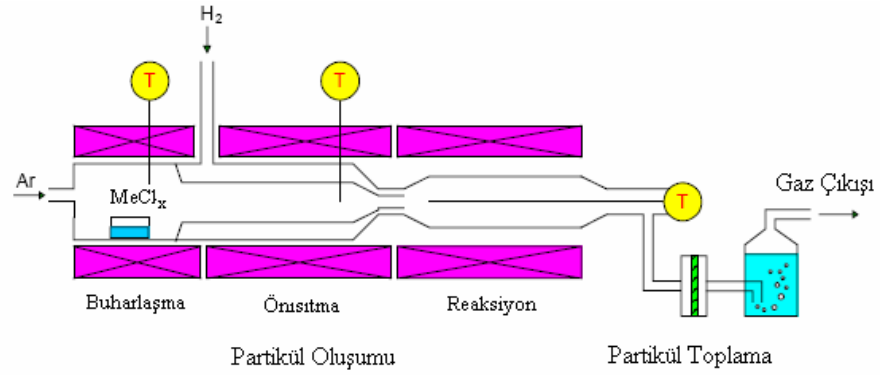
CVC yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalinetisi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir [41]-[47].

3.1.2 Hidrojen Redüksiyonu Yöntemi

Gaz fazında redüksiyon yöntemi ile metalik nano-partiküllerin üretimini gerçekleştiren bir yöntem olup, yapılan çalışmalar incelendiğinde özellikle demir grubu metal (Fe, Ni ve Co) nano-partiküllerinin laboratuar ölçekli sentezlenmesinde kullanıldığı anlaşılmaktadır. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi yöntem; partikül oluşumu, partikül toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.

Yöntemin ilk aşamasında kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı ve/veya redükleyici bir gazla ön ısıtılmış bölgeye taşınır. Daha sonra redüksiyon

reaksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak partikül oluşumu gerçekleştirilir.

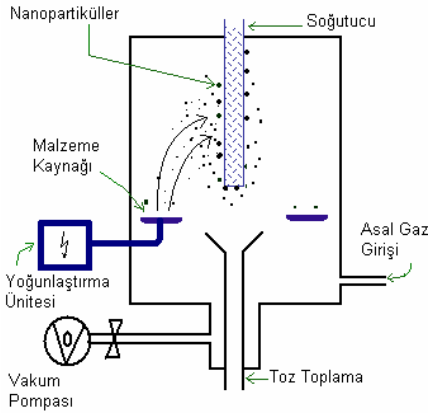


Şekil 3.3: Hidrojen redüksiyon yöntemi [48]

İşlem sırasında hidrojen gazı tek başına hem redükleyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabileceği gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirler. Bu yöntemde reaktantların konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış bölgenin sıcaklığı ve buhar/partikülün fırın içerisinde kalış süresi partikül boyutu, boyut dağılımı ve kristalinetisini kontrol eden faktörlerdir [48],[49]. Bu yönteme ek olarak metal oksitlerin ince toz partikülleri halinde öğütülmelerini takiben hidrojen redüksiyonuyla metalik nano-partiküllerin ve nano-tellerin üretilmesi mümkün olup metalik partiküllerin endüstriyel üretimleri için optimizasyon çalışmaları yapılmaktadır [50],[51].

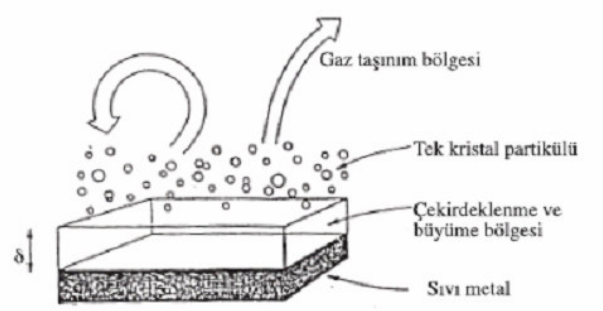
3.1.3 Asal Gaz Yoğunlaştırma

Birringer ve arkadaşları tarafından ilk defa 1984 yılında nano-partikül üretimi için kullanılan asal gaz yoğunlaştırma (IGC) yöntemi nano-kristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doygun buhar fazından üretiminde kullanılan en eski tekniktir [40]. IGC yöntemi çok yönlü oluşundan dolayı günümüzde laboratuar ölçekli nano-yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır [52]. Yöntemde metalik, seramik ve kompozit nano-partiküller üretilebildiği gibi oksijen gibi bir reaktif gaz kullanılarak oksitler veya diğer bileşikler de üretilebilir [52],[53]. Yöntem, teknik olarak soğuk bir günde suyun ısıtılmasına benzemektedir. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşiminden dolayı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlacıklarının yoğunlaşması gerçekleşir [45]. Şematik görümü Şekil 3.4'de verilen asal gaz yoğunlaştırma tekniği aşağıdaki işlemlerden oluşmaktadır:



Şekil 3.4: Asal gaz yoğunlaştırma yönteminin şematik görünümü [45]

Buhar oluşumundan önce sistem vakuma alınıp 1 – 50 mbar asal gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır. Buharlaşma W, Ta veya Mo potalarda gerçekleştirilir. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınlarında atom kümelerini oluştururlar. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve partikül oluşumu Şekil 3.5'de gösterildiği gibi sıvı metale yakın bölgede gerçekleşir. Bu sebepten yüksek gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını artıracağından daha hızlı soğuma ile çok ince partiküllerin oluşmasını sağlamaktadır [40],[45], [54]-[56].



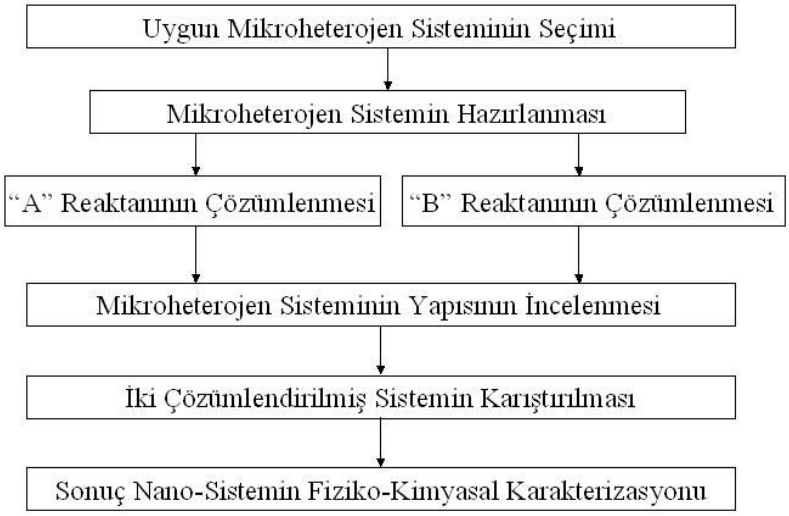
Şekil 3.5: Partikül büyüme mekanizması (partikül çekirdeklenmesi ve büyümesi δ ile gösterilen eriyik bölgenin hemen üzerinde olmaktadır) [56]

Sentezlenen nano-partiküllerin boyutu sistemde kalma sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve asal gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan asal gazın kütlesinin artması partikül boyutunda da artışa sebep olacaktır [45].

3.1.4 Mikroheterojen Sistemlerden Nano-Partikül Üretimi

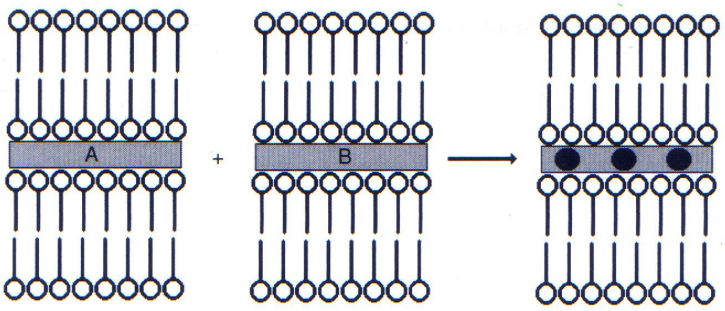
Aşağıdan yukarıya yaklaşımla moleküler seviyeden nano-partikül üretimi için kullanılan sentetik metotlar, farklı mikroheterojen sistemlerin kullanımını temel alır. Bahsedilen mikroheterojen sistemler sıvı kristaller, jeller, misel çözeltileri ve mikroemülsiyonlar formunda olabilirler. Bunlar hızlı ve düşük maliyetli teknikler olup, metaller, oksitler, sülfatlar ve suda çözünmeyen maddeler ile birlikte suda çözünebilir inorganik ve organik malzemelerin nano boyutta sentezlenmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca yöntem, çekirdek-kabuk, katkılı, sandviç veya poröz nano-partiküllerin üretiminde kolaylıkla kullanılabilmektedir. Mikroheterojen sistemler son ürün olarak pratik uygulamalara sahiptir. Manyetik, elektrik, ıslatma ve/veya yağlayıcı özelliklere sahip olabilen ve günden güne ilginin arttığı bu tür sistemlere nano akışkanlar denmektedir. Özellikle manyetik nano akışkanlar günümüzde medikal sektörden otomotiv sektörüne kadar geniş kullanım alanı bulmuştur [17].

Nano-partiküllerin mikroheterojen sistemler içerisinden sentezlenmesi birbirini takip eden işlemler sonucu gerçekleşmektedir. Yöntemin en önemli adımları (i) istenen nano-malzemeye göre uygun mikroheterojen sistemin seçilmesi, (ii) reaktanların çözümlenmesinden sonra yapılarının incelenmesi ve (iii) karıştırma işlemi ve zaman bağımlılığından ortaya çıkan sistemin fiziko-kimyasal özelliklerinin karakterizasyonudur. Şekil 3.6'da mikroheterojen sisteme ait nano-partikül üretim akış diyagramı verilmektedir. Genellikle oda sıcaklığında gerçekleşen sentezlenme işlemi ince boyutu, polidisperziteye ve 1D, 2D ve 3D nano-partikül dizilimlerinin hazırlanmasına izin verir. Ayrıca atomik/moleküler boyuttan nano-partikül sentezi yaklaşımına dayandığı için uygun mikroheterojen sistem seçimiyle nano-partikül boyut ve şekli kontrol edilmektedir [17].



Şekil 3.6: Mikroheterojen Sisteme Ait Akış Diyagramı [17]

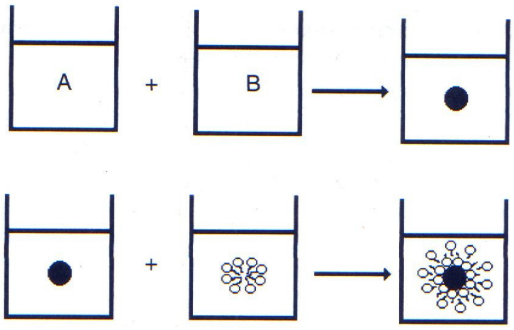
Bu yöntem, metalik nano-partiküllerin ve demir içeren manyetik nano-partiküllerin sentezlenmesi için elverişlidir. Buna en genel örnek olarak manyetik γ-Fe_2O_3 nano-partiküllerinin mikroheterojen sistem ailesinde bulunan sıvı kristaller içerisinden üretimi verilebilir. Bu işlemde, demir oksit tozları Fe (III) ve Fe (II) tuzlarının sulu çözeltilerine alkali ilavesini takiben ferrik nitrat ile asitleştirme ve oksitlenme sonucu sentezlenmektedirler. Sıvı kristaller içerisinden nano-partikül sentezinin şematik görünümü Şekil 3.7'da verilmiştir. Ayrıca aynı partiküllerin $FeCl_3$ ve NaOH içeren sulu çözeltilerden farklı bir mikroheterojen sistemi olan tek ve çok katlı katmanlardan sentezlemeleri de mümkündür.



Şekil 3.7: Sıvı kristaller içerisinden nano-partikül sentezinin şematik görünümü [17]

Manyetik özellikli ve 10 nm boyutlarına sahip $Co_xFe_{3-x}O_4$ nano-partikülleri sodyum dodesilsülfat çözeltilerinin içerisine $Fe(NO_3)_3$ ve $Co(NO_3)_2$ eklenmesini takiben NaOH ilavesi ile sulu misel çözeltilerinden Şekil 3.8'de görüldüğü gibi

sentezlenmektedirler. Özetle verilen örneklerde olduğu gibi metalik, yarıiletken, manyetik nano-partiküller farklı çözeltiler içerisinden rahatlıkla üretilebilirler [17].



Şekil 3.8: Misel çözeltileri içerisinde nano-partikül sentezi içereni mikroskobik proses [17]

3.1.5 Alev Sentezi

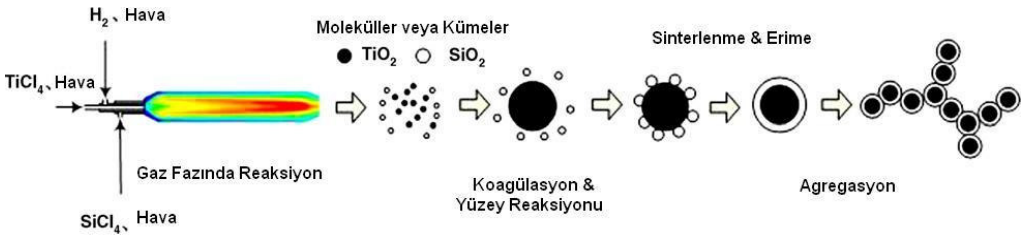
Nano-partiküllerin ticari miktarlarda üretimi için yaygın olarak kullanılan alev sentezi tekniği diğer metotlardan farklı avantajlara sahiptir. Bunlar kimyasal bileşim aralığı, partikül morfolojisinin kontrolü, partikül boyut dağılımının kontrolü ve düşük maliyettir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nano-partiküllerin üretimi için uygundur. Nano-partikül üretiminde endüstriyel boyutta üretim amaçlı kullanılan alev reaktörünün fotağrafı Şekil 3.9'de verilmiştir.



Şekil 3.9: Endüstriyel boyutta, ticari amaçlı kullanılan alev reaktörü [57]

Buhar fazından sentez yöntemleri arasında bulunan alev sentezi tekniğinde kolay uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, oluşan

buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev ortamına taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşimiyle de nano-partikül oluşumu gerçekleşmektedir. Kabuk/çekirdek nano-partiküllerinin üretiminde de kullanılan alev sentezi yönteminin şematik görünümü Şekil 3.10'da verilmektedir [53],[57],[58].



Şekil 3.10: Kabuk/çekirdek nano-partikül üretiminin şematik görünümü [58]

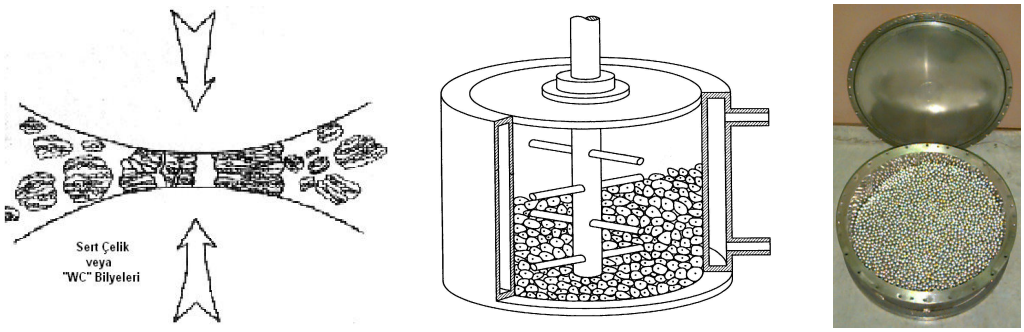
Alev sentezi diğer yöntemlere yardımcı olarak da kullanılan bir tekniktir. Özellikle sprey pirolizi ile sıvı çözeltilerden meydana getirilmiş aerosolun alev ortamına taşınıp reaksiyonuyla nano-partikül sentezi gerçekleşmektedir [53],[59].

3.1.6 Mekanik Aşındırma

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

- Aşındırmalı Öğütücüler
- Gezegen Öğütücüler
- Titreşimli Öğütücüler
- Yüksek Enerjili Bilyalı Değirmenler

Tozların ince partikül boyutuna inebilmesi için gerekli enerji kullanılan yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilir. Şekil 3.11'da mekanik aşındırma işleminin şematik görünümleri ve bilyeli öğütücü görünümü verilmiştir.



(a) (b) (c)

Şekil 3.11: Mekanik aşındırma işlemleri (a),(b) şematik görünüm ve (c) bilyeli öğütücü [22],[60],[61]

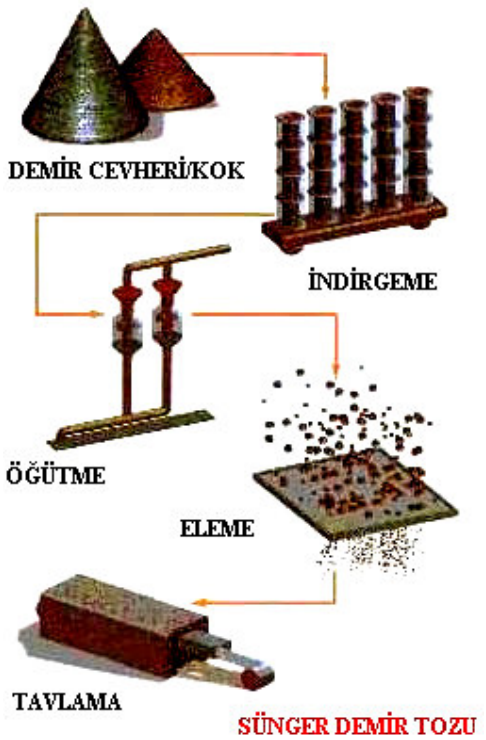
İşlemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine kullanılan bilya bileşiminden safsızlık karışmasıdır. Ayrıca açık atmosferde gerçekleşen proseslerde metalik partiküllerde oksitlenmekte veya yüzeyde azotlu yapılar oluşmaktadır. Fakat bu sorun öğütücü haznesinin asal gaz ile doldurulması ve sızdırmaz uygun contaların kullanılmasıyla zorda olsa ortadan kaldırılabilmektedir [22],[40].

3.2 Demir Tozu Üretim Yöntemleri

Demir tozları, demir dışı metal tozlarına göre daha düşük maliyetle üretilebildiklerinden, diğer metal veya ametallerden daha üstün özelliklere sahip olduklarından, mukavemet-ağırlık-fiyat oranının uyguluğundan ve yeteri miktarda hammaddeye sahip olunduğunda dolayı toz metalurjisi ürünlerinde en çok kullanılan malzemedir. Demir tozlarının kullanımı sadece toz metalurjisi uygulamalarıyla sınırlı olmayıp, üretilen demir tozlarının üçte biri kaynak çubuklarında, alev kesicilerde, gıda zenginleştirmesinde, elektronik, manyetik ve kimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu bölümde geniş kullanım alanına sahip demir tozlarının endüstriyel üretimleri açıklanacaktır [62].

3.2.1 Höganäs Prosesi

Demir tozu oksitlerinin karbon ile redüksiyonu bilinen en eski toz üretim yöntemidir. 1900'lerin başında İsveç'te Höganäs tarafından geliştirilen yöntem, günümüzde İsveç ve ABD'de modifiye edilmiş versiyonu ile endüstriyel anlamda demir tozu üretiminde büyük bir öneme sahiptir. Proses akışı Şekil 3.12'de verilen yöntemde, hammadde olarak öğütme ve manyetik ayırma gibi zenginleştirme işlemlerinden geçmiş yaklaşık %71,5 demir içeren saf manyetit (Fe_3O_4) cevheri kullanılmaktadır. Ön hazırlama işlemlerinden geçirilen hammadde, kok ve kireçtaşı ile karıştırıldıktan sonra seramik tüpler içinde indirgenmenin gerçekleştiği sürekli fırınlardan geçirilir. 1260°C'de gerçekleşen redüksiyon sonunda elde edilen metalik demir tozlarının sinterlenme ile birbirlerine yapışması sonucu fırın çıkışında kek şeklinde sünger demir elde edilir. Yöntemde bir kampanya süresi toplan 68 saat sürmektedir. Sünger demir daha sonra öğütülüp, metalik olmayan malzemelerden ayrılır ve elenir. İstenilen boyutun üzerindeki tozlar toz metalurjisi ürünleri dışında kullanılırken diğerleri 870°C'de tavlama işlemine tabi tutularak karbon ve oksijen içeriği düşürülür. Tavlama sonrası ürünlerde çok az sinterlenme olduğu için öğütme işlemiyle kolaylıkla tekrar toz haline getirilir.

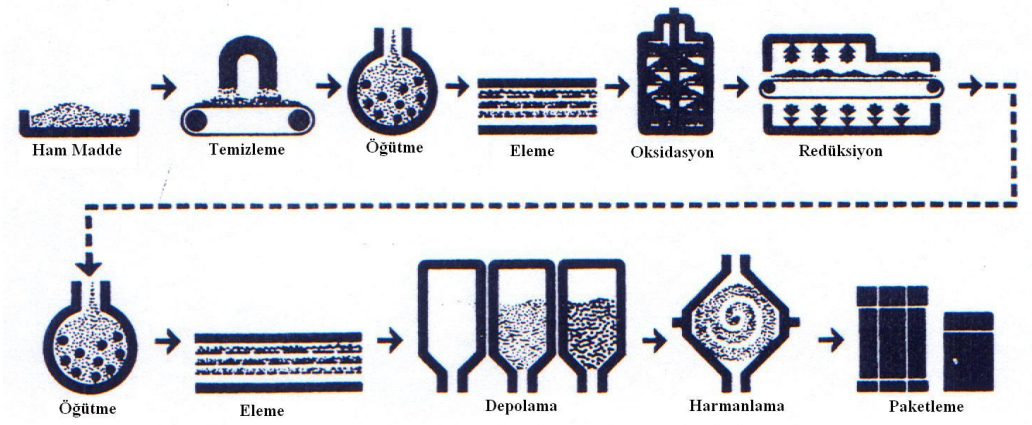


Şekil 3.12: Sünger demir tozu üretiminin şematik görünümü [63]

Höganäs prosesi ile üretilen demir tozları yüksek empürite içeriklerinden dolayı toz metalurjisiyle üretilen demir-çelik ürünlerinde gerekli safiyeti ve yeterliliği sağlayamazlar. Ayrıca partikül boyut ve dağılımı, partikül şekli ve porozite değerleri yöntemin diğer dezavantajlarını oluşturur [62]-[65].

3.2.2 Pyron Prosesi

Pyron prosesi, kullanılan hammadde farklılığından dolayı alternatif bir yöntemdir. Şekil 3.13'den görüleceği üzere proseste kullanılan başlangıç hammaddesi manyetik ayırma ile temizlenmiş olan toz, ikinci adımda öğütme işlemi ile istenilen toz boyutuna getirilmektedir. Öğütülmüş tozlar 980°C'de oksidasyona tabi tutularak Fe_2O_3'e dönüşümü sağlanır. Bu adım tozlarda aynı özelliklerin sağlanması için önemlidir. Oksitlenen toz karışımı bir sonraki adımda elektrik fırınları içerisinde 980°C'de hidrojen redüksiyonuyla demire indirgenirler. Bu işlem adımı sırasında sıcaklık kontrolü ve malzemenin fırın içerisinden geçiş hızı toz özelliklerini kontrol eden önemli parametrelerdir. Fırın çıkışında sinter keki olarak tabir edilen ve yüksek sıcaklıktan dolayı dolayı birbirlerine yapışmış partiküller öğütme ile rahatlıkla kırılabilir.



Şekil 3.13: Pyron prosesi ile demir tozu üretiminin şematik görünümü [62]

Bu proseste partikül boyutu ve boyut dağılımı ilk başta yapılan öğütme işlemiyle tahmin edilebilir. Ayrıca Pyron demir tozları ince poroziteye ve süngerimsi bir mikroyapıya sahiptir. İnce poroziteli yapısından dolayı bu tozların kompaktları diğer yöntemlerle üretilen tozlara göre daha hızlı sinterlenir [62].

3.2.3 Karbonil Metalurjisi

Demir grubu metallerin çok ince tozları karbonillerin buhar fazında parçalanmasıyla üretilmektedir. Karbonil prosesi için ilk patent başvurusu Ludwing Mond tarafından 1890 senesinde yapılmıştır. Demir tozlarının üretimi demir pentakarbonilin ($Fe(CO)_5$) parçalanmasına dayanmaktadır. Demir pentakarbonil oda sıcaklığında sıvı fazda bulunan ve 102,8°C buharlaşma sıcaklığına sahip bir bileşiktir. Yöntemde hammadde olarak kullanılan demir pentakarbonil indirgenmiş sünger demir ile karbon monoksit arasında, yüksek basınç (130-180 atm) ve 170-200°C sıcaklık aralığında gerçekleşen ekzotermik reaksiyonla üretilir. Saflaştırma işlemlerinden sonra 200-250°C arasında demir pentakarbonilin buhar fazında parçalanmaya uğramasıyla yüksek karbonlu demir tozları üretilir. Günümüzde ABD'de GAF şirketi ve Avrupa'da BASF bu yöntemi kullanarak demir tozlarının üretimini gerçekleştirmektedirler [62],[66],[67].

3.2.4 Elektrolitik Demir Tozu Üretimi

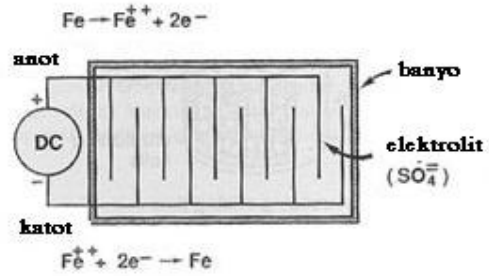
Elektrolitik yöntemle elde edilen demir tozunun safiyeti bilinen tüm demir tozu üretim tekniklerinden daha yüksektir. Bu yöntem, düzensiz şekilli partiküller ve birim ağırlık başına yüksek yüzey alanına sahip toz sağlamaktadır. Yüksek safiyet ve düzensiz partikül yapısı sayesinde bu tozlar mükemmel preslenebilirlik ve ham mukavemet özelliklerini göstermektedir. Ticari demir tozları arasında elektrolitik demir tozlarının safiyetine yaklaşabilen karbonil yöntemiyle üretilen tozlardır. Fakat bu tozlarda yüksek miktarda karbon ve azot içermektedirler ve ayrıca daha yüksek maliyete sahiptirler.

Elektrolitik yöntemle metalik toz üretiminde iki yaklaşım vardır. Bunlar

a) katot üzerine zayıf yapışmış toz biriktirme.

b) katot yüzeyinde birikmiş metal katmanının öğütme işlemleri ile toz haline getirilmesi.

Elektrolitik demir tozu üretimi ikinci yaklaşım ile gerçekleştirilmekte olup (Bknz. Şekil 3.14), yoğun, gevrek ve kalın metal katmanlar çeşitli öğütme yöntemleri kullanılarak toz haline getirilir. Öğütme aşamasından sonra isteğe bağlı olarak tavlama işlemi (hidrojen atmosferinde yapılacak tavlama işlemi ile tozların oksijen içeriğinde azalma)yapılabilmektedir.



Şekil 3.14: Demir elektroliz hücresinin şematik görünümü [68]

Demir elektrolizinde klorürlü veya sülfatlı olmak üzere iki çeşit elektrolit kullanılmaktadır. Her ikisi de birbirlerine karşı çeşitli avantajlara sahiptir. Örneğin klorür banyoları ferroklorürlerin sudaki yüksek çözünürlüğünden dolayı daha fazla demir iyonu içermektedir [62],[66],[67].

3.2.5 Akışkan Yatak Redüksiyonu

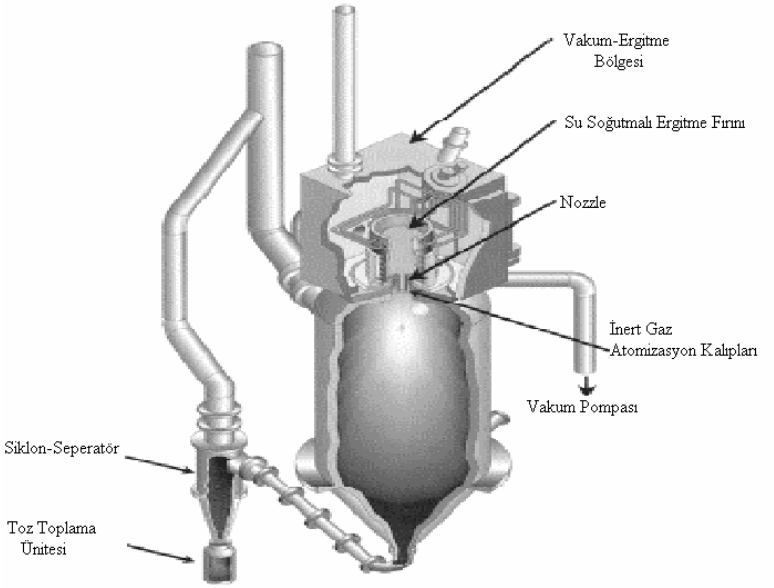
Akışkan yatak redüksiyonu endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir proses olup, akışkan yatakta metaloksitlerin redüklenmeleri gibi metallerin oksitlenmesi de mümkündür. Fakat demir oksitlerden akışkan yatak redüklenmesi ile toz üretimi 1958 - 1970 yılları arasında popüler olmuş olup, daha sonraki senelerde atomizasyon, elektrolitik yşntem ve karbonil prosesi bu yöntemin yerini almıştır.

Yüksek saflıktaki demir cevherinin veya demir oksidin akışkan yatakta direk olarak hidrojen ve/veya karbonmonoksit ile demire indirgenmesiyle metalurjik uygulamalar için hazır ürün elde edilir. Direk demire indirgenmede hematit (Fe_2O_3) peletleri terci edilmektedir. Manyetit peletlerinin kullanılması halinde yüzeyde oluşturduğu yoğun demir kabuk gaz difüzyonunu engelleyerek redüksiyon süresini artmasına sebep olmaktadır. Redüksiyon sırasında partiküllerin birbirine yapışması yöntemin en büyük problemidir [62].

3.2.6 Atomizasyon

Demir ve çelik tozlarının üretiminde yaygın olarak kullanılan atomizasyon tekniğinin prensibi bir potanın dibindeki delikten akmakta olan ergimiş metalin üzerine basınçlı gaz veya sıvı jeti yollamaktır. Buna göre atomizasyon, ergimiş sıvı metalden yüksek basınçlı ve hızlı bir akışkanın etkisiyle sıvı damlalarının oluşumu ve bunların toz partikülleri halinde katılaşması olarak açıklanabilir. Ergimiş metallerden yola çıkıldığından farklı bileşimde alaşım tozlarının üretilmesinde geniş bir esneklik

sunan atomizasyon tekniği kullanılan atomize edici ortama göre kendi içerisinde su, gaz ve yağ atomizasyonları olarak sınıflandırılabilir. Şematik görünümü Şekil 3.15'de verilen gaz atomizasyonunda hava, azot, argon, helyum veya bu gazların karışımı kullanılabilir. Suyun viskozitesi, yoğunluğu ve soğutma kapasitesi gazlardan yüksek olduğundan düzensiz şekilli partiküller üretilir. Ayrıca su atomizasyonu sonucu partiküllerde özellikle özel alaşımlı çeliklerde oksidasyon oluşur. Buna karşılık gaz atomizasyonun ile küresel morfolojiye sahip partiküllerin üretimi gerçekleştirilmekle birlikte inert gazlar kullanılarak oksidasyonun da önüne geçilmektedir. Fakat maliyet olarak uygunluğundan dolayı su atomizasyonu düzensiz şekilli demir esaslı alaşım tozlarının kitlesel üretiminde kullanılır.



Şekil 3.15: Dikey gaz atomizasyonunun şematik görünümü [65]

Atomizasyon tekniğinde tozların boyut, boyut dağılımı ve şeklini kontrol eden parametreler kullanılan jet, üretilen metal ve jet geometrisine bağlıdır. Jetin etkileri kullanılan su veya gazın basıncı, hızı, debisi, viskozitesi ve soğutma kapasitesi olarak sıralanabilir. Üretilen metalin katılaşma sıcaklık aralığı, bileşimi, viskozitesi, yüzey gerilimi, aşırı ısısı, yoğunluğu, metal besleme hızı ve sıvı akışının çapı ise etkili diğer parametrelerdir. Ayrıca jet ile metal akışı arasındaki mesafe ve jet ile svı metalin çarpışma açısı gibi jet geometrisinin de toz morfolojisi üzerinde etkisi olur. Demir tozlarının su atomizasyonu ile üretiminde kullanılan kendi aralarında ufak farklılıklara sahip dört önemli proses vardır. Bunlar, Quebec Metal Tozları (QMP), Domfer, Kobe/Kobelco ve Kawasaki prosesleridir [62],[63],[65]-[68].

4. SPREY PİROLİZ

Sprey piroliz (SP) yöntemi, ince taneli tozların üretiminde plazma reaktörleri ve lazer aşındırma yöntemleri gibi gaz yoğunlaştırma metotlarına ve sol-jel tekniği gibi farklı yöntemlere kıyasla daha ekonomik ve çok yönlü olmasından dolayı geniş kullanım alanı bulmaktadır. Bununla birlikte SP yöntemi küresel, aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime ve morfolojiye sahip mikro-nano partiküllerin üretilmesine imkan sağlamaktadır. SP yöntemiyle metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik malzemelerin toz ve ince tabaka (film) halinde çözeltilerinden hazırlanması mümkündür [69]-[72]. Klasik bir SP yönteminde üretilecek malzemeyi içeren sulu çözelti atomize edilerek başlangıç damlacıklarını barındıran aerosol olarak adlandırılan buhar oluşumu sağlanır. Oluşturulan aerosol taşıyı gaz ile fırın ortamına taşınarak katı reaksiyon sonucu partikül oluşumu gerçekleşir [72].

SP yöntemini önemli hale getiren bu özelliklerine rağmen bu tekniğin toz üretim mekanizması kesin olarak açıklanabilmiş değildir. SP yöntemiyle üniform nano-partiküllerin kitlesel üretiminin gerçekleştirilmesi ve yöntemin değerinin arttırılması amacıyla toz oluşum mekanizmasının tam olarak açığa kavuşturulması gerekmektedir [69].

SP yönteminin genel prensibi üretilecek malzemeyi içeren çözeltiden aerosol oluşturulmasını ve bunu takiben ısıl parçalanma reaksiyon adımları sonucu istenilen kompozisyonda partikülün üretilmesidir. Bunun gerçekleşmesi için SP yöntemi temel olarak dört adımdan oluşmaktadır. Bunlar (1) çözeltiden aerosol damlacıklarının oluşumu, (2) buharlaşma ile damlacığın çekilmesi, (3) damlacığın dönüşümü (reaksiyonu), (4) katı partikül oluşumu olarak sıralanabilir [69],[73].

Yöntemin en kritik noktasını oluşturan çözeltiden damlacık oluşumu farklı atomizasyon teknikleriyle gerçekleştirilebilir. Kullanılan atomizasyon tekniğine göre sprey piroliz yöntemi de kendi içerisinde sınıflandırılmaktadır. Çözeltiden damlacık oluşumu iki akışkan atomizasyonu (yüksek hızlı hava ile sıvı atomizasyonu) ve

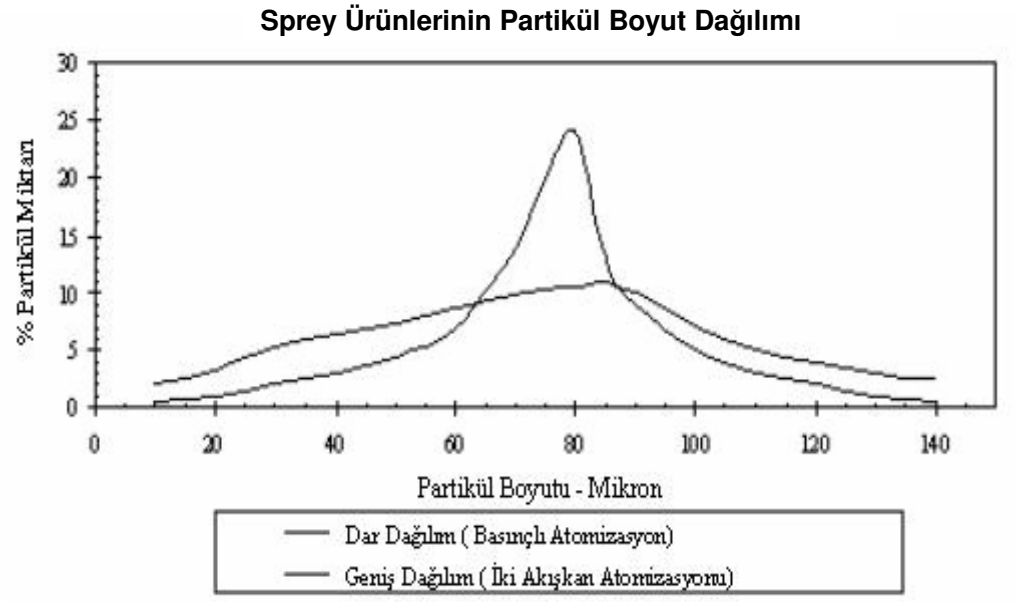
basınçlı nozul atomizasyonu ile yapılabileceği gibi ultrasonik (sesötesi) kaynak kullanılarak ya da ultrasonik ile module edilmiş iki akışkan atomizasyonu (UMTF) ile yapılabilir.

4.1 İki Akışkan Atomizasyonu

Bu teknikte sprey oluşumu damlacığı oluşacak sıvının basınçlı gaz ile temasıyla gerçekleştiği için iki akışkan atomizasyonu denmektedir. İki akışkan atomizasyonunun avantajı yüksek ürün çıktısıyken damlacık boyut dağılımının geniş bir alana yayılması ve enerji verimliliğinin düşük oluşu dezavantajları olarak kabul edilmektedir [74].

4.2 Basınçlı Nozzle Atomizasyonu

Bu teknikte sprey işlemi sıvının ağız kısmına doğru basınçla bastırılmasıyla gerçekleşirken damlacık oluşumu için gerekli enerji besleme pompaları tarafından sağlanmaktadır. Enerji verimliliğinin yüksek olması ve üretilen damlacıkların dar bir boyut dağılımı göstermeleri tekniğin en büyük avantajları olarak gösterilebilir [74]. Kullanılan atomizasyon tekniğine göre partikül boyut dağılımı Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1: Farklı atomizasyon tekniklerinde partikül boyut dağılımının karşılaştırılması [74]

4.3 Ultrasonik Atomizasyon

Atomizörün tabanına yerleştirilen piezoelektrik seramik sayesinde sprey oluşumu gerçekleşmektedir. Piezoelektrik seramik üzerine akustik dalgalar gönderildiğinde malzemede bir gerinim oluşur. Mekanik gerinimin oluşturduğu boyutsal değişim kristali kutuplaştırarak elektrik alanı oluşturur. Ayrıca piezoelektrik seramikler akustik dalgaları elektrik alanına dönüştürebildiği gibi elektrik alanını akustik dalgalara dönüştürme özelliğine sahiptir. Sistemde güç kaynağı sayesinde oluşturulan elektrik alan ultrasonik dalgalara dönüştürülmektedir. Ultrasonik dalgalar spreyi oluşturulacak sıvıya uygulandığında sıvı yüzeyinde geyser oluşumunu takiben sıvı damlacıkları oluşmasıyla sprey işlemi gerçekleşir. Ultrasonik kaynak ile atomizasyonda ürün çıktısı az olmasına rağmen dar bir damlacık boyut dağılımı kullanımı açısından önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Bu sayede son ürün partiküllerinin boyutu homojen olacaktır [75].

4.4 Ultrasonik Modüle Edilmiş İki Akışkan Atomizasyonu

Sprey oluşumunda var olan sorunları ortadan kaldırabilmek için temel iki atomizasyon tekniği olan ultrasonik atomizasyon ve iki akışkan atomizasyonunu içerisinde barındıran ultrasonik (sesötesi) ile modüle edilmiş iki akışkan atomizasyonu (UMTF) veya hava destekli ultrasonik atomizasyon olarak adlandırılan yeni bir nebülizasyon yöntemi geliştirilmiştir. Tsai ve arkadaşları [69],[76] tarafından bildirilen bu yeni yöntem iki temel atomizasyon yönteminin birleşimi olduğundan her iki tekniğin avantajlarını ön plana çıkarmaktadır. Bunlar yüksek ürün çıktısı, dar damlacık boyut dağılımı ve daha küçük damlacık çapı oluşumu olarak sıralanabilir.

5. ULTRASONİK SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ

Ultrasonik atomizasyon ile sprey elde edilme tekniği uzun zamandır özellikle medikal alanda uygulamalarından ve ince film üretiminden bilinmektedir. Fakat mikron altı boyutlu partiküllerin bu yöntemle üretimi yaklaşık son yirmi yıldır gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem Grenoble Nükleer Araştırma Merkezinde (CENG) geliştirilmiş ve 1971 yılında Pirosol tekniği ismiyle patenti alınan bu yöntem yıllardır farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. Özellikle ultrasonik atomizasyon tekniği üstün kaliteli yarıiletken oksit ince filmlerinin üretiminde ön plana çıkmıştır. 1982 yılında ise "Laboratoier des Materiaux et du Genie Physique" (LMGP) araştırma merkezi CENG'den Pirosol tekniğinin geliştirilmesi için izin almıştır. O zamanlardan itibaren sisteminin kontrol kolaylığı ve güvenilirliğinden dolayı Grenoble ve tüm dünyada birçok laboratuarda farklı malzemelerin ince filmler veya çok ince toz halinde elde edilmesinde kullanılmaktadır [77].

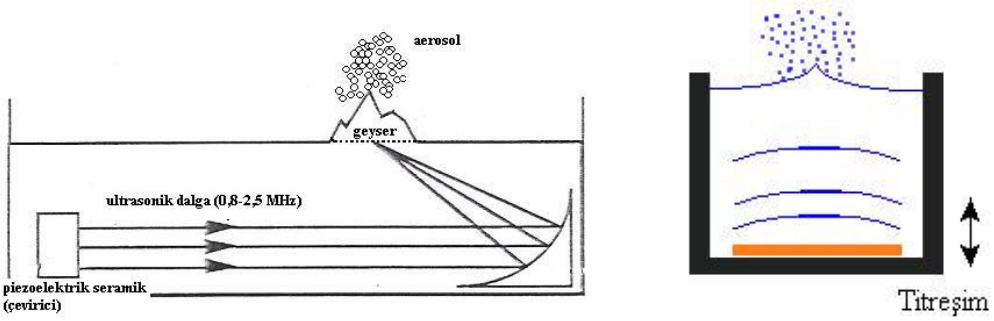
Toz üretim teknolojisi açısından Ultrasonik Sprey Piroliz (USP) küresel ve aglomere olmamış, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin üretilmesine imkân veren çok yönlü bir yöntemdir. Bu yöntemde, yüksek safiyette metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır [78]. Proses birbirinden ayrık damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumunu, ısıl parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir. Aerosol, kullanılan yüksek frekans (100 kHz-10 MHz) ultrasonik dalgasının gaz sıvı arayüzeyine yönlendirilmesiyle ultrasonik olarak kolaylıkla oluşturulabilir [69].

Aerosol senteziyle farklı partikül morfolojisine sahip ürünler elde edilmiştir. Aerosol buharı yüksek sıcaklık alanına (200°C üstü) girdiği zaman damlacığın buharlaşması/kuruması, çökelmesi ve parçalanması damlacık seviyesinde gerçekleşir. Sprey piroliz yönteminde muhtemelen partikül morfolojisi üzerinde en önemli etkiye sahip ve prosesin ilk adımını oluşturan buharlaşma sırasında çözücü buharının ve çözünenin difüsyonu damlacık sıcaklığının değişmesiyle eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu olay çözünen tuzların yüzey veya hacim çökelmesiyle katı

veya poroz partiküllerin oluşumuna sebep olmaktadır. Gerçekleşen bu olayların hepsi damlacık içindeki ve damlacıkla bulunduğu çevre arasındaki ısı ve kütle iletiminin öncülüğünde meydana gelmektedir. Bu sebeple oluşan partikül boyutu damlacık boyutuna, kullanılan öncü çözeltinin özelliklerine ve sıcaklık, süre gibi proses parametrelerine bağlıdır. Çökelme işleminin tamamlanmasından sonra sıcaklık – zaman profili sprey piroliz yönteminin diğer işlem adımlarında oluşacak primer (ilk kristallenen) partiküllerin büyümesini, birleşmesini ve agregasyonunu etkilemektedir [69],[79],[80].

5.1 Ultrasonik Atomizörün Çalışma Prensibi

Atomizörün içerisinde bulunan piezoelektrik seramik malzemeye elektrik akımı uygulanması sonucu sürekli salınımlar yapmaya başlamakta ve böylece ses ötesi dalgalar oluşmaktadır. Oluşan dalga Şekil 5.1'de görüldüğü gibi sıvı yüzeyinde geyser oluşumunu ve ardından da yeterli frekansa ulaşıldığı zaman buhar görünümlü aerosol oluşumunu gerçekleştirir. Kullanım alanına bağlı olarak ultrasonik atomizör kHz seviyesinden MHz düzeyine kadar farklı frekanslarda olabilir. Ancak mikron altı partikül üretimi için günümüzde ticari olarak kullanılan atomizörler 0,8-2,5 MHz arasında frekans değerine sahiptirler [81],[82].



Şekil 5.1: Ultrasonik atomizör ile aerosol oluşumunun prensibi [82]

5.2 USP Yönteminin Genel Prensibi

USP yöntemiyle toz hazırlanması dört ana adımdan oluşmaktadır. Bunlardan en önemlisi olarak kabul edilen ve bir önceki bölümde prensibi açıklanan ultrasonik atomizörle başlangıç çözeltisinden aerosol oluşturulmasıdır. İkinci adım, taşıyıcı gaz ile fırın ortamına taşınan damlacıklarda ısıtılmış bölgeye yaklaşıldığında buharlaşma

sebebiyle gerçekleşen çekilmedir. Bunu takiben ısıl parçalanma ve/veya redüklenmeyle son adım olan katı partikül oluşumu başlamaktadır [69],[71].

5.2.1 Damlacık Oluşum Mekanizması

Ultrasonik atomizasyon küçük damlacıkların oluşumu için çok elverişli bir yöntemdir [80],[83]. Bu bağlamda yaygın olarak kabul gören iki yaklaşım vardır; akan çözeltinin karşısından ultrasonik dalgayı uygulamak veya çözeltiyi ultrasonik dalgaları oluşturan kaynağın üzerinde tutmaktır. İkinci yaklaşım daha ince damlacık buharının oluşmasını sağlamakla birlikte oluşan buharın atomizörden dışarı alınması da düşük hızlarda gerçekleşmektedir. Sıvı atomizasyonu ve aerosol oluşumu akustik dalganın belli bir genlik değerine sahip olduğunda meydana gelmektedir. Oluşan aerosolun ortalama damlacık boyutu ses ötesi dalgaların frekansından etkilendiği gibi çözeltinin özelliklerine de (viskozite, yüzey gerilimi, konsatrasyon, yoğunluk, vb.) bağlıdır. Peskin ve Ranko'ya [84] göre sıvı yüzeyindeki dalgalanmanın büyümesi başlangıçta en hızlı olmakla birlikte dalgalanmanın üssel olarak artması sonucu çapları uygulanan dalganın boyuyla orantılı sıvı damlacıkları oluşur. En olası dalgacık boyutu en hızlı dengesiz büyüyen dalganın yarı dalga boyuyla orantılıdır. Bu durum aşağıda verilen bağıntıyla tanımlanmaktadır [84].

$$d = 0{,}34.\left(\frac{8.\pi.\gamma}{\rho.f^2}\right)^{1/3} \qquad \textbf{(5.1)}$$

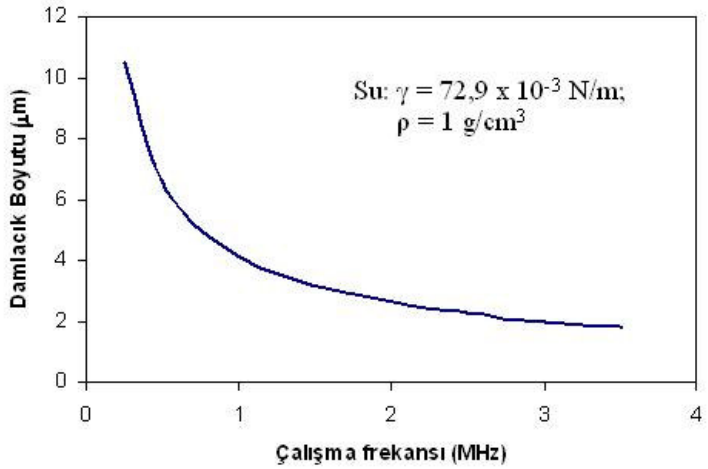
d: ortalama damlacık çapı,

γ: yüzey gerilimi,

ρ: atomize edilen çözeltinin yoğunluğu,

f: gönderilen ultrasonik dalganın frekansı.

Suyun atomize edildiğini düşünürsek suyun özellikleri (γ=72,9 . 10^{-3} Nm^{-1}, ρ=1,0 $g.cm^{-3}$) kullanılan çözeltinin özelliklerine çok benzemekle birlikte yaklaşık 4 MHz frekansa kadar farklı frekansa sahip ultrasonik dalga uygulanarak oluşan damlacık çapları hesaplanmış ve ultrasonik frekansa göre değişimi grafiksel olarak Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: Ultrasonik frekansa dağlı olarak su için hesaplanan aerosol damlacık boyutları

5.2.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli

USP yöntemiyle toz üretiminde genel olarak kabul edilen model damlacık partikül dönüşümüdür. Bu yaklaşıma göre ultrasonik sprey ile oluşturulmuş damlacıkların boyut değerleri (boyut dağılım spektrumu) temel alınırsa ortalama toz partikül boyutu aşağıda verilen denklemle hesaplanabilmektedir [85].

$$d_p = d.\left(\frac{c_{pr}.M_p}{\rho_p.M_{pr}}\right)^{1/3} \qquad \textbf{(5.2)}$$

d_p: partikül çapı,

ρ_p: üretilen malzemenin yoğunluğu,

M_p: üretilen malzemenin molekül ağırlığı,

c_{pr}: çözeltinin konsantrasyonu,

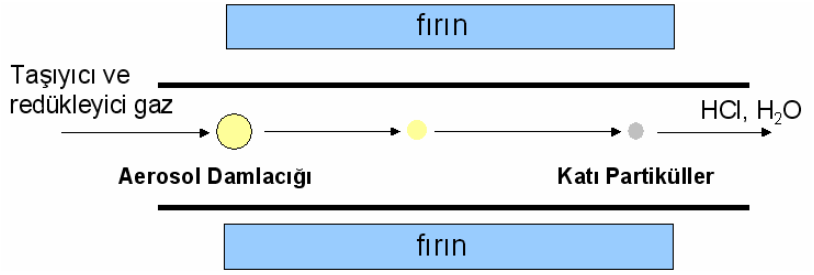
M_{pr}: çözeltinin molekül ağırlığı.

Bu formül geleneksel olarak kabul edilen damlacık/partikül dönüşüm modelini temel almaktadır [86]-[89]. Verilen 1. ve 2. denklemler gözönüne alındığında partikül boyutunu etkileyen başlıca faktörelerin ultrasonik kaynağın gücü, kullanılan çözeltinin ve üretilecek malzemenin özellikleri olduğu aşikardır. Bununla birlikte 2. denklemde toz oluşumunda önemli bir faktör olan sıcaklığın ortalama partikül boyutuna etkisi hesaba katılmamıştır. Bu ilişkilerin ciddi bir şekilde ele alınması için aerosol damlacık boyutunun ve partikül boyutunun tam olarak ölçülmesi ve var olan

modelin değiştirilmesi gereklidir. Bununla birlikte damlacık boyutları ile ürün partikül boyutları arasındaki karşılaştırmaya dikkat edilirse verilen bu modele ek olarak sprey piroliz yönteminin nano-partiküllerin daha düşük boyutta oluşumunu sağlayan gaz partikül dönüşüm mekanizmasını da içerdiği açığa çıkmaktadır [69].

5.3 USP Yönteminde Reaksiyon Mekanizması

USP yöntemindeki reaksiyon modeli, damlacığın partiküle dönüşümü olarak kabul edilmektedir. Ultrasonik atomizör ile damlacık oluşumundan sonra damlacıktan partikül oluşum reaksiyonu beş önemli adım içermektedir. Bunlar, (1) buharlaşma sebebiyle damlacık boyut çekilmesi, (2) çökelme, (3) kuruma, (4) redüklenme ve (5) sinterlenmedir [71],[90]. Damlacıktan partikül oluşum mekanizmasının şematik görünümü Şekil 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.3: Damlacıktan partikül oluşum reaksiyon mekanizması [91]

Buhar difüzyonu damlacık çekilmesinden çok daha hızlı ilerler ve sabit duruma ulaşana kadar damlacık boyutunda önemli bir değişim oluşmaktadır. Bu yöntemin tekniksel sınırlandırmalarından dolayı var olan bazı sorunların giderilmesi için gerekli çalışmalar yapılmaktadır. Tekniksel sınırlamalarından dolayı var olan sorunlar poroziteli ve iç boşluklu/oyuklu partiküller, geniş partikül boyut dağılımı, düşük üretim hızı, büyük miktarda kapalı gaz hacmi ve aglomerasyon olarak sıralanabilir. Reaksiyon parametrelerinin kontrolü, özellikle taşıyıcı gazın tek yönlü akışının **dV/dt** kontrolü, partiküllerin aglomerasyonunu engellemektedir [88].

5.3.1 Katı Partikül Oluşumu

Eğer işlem sırasında aerosol damlacığı sayısı yeteri kadar fazlaysa, damlacıklar Brownian hareketinden dolayı ve elektrostatik çekimlerden dolayı çarpışacak ve birleşeceklerdir. Buda, daha büyük damlacıkların oluşmasına öncülük edecektir ve bundan dolayı oyuklu/iç boşluklu kaba partiküller oluşur. Bu olay damlacık

miktarının yoğunluğunu kontrol ederek ve damlacık sayısını 10^6 damlacık/cm^3 altında tutarak engellenebilir. Çekirdeklenme ve büyüme adımları sırasında harekete geçen "Birincil Partiküller" birleşirler ve sinterlenme mekanizmasından dolayı boyun verme ile birbirlerine tutunarak ikincil partikülleri "aggregates/agregaları" oluştururlar. Birincil partiküllerin boyut ve boyut dağılımları sıcaklık-zaman değişimine ve malzeme özelliklerine bağlıdır. İşlemin çok yüksek sıcaklıklarda ve çok ince birincil partiküllerin varlığında ilerlemesi, temasla birleşme gerçekleştirerek aglomera olmuş, düşük yüzey alanına sahip, büyük partiküllerin oluşumuna sebep olacaktır. Ancak düşük sıcaklıklarda ise partikül birleşmesi çarpışmaya göre daha yavaş olacağından, düzensiz şekilde aglomera olmuş yüksek spesifik yüzey alanına sahip partiküller üretilir. Partikül bağlanması kontrol edilerek birincil partiküllerin düzensiz şekilli aglomeralardan geri kazanımı mümkün olabilmektedir.

Sonuç olarak birincil partiküllerin agregaları olarak ifade edilen küresel ikincil partiküller toplama sırasında yüzey enerjilerini düşürmek amacıyla aglomerasyona uğramaktadırlar. Bu aglomeralar birbirleriyle zayıf Van der Walls kuvvetleri ile tutunmakta ve kolaylıkla kırılabildiğinden birbirinden bağımsız küresel partiküllere dönüştürülmektedirler.

Nano-partiküllerin geniş yüzey alanından kaynaklana yüksek reaktifliklerinden dolayı nano-yapılı tozların hidrolize ve oksidasyona uğramamaları için yıkanmaları, filtreden geçirilmeleri ve kurutulmaları özel bir dikkat gerektirmektedir. USP yöntemiyle metal üretimi için formik asit ve etanol gibi çözücülerin kullanılması reaktör içerisinde indirgeyici etki oluşturulabilir veya direk olarak hidrojen gazıyla da istenen redükleyici ortam yaratılmaktadır [85]-[90].

5.4 Son Ürüne Etki Eden Faktörler

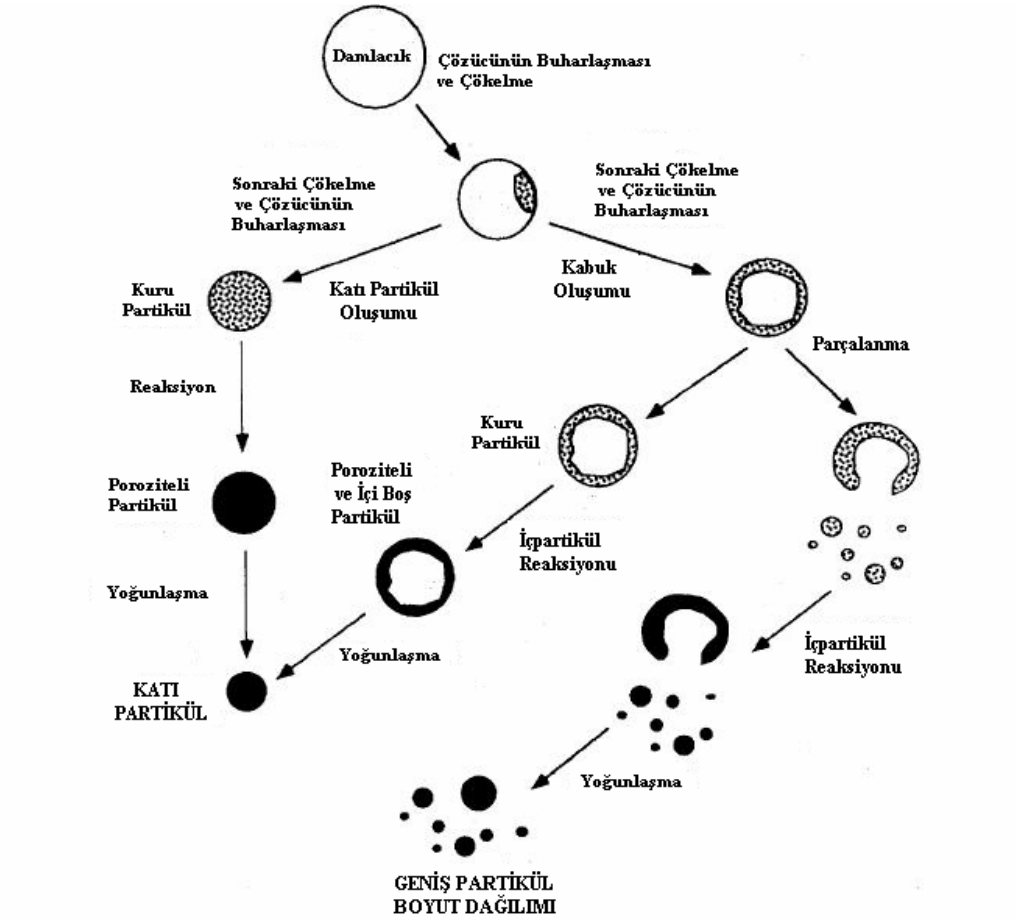
Damlacığın partiküle dönüşüm mekanizması ve oluşan partikül çapı birçok farklı parametreye bağlıdır. Partikül boyutunu ve boyut dağılımını etkileyen en önemli faktörler çözelti konsantrasyonuna bağlı olan damlacığın konsantrasyonu, sıcaklık zaman ilişkisi ve daha önce bahsedildiği gibi ultrasonik atomizörün çalışma frekansıdır. Bu faktörler üretilecek malzemenin özelliklerinden bağımsız, isteğe bağlı olarak değiştirilebilen parametreler olup etkileri ileriki bölümlerde ayrıntısıyla açıklanmıştır. Malzemeye bağlı faktörler ise damlacığın/ kuru partikülün yüzeyi ve merkezi arasındaki sıcaklık gradyantı, damlacığın viskoelastik özellikleri (rijitliği,

diğer aerosol damlacıklarının çarpışmalarındaki davranışı), ısıl geçirgenlik katsayısı ve katılaşma sırasında damlacığın yüzeyinde oluşan kabuğun geçirgenliği olarak sıralanabilir [89].

5.4.1 Konsantrasyonun Etkisi

Damlacığın partiküle döşümü sırasında eğer damlacığın merkezindeki çözelti konsantrasyonu damlacık sıcaklığındaki çözeltinin denge doyumundan yüksek veya eşit ise yüzeydeki çekirdeklenme damlacığın baştan başa çökelmesini hızlandırır ve böylece hacimsel çökelme gerçekleşir. Bunun yanı sıra eğer damlacığın merkezindeki çözelti konsantrasyonu damlacık sıcaklığındaki çözeltinin denge doyumundan düşükse çökelme sadece damlacığın yüzeyinde oluşur. Buna da yüzey çekirdeklenmesi denmektedir. Verilen bilgiler ışığında yüksek başlangıç konsantrasyonu hacim çökelmesi için uygunken düşük başlangıç konsantrasyonu yüzey çökelmesinin gerçekleşmesi için uygundur [89],[90].

Hacimsel çökelmenin oluşması halinde partiküller ısıtılmış bölgede yeteri kadar kalabiliyorlarsa yoğun ve boyut dağılımı dar katı partiküller üretilmektedir. Partikül oluşum mekanizması tamamen sonlanması için yeterli sürenin olmadığı durumlarda ise poroziteli ve dar boyut dağılımına sahip partiküller oluşmaktadır. Ayrıca yüzey çökelmesinin oluşması dar boyut dağılımlı içi boş veya yoğun partiküller oluşturabileceği gibi geniş boyut dağılımına sahip partiküllerin oluşumuna olanak sağlamaktadır. Partikül oluşumunun farklı adımları Şekil 5.4'de görülmektedir.



Şekil 5.4: Damlacıktan katı partikül oluşum adımlarının şematik gösterimi [92]

Ayrıca konsantrasyonun değişimi damlacık partikül dönüşüm modeline göre ürün partikül boyutunu doğru orantılı olarak etkilemektedir. Kobalt ve nikel partiküllerinin üretimi üzerine yapılan çalışmalar çözelti konsantrasyonun artışının partikül boyutunda da artışa sebep olduğunu göstermiştir [78],[91].

5.4.2 Çalışma Frekansının Etkisi

Damlacık oluşum mekanizmasında da gösterildiği gibi çalışma frekansının arttırılması oluşan damlacık boyutunda azalmaya sebep olmaktadır. Damlacık boyutunun damlacık partikül dönüşüm modeline göre ürün boyutuna etkisi doğru orantılı olduğundan frekansın arttırılması ile ürün partikül boyutunda düşüş gözlemlenir [69].

5.4.3 Sıcaklığın Etkisi

Birincil partiküllerin boyut ve boyut dağılımları gibi bağlanmaları da sıcaklık-zaman ilişkisine bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta çok ince birincil partiküller için partiküllerin

temasla birleşme gerçekleştirmesi, düşük spesifik yüzey alanına sahip büyük, birbirinden bağımsız partiküllerin sert aglomerelerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Buna rağmen düşük sıcaklıklarda partikül birleşmesi çarpışmayla karşılaştırıldığında yavaş gerçekleşerek yüksek spesifik yüzey alanına sahip düzensiz şekilli aglomereleri (belirli koşullar altında yumuşak aglomereler olarak düşünülebilir) oluşturur [79],[90].

5.5 Aerosol Sentezinde Morfoloji Dizaynı

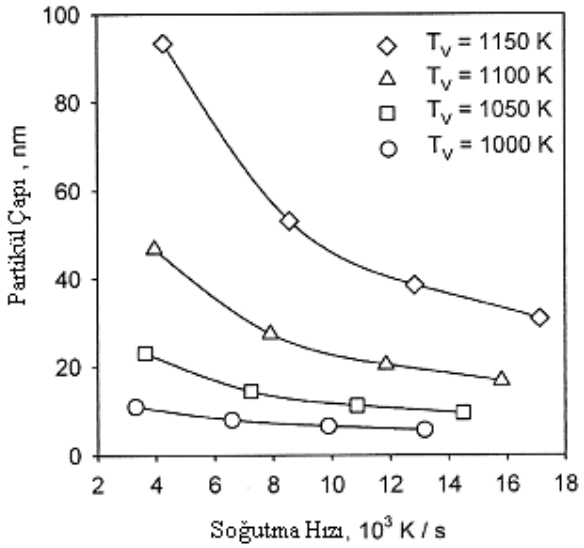
Jokanovic'in [93] ve teorik araştırma modellerinin sonuçları, her seviye tasarımın teorik beklentileri ve deneysel gözlemleri arasında büyük bir uyum olduğunu göstermektedir. Yapının tamamen kontrolü ve sistemdeki gelişmelerin tahmin edilebilmesi amacıyla prosesin başından sonuna kadar olan bütün adımları (aerosol oluşumundan partikül oluşumuna kadar) hesaba katılmalıdır. Jokanovic, nano-damlacık çaplarının başlangıç çözeltisinden atomizör yardımıyla elde edilen aerosolun ürünü olduğunu aşağıda görülen merkez simetrik sürekli dalga denklemini kullanarak saptamıştır (Bknz. Eşitlik 5.3).

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = c^2 . \frac{1}{r^2} . \frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 . \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \qquad \textbf{(5.3)}$$

Denklemde kullanılan φ, debi potansiyelini, c dalga yayılma debisini, r aerosol damlacığının yarıçapını ve t, süreyi ifade etmektedir. Verilen sonuçlardan fiziksel alanların sistem yapılarının oluşumunun temel belirleyici faktörü olarak saymanın mümkün olduğu kararına varılabilir. Ne yazık ki nano-partiküllerin varlığı kullanılan sistemden bağımsız olduğundan açıklanamaz. Nano-partiküllerin daha küçük boyutlarda sınırlandırılmasında yüzey gerilimi enerji ilişkisi toplam serbest termodinamik enerjinin çok ama çok önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Kritik nano-partikül boyutunda (nanosolvatation çapı) partikül boyutunun değişimi sonucu serbest enerjideki değişim sıfır olur. Bundan sonra partikül boyutunun bir sonraki azalması termodinamik olarak onaylanmaktadır [93],[94] .

Buhar akışı yoğunlaştırma ile metal nano-partikül sentezinin tasarımı Wegner ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [95]. Metal buharının yoğunlaştırılması ile bizmut nano-partiküllerinin sentezi sistematik olarak araştırılmış olup, tasarlanan diyagramlar (Şekil 5.5) aerosol çekirdeklenmesi, yoğunlaşma ve koagülasyon için

çıkartılmıştır. Soğuk akış canlandırmasının, CO_2 gaz analiz izleyicisinin ve sayısal akışkanlar dinamiğinin gösterdiğine göre Bi buhar akışının hızlı soğutulması ile TEM analizlerinde gözlemlendiği gibi dar boyut dağılımına sahip partiküllerin üretimi gerçekleşir. Buna karşıt olarak, zıt akışlı soğutma sonucu erken partikül oluşumu ve kaba partikül bekleme zaman dağılımıyla geniş boyut dağılımında partiküller üretilir. Sentezlenen bizmut nano-partiküllerinin TEM ve XRD karakterizasyonları sonucu ortalama tane boyutunun 12 – 37 nm. arasında olduğu ve N_2 adsorbsiyonu tespit edilmiştir. Taşıyıcı veya soğutucu gaz akış debisindeki artış ve basınçtaki düşüş partikül oluşumu tasarım diyagramında görüldüğü gibi partikül boyut tutarlılığını azaltacaktır. Ayrıca buharlaşma sıcaklığındaki (T_V) ve soğuma hızındaki düşüş ürün partikül boyutunu azaltır.



Şekil 5.5: Bizmut nano partikülleri için tasarım diyagramı [95]

Akış reaktöründeki buharlaşma kayıpları için en önemli model Lyons ve arkadaşları tarafından [96] PbO-nitrat sistemleri kullanılarak geliştirilmiştir. Bu model duvar kayıplarının önemini belirlemek ve toz çökelmesini kontrol eden faktörleri daha iyi anlamak için kullanılmıştır. Var olan fiziko-kimyasal prosesler aerosolun parçalanmasıyla gerçekleşen toz üretimi sırasında ürün partikül morfolojisini etkilemektedir. Sulu çözeltinin damlacık üzerinden fırın girişindeki ilk buharlaşması çok hızlı (10 ms'den daha düşük) meydana gelmektedir ve içi boşluklu, poröz ve yoğun gibi farklı kurumuş partikül morfolojilerine sebep olabilir. Devam eden ısıtma ile partikül içerisinde poroziteye sebep olabilecek gazın redükleyici etkisi sayesinde nitrat parçalanacaktır. Eğer sıcaklık ve işlem süresi yeterliyse iç boşluklar ve porozite

doldurulabilir ve yoğun katı elde edilir. PbO gibi uçucu bir malzeme için buharlaşmayı takiben partikül veya çekirdek üzerine yeniden yoğunlaşma gerçekleşir. Reaktör çıkışındaki partikül çapı, $d_{p,}$ aşağıda verilen denklemle hesaplanır.

$$d_p = \left(d_{po}^2 - \frac{8 D_v . v . n_s . L}{u} \right)^{0.5} \qquad \textbf{(5.4)}$$

Denklemde kullanılan d_p reaktör çıkışındaki partikül çapını, d_{po} reaktör girişindeki partikül çapını, D_v partiküllerinin difüzyon sabiti, v molekül hacmi, n_s denge buhar konsantrasyonu, L reaktör uzunluğu ve u ortalama gaz debisini ifade etmektedir. Bu model nano skalada metal partiküllerinin sentezlenmesinde farklı parametrelerin etkilerini içerdiğinden morfoloji dizaynı için önemlidir. [96].

6. KONUYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ultrasonik Sprey Pirolizi (USP) ile partikül üretimi konusunda yapılan çalışmalar 1980'lerde başlamıştır. Partikül üretiminde USP yöntemi ile ilgili ilk makaleyi 1985 yılında Ishizawa ve arkadaşları [97] TiO_2 ince partiküllerinin USP yöntemi ile hazırlanması ve oluşum mekanizması konusunda yayınlamıştır. 1985 ile 1990 yılları arasında bu konu ile ilgili uluslararası yayınlar incelendiğinde dokuz adet makale bulunduğu ve bunların özellikle oksit yapılı partiküllerin üretimi üzerine olduğu görülmektedir.

1991 ile 1995 yılları arasındaki beş senelik periyot incelendiği zaman USP yöntemine ilginin artmaya başladığı makale sayısının 15'e yükselmesinden anlaşılmaktadır. Bu süre zarfında oksitli yapılar dışında ilke defa 1993 yılında metalik gümüş partiküllerinin üretimine çalışılmıştır. Pluym ve ekibi [98] yoğun, küresel, mikron boyutlu aglomere olmamış gümüş partiküllerini USP yöntemiyle 600°C üzerinde N_2 gazı ile taşıyarak ve 900°C üzerinde taşıyıcı gaz olarak hava kullanılmasıyla üretmişlerdir. Demir grubu metal olan nikelin oksit yapılı partiküllerinin üretimi ile ilgili 1994 yılında Stopic ve arkadaşları [99] nikel klorür sulu çözeltileri kullanılarak USP yöntemi ile küresel morfolojiye sahip mikronaltı NiO partiküllerinin üretimi ve oluşum mekanizmasını çalışmışlardır. Aynı çalışma grubu bir sene sonra nikel partiküllerini H_2/N_2 taşıyıcı ve redükleyici atmosferi altında nikel klorür sulu çözeltisinden USP tekniği ile üretmişlerdir. Yapılan çalışmaya göre üretilen tozların boyutu reaksiyon sıcaklığının ve başlangıç çözelti konsantrasyonun değiştirilmesiyle kontrol edilebilir. Ayrıca oluşan aerosolun fırın içerisinde yeteri süre kalamadığından tamamlanamamış küresellikte partiküller oluştuğu açıklanmıştır [100].

USP ile partikül üretimine ilgi 1996-2000 seneleri arasında da artarak devam etmiş ve yayınlanan makale sayısı 49'e çıkmıştır. Che ve ekibi [101] 1996 yılında yayınlanan makalelerinde başlangıç malzemesinin USP yöntemiyle üretilen küresel paladyum partiküllerine etkisini incelemişlerdir. Stopic ve arkadaşları [87] nikel klorürün sulu çözeltilerine eklenen paladyum veya bakır gibi katkıların küresel nikel

partikülleri üzerindeki etkilerini içeren çalışmalarını 1999 yılında yayınlamışlardır. Xia ve çalışma grubu da [102] USP ile nikel partiküllerinin üretimi üzerine yoğunlaşarak amonyağın ve amonyum bikarbonatın üretim sürecine ve ürüne etkisini araştırmışlardır. Çalışmaları sonucunda her iki katkının da çözelti kimyasına ve ürün partiküllere dikkate değer miktarda etkilerinin olduğunu göstermekle birlikte bu katkılar nedeniyle reaksiyon yolunda önemli değişiklik meydana geldiğini ortaya koymuşlardır.

2001 ile 2005 seneleri arasında ise bu konu üzerine yapılan çalışmalar ile ilgili 65 kayıt bulunmaktadır. Ayrıca 2001 yılında Kodas ve çalışma ekibi [70] nikel tozlarının USP kullanılarak üretimi ile ilgili patent almışlardır. Aynı sene Xia ve arkadaşları [73] Ni partiküllerini USP yöntemi ile amin komplekslerini içeren nikel klorür çözeltisinden H_2 kullanılarak ve kullanılmadan hazırlamışlardır. H_2 kullanılarak Ni partiküllerinin üretimi daha önce rapor edilenlerden düşük sıcaklık olan 500°C'de gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte metalik nikelin hidrojen kullanılmadan üretimi için çok daha yüksek sıcaklıklara ihtiyacı olduğu ve nikel klorür sulu çözeltisine NH_3H_2O ve NH_4HCO_3 ilavesiyle reaksiyon mekanizmasında değişme olduğu gösterilmiştir. Ayrıca aynı sene yayınlanan diğer bir çalışmalarında da nikel format kullanarak USP yöntemi ile 350°C gibi nispeten düşük bir sıcaklıkta HCOOH'nun redükleyici ajan görevini gerçekleştirmesiyle nikel partiküllerini hazırlamışlardır. İlaveten aglomere olmuş nano-partiküller, aglomere olmamış mikronaltı partiküller, boşluklu partiküller ve küresel yoğun partikülleri içeren geniş bir partikül morfolojisine sahip tozların üretimini $Ni(HCOO)_2$ kullanılmasıyla elde ederek öncü çözelti ve işlem koşullarına bağımlılıklarını göstermişlerdir [103]. Kim ve ekibi de [79] 2004 yılında nikel tozlarını nitratlı bileşiklerinden üre kullanılarak ve kullanılmadan USP ile hazırlanmış ve üretim koşullarının oluşan partikül morfolojisine etkisi araştırılmıştır. Bunun sonucunda reaksiyon sıcaklığındaki artışın kristaliniteyi, yoğunluğu, küreselliği ve yüzey düzgünlüğünü arttırdığını göstermişlerdir. Ayrıca sulu nitrat çözeltisine üre ilavesiyle düşük sıcaklıklarda da düzgün yüzeyli partiküllerin oluştuğunu fakat nikele redüksiyonu ve kristalizasyonu yavaşlattığını gözlemlemişlerdir. Stopic ve grubu [104] 2005 yılında Cu gibi daha önce bu yöntemle üretimi denenmemiş bir metalin nano-boyutlu tozlarını bakır sülfat ve bakır asetat çözeltilerini kullanarak USP tekniğiyle sentezlemişler ve kullanılan öncü, redükleyici ajan, çözeltinin konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı gibi

reaksiyon parametrelerinin ürün partikül yapısı üzerine etkilerinin önemini belirtmişlerdir. Kalyana ve arkadaşları [83] aynı yıl gümüş nitrat sulu çözeltisinin ultrasonik spray pirolizi ile elde edilen gümüş nano-partiküllerin özellikleri üzerine çözelti konsantrasyonu ve atomizör gücünün önemini vurgulamışlardır.

2006 yılından günümüze kadar ise yayınlanan 40 kayıt bulunmakla birlikte sadece iki tanesi demir grubu metaller olan kobalt ve nikel partiküllerinin üretimi üzerinedir. Gürmen ve ekibi [78] nano-boyutlu küresel kobalt tozlarını USP yöntemi ile kobalt nitrat sulu çözeltisi kullanarak sentezlemişlerdir. Çalışmalarında çözelti konsantrasyonun azalmasının partikül boyutunu küçülttüğünü göstermişler ve ampirik olarak hesaplanan partikül boyutu ile deneysel verilerin farklılığının aerosol oluşumu sırasında damlacıkların çarpışması ve birleşmesi sebebiyle gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir. Diğer bir demir grubu metal olan nikelin toz halinde nikel nitrat çözeltisi ve buna ilaveten asetat içerikli çözeltilerden üretilmesi ve sıcaklığın partikül yoğunlaşmasına etkisi Jung ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [90].

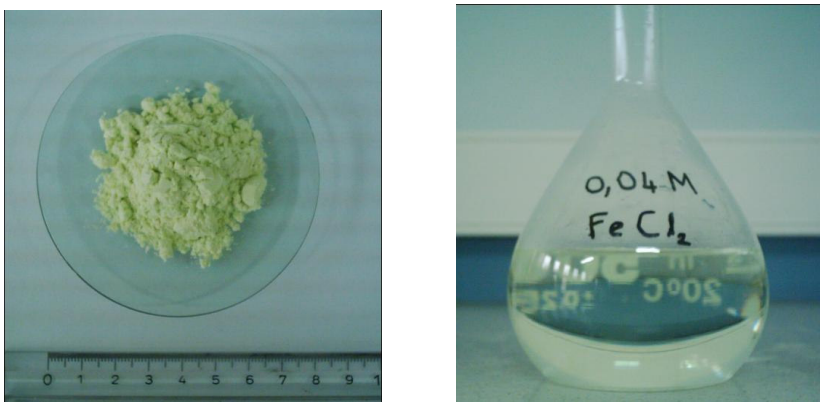
Yukarıda açıklanan bazı metal tozlarının üretimini kapsayan çalışmalar dışında USP yöntemiyle farklı metalik ve intermetalik bileşikler ile seramik tozlarının hazırlanmasına çalışılmıştır. Ancak günümüze kadar metalik demir nano-partiküllerinin USP yöntemi kullanılarak üretimi ile ilgili herhangi bir çalışmayı gösteren kayıt bulunmamaktadır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yüksek yüzey alanları ve kimyasal özellikleri sebebiyle etkin reaktifliğe sahip demir nano-partikülleri diğer demir grubu metaller olan nikel ve kobalt partikülleri kadar incelenme fırsatı bulamamıştır. Bu bölümde, Fe nano-partiküllerinin üretimi ve karakterizasyonu için ihtiyaç duyulan malzemeler ve cihazlar yazılı ve görsel olarak tanıtılmıştır. Ayrıca deney düzeneği, deneylerin yapılışı ve çalışma koşulları ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

7.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler ve Teçhizat

Deneysel çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda kullanılan, demir iyonlarınca zengin çözeltileri hazırlamak için Merck firması tarafından üretilen %99 safiyette demir (II) klorür tetrahidrat ($FeCl_2.4H_2O$) tuzu ve destile su kullanılmıştır. $FeCl_2.4H_2O$ tuzu ve çözeltisi Şekil 7.1.a ve b'de gösterilmektedir. Çözeltilerin hazırlanması IKA marka Yellow line serisi manyetik karıştırıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Ayrıca üretilen nano-partiküllerin toplanması ve saklanması için Merck kalite %99,9 safiyette etanol (C_2H_5OH) kullanılmıştır.



(a) (b)

Şekil 7.1: Demir (II) klorür a) tuzu ve b) çözeltisi

Deneylerde başlangıç çözeltisinden aerosol oluşumu Ramine Baghai Enstrümantasyon firmasından temin edilen 1,3 MHz frekanslı ultrasonik atomizör

Pyrosol 7901 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik atomizörün görünümü Şekil 7.2'de verilmektedir.



(a) (b)

Şekil 7.2: (a) Ultrasonik atomizör ve (b) güç kaynağı

Çalışmalar sırasında ortamı süpürücü veya temizleyici gaz olarak BOS firması tarafından üretilen yüksek saflıkta (%99,99) azot gazı kullanılırken, oluşan aerosolu taşıyıcı ve redükleyici gaz olarak da BOS firmasınca üretilen yüksek saflıkta hidrojen gazı kullanılmıştır. Gazların akış debisini ayarlamak ve sabit tutmak amacıyla Aalbrog ve Agilant marka akış ölçerlerden ve aerosol oluşumu sırasında ultrasonik atomizör çözeltiyi ısıttığından çözelti sıcaklığını sabit tutmak amacıyla Polyscience 9006 model su soğutmalı termostattan faydalanılmıştır. Ayrıca aerosol damlacıklarının redüklenme reaksiyonlarının gerçekleşmesinde kullanılan Nabertherm marka R 50/250/12 model (tek bölgeli, 1200 °C, 250 mm ısıtma zonlu) tüp fırın Şekil 7.3'de görülmektedir.



Şekil 7.3: Deneylerde kullanılan tüp fırın

Bunlarla birlikte oluşan aerosolun atomizörden tüp fırına ve tüp fırın içerisinde taşınması amacıyla uzunluğu 700 mm ve çapı 20 mm olan kuvars tüp ve farklı boyutlara sahip kuvars bağlantı ekipmanları kullanılmıştır. Farklı boyutlara sahip kuvars bağlantı elemanları Şekil 7.4'de gösterilmiştir. Reaksiyon ürünleri (nano partiküller) fırın çıkışında kuvars tüpe bağlanan Borucam marka, 250 ml. hacme sahip gaz yıkama şişelerinde toplanmıştır.



(a)



(b)

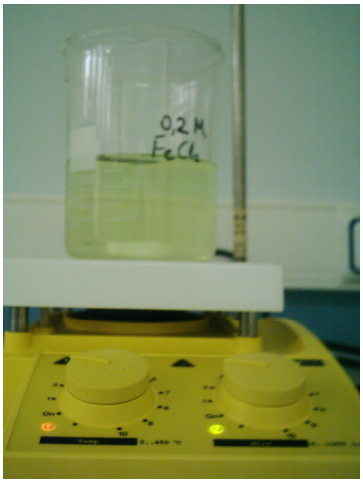


(c)

Şekil 7.4: Deney düzeneğinde kullanılan a) kuvars tüp, b) ve c) bağlantı ekipmanları

7.2 Çözeltinin Hazırlanması

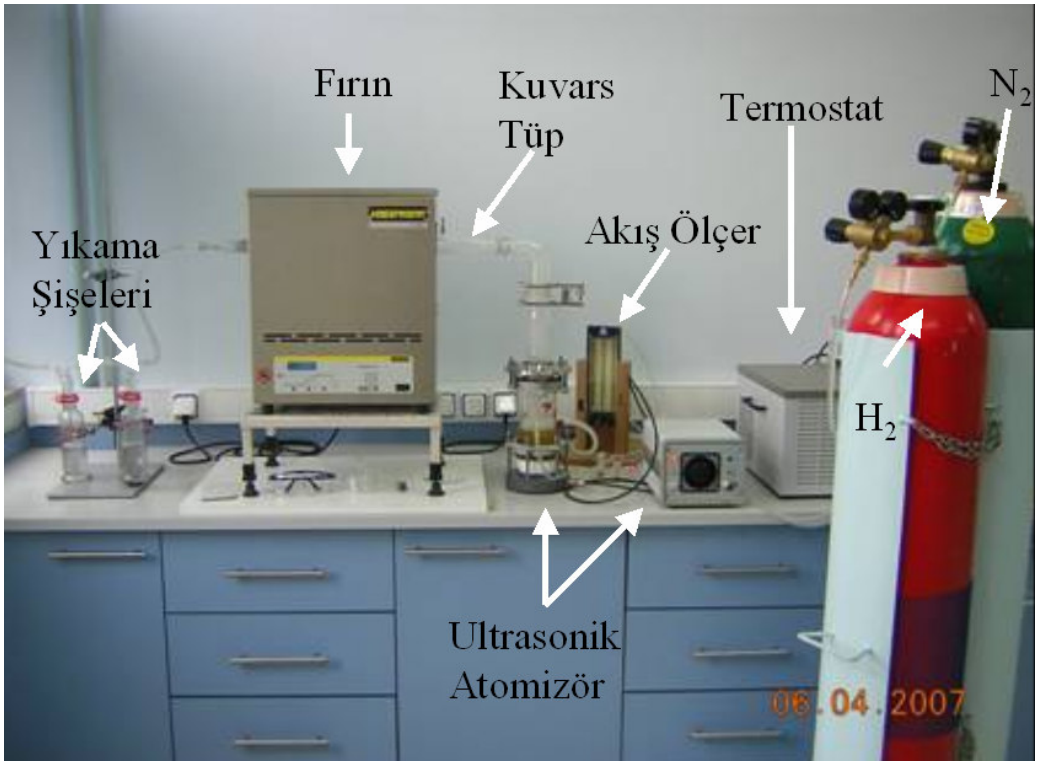
USP - HR yöntemiyle üretilen nano partiküllerin boyutu ve morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahip olan başlangıç çözeltisi, istenilen çözelti molaritesine göre hammadde olarak kullanılan demir iki klorür tetrahidrat tuzunun hesaplanan oranlarda destile su ile karıştırılması ile hazırlanmıştır. Şekil 7.5'te görüldüğü gibi demir (II) klorür tuzunun destile su içerisinde çözünebilmesi ve homojen çözelti oluşturabilmek amacıyla manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı kullanılmıştır.



Şekil 7.5: Çözeltinin manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı yardımıyla hazırlanması

7.3 Deney Düzeneğinin Hazırlanması

İstenilen molaritede hazırlanan çözelti ultrasonik atomizöre konulduktan sonra birbirine monte edilebilen kuvars tüp, bağlantı ekipmanları ve güvenlik kilitleriyle sistem Şekil 7.6'de görüldüğü gibi hazır hale getirilmektedir.



Şekil 7.6: Deney düzeneğinin görünümü

7.4 Deneylerin Yapılışı

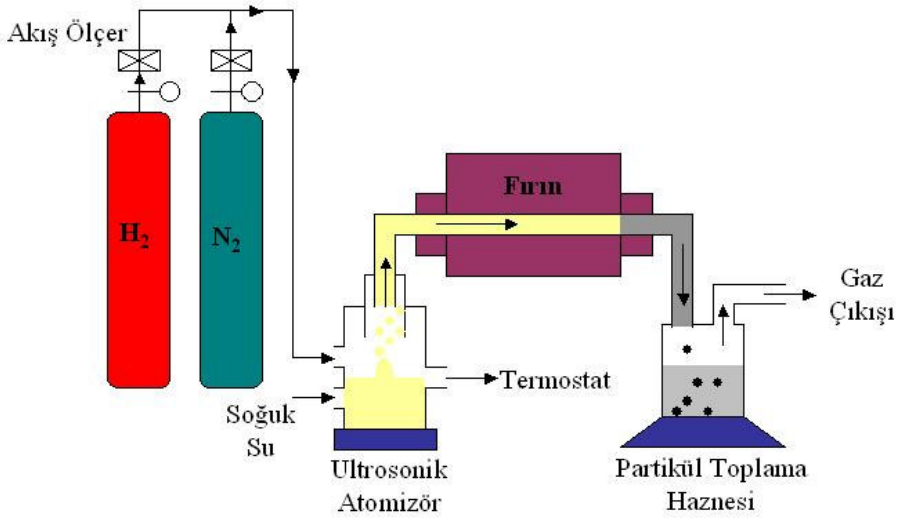
Deneysel çalışmalar Şekil 7.7'de şematik görünümü verilen sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda başlangıç çözeltisi olarak 0,01 ve 0,4 M arasında farklı molaritelerde demir iki klorür sulu çözeltisi kullanılarak, 600 - 1000°C arasındaki redüksiyon sıcaklıklarında yapılmıştır. Deneysel çalışmalara ait parametreler ayrıntılı olarak Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: Çalışma koşulları

Çözelti Molaritesi (mol/l)	Sıcaklık (°C)	H_2 Akış Debisi (l/dak)	Ultrasonik Frekans (MHz)
0,01	800	1,0	1,3
0,04	600	1,0	1,3
0,04	800	1,0	1,3
0,04	1000	1,0	1,3
0,08	600	1,0	1,3
0,08	800	1,0	1,3
0,08	1000	1,0	1,3
0,1	800	1,0	1,3
0,2	600	1,0	1,3
0,2	800	1,0	1,3
0,2	1000	1,0	1,3
0,4	800	1,0	1,3
0,8	800	1,0	1,3

Ultrasonik atomizörde aerosol üretimi sırasında çözelti sıcaklığı termostat yardımıyla 30°C'de sabit tutulmuştur. Oluşturulan aerosol hem taşıyıcı hem de redükleyici gaz olarak kullanılan hidrojen (H_2) gazı ile istenilen redüksiyon sıcaklığına getirilmiş tüp fırın içerisinde bulunan kuvars tüpe taşınmaktadır. Aerosol oluşumu ve aerosolun

fırın içersine taşınımı Şekil 7.8'de görünmektedir. Fakat güvenlik koşullarının sağlanması ve toplanan partiküllerin kimyasal yapısını etkileyebilecek oksijen gazının ortamdan uzaklaştırılması amacıyla aerosol oluşumu gerçekleşmeden önce azot (N_2) gazı sistemden 1 l/dak debiyle geçirilerek inert atmosfer oluşturulmaktadır.



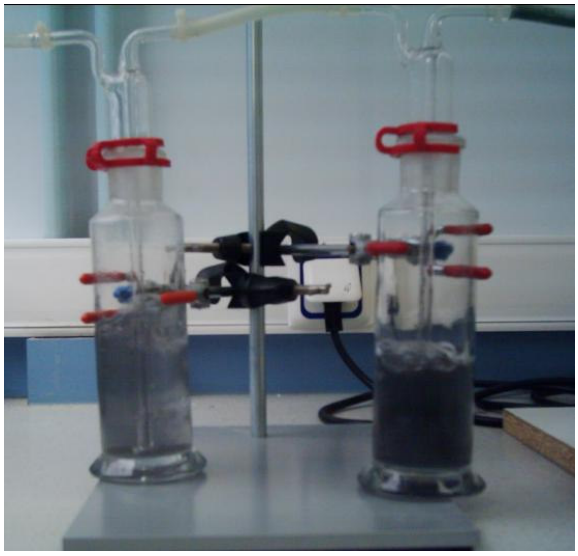
Şekil 7.7: Demir nano-partiküllerinin üretiminde kullanılan deney düzeneğinin şematik görünümü



(a) (b)

Şekil 7.8: (a) Ultrasonik atomizör içerisinde aerosol oluşumu ve (b) oluşan aerosolun fırın ortamına taşınımı

Fırın içerisinde gerçekleşen reaksiyon sonucu açığa çıkan partiküller fırın çıkışında etanol ile doldurulmuş gaz yıkama şişelerine aktarılarak Şekil 7.9'da görüldüğü gibi partiküllerin toplanması sağlanır. Elde edilen partiküller tekrar etanol ile yıkanarak numune kaplarına aktarılır.



Şekil 7.9: Partiküllerin etanol içeren gaz toplama şişelerinde birikmesi

Deneylerin gerçekleşmesi sırasında partikül oluşumuna ve morfolojisine önemli etkisi olan fırın içinde damlacık/partikül kalış süresi, reaksiyon bölgesinin hacmi ile taşıyıcı gazın akış debisi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, bu hesaplama damlacık/partikül hızı ile gaz akış hızının aynı olduğu varsayılarak gerçekleştirilmektedir. Tablo 7.2'de gösterilen hesaplamalar sonucunda elde edilmiş kalış süreleri damlacığın partiküle hidrojen atmosferinde dönüşümü için yeterli olduğu tahmin edilmektedir. Deneysel çalışmalar ile elde edilen demir nano-partiküllerinin özelliklerini incelemek amacıyla X-ışınları difraktometresi (Philips - 1700),taramalı elektron mikroskobu (Jeol FEG - SEM) ve SQUID magnetometre kullanılmıştır. SEM numunesi hazırlamak için etanol içerisinde dağılmış nano-partikülleri içeren süspansiyondan bir damla alınarak yüzeyi temizlenmiş pirinç altlık üzerine damlatılır ve etanolun buharlaşmasının hemen ardından yüzey paladyum ile kaplanarak numune SEM çalışmalarına hazır hale getirilmektedir.

Tablo 7.2: Deneysel çalışmalar sırasında damlacığın/partikülün reaksiyon ortamında kalış sürelerinin hesaplanan değerleri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	**Kalış Süreleri (sn)**
600	1,90
800	1,41
1000	1,13

8. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

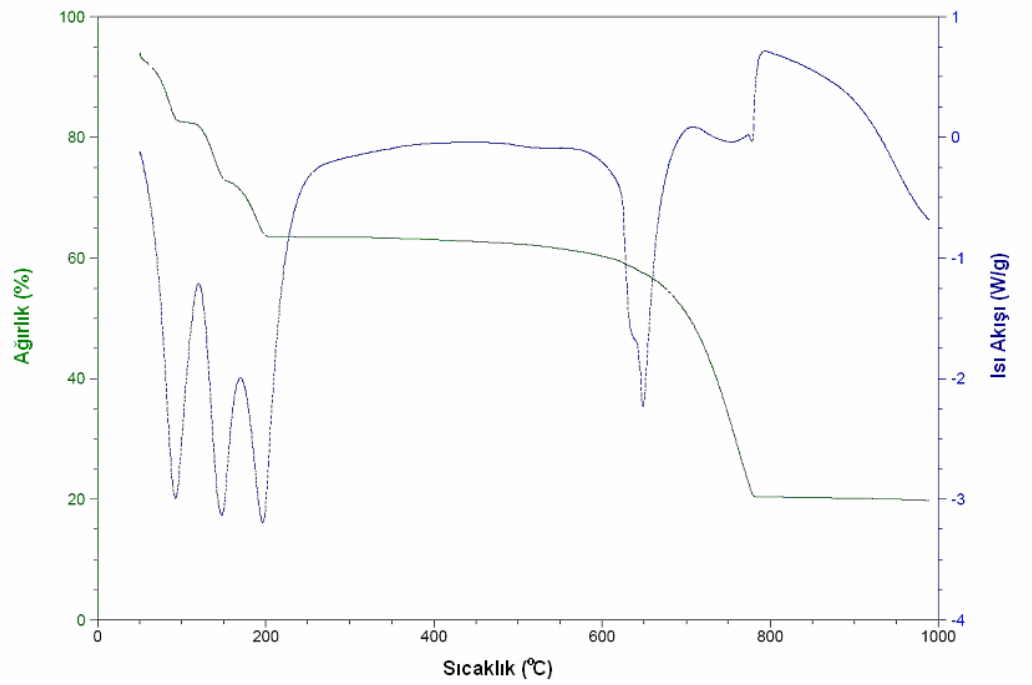
Bu bölümde nano demir partiküllerinin USP ve HR ile üretiminin optimizasyonu için var olan damlacık partikül dönüşüm modeli dikkate alınarak deneysel çalışmaların verileri incelenmiştir. Bu amaçla reaksiyon mekanizması ile birlikte sıcaklık ve konsantrasyon gibi üretim parametrelerinin değişiminin partikül morfolojisi, boyut ve boyut dağılımı üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca üretim şartlarının optimizasyonu için vazgeçilmez olan partiküllerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

8.1 Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi

Demir nano-partikül oluşumuyla sonuçlanan reaksiyon mekanizmasının tanımlanması amacıyla kullanılan demir (II) klorür tuzunun sıcaklık değişimiyle davranışı analiz edilmekle birlikte hidrojen atmosferi altında redüksiyon termodinamiği de araştırılmıştır.

8.1.1 Demir (II) Klorür Tuzunun Sıcaklık Davranışı

Deneysel çalışmalarda kullanılan demir (II) klorür tuzunun termal davranışı Rigaku marka DTA-TG cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTA-TG analizi 24-1000°C sıcaklık aralığında ve 20°C/dak ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiş olup, Şekil 8.1'de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla kütle değişimi ve ısı akışı eğrileri elde edilmiştir.

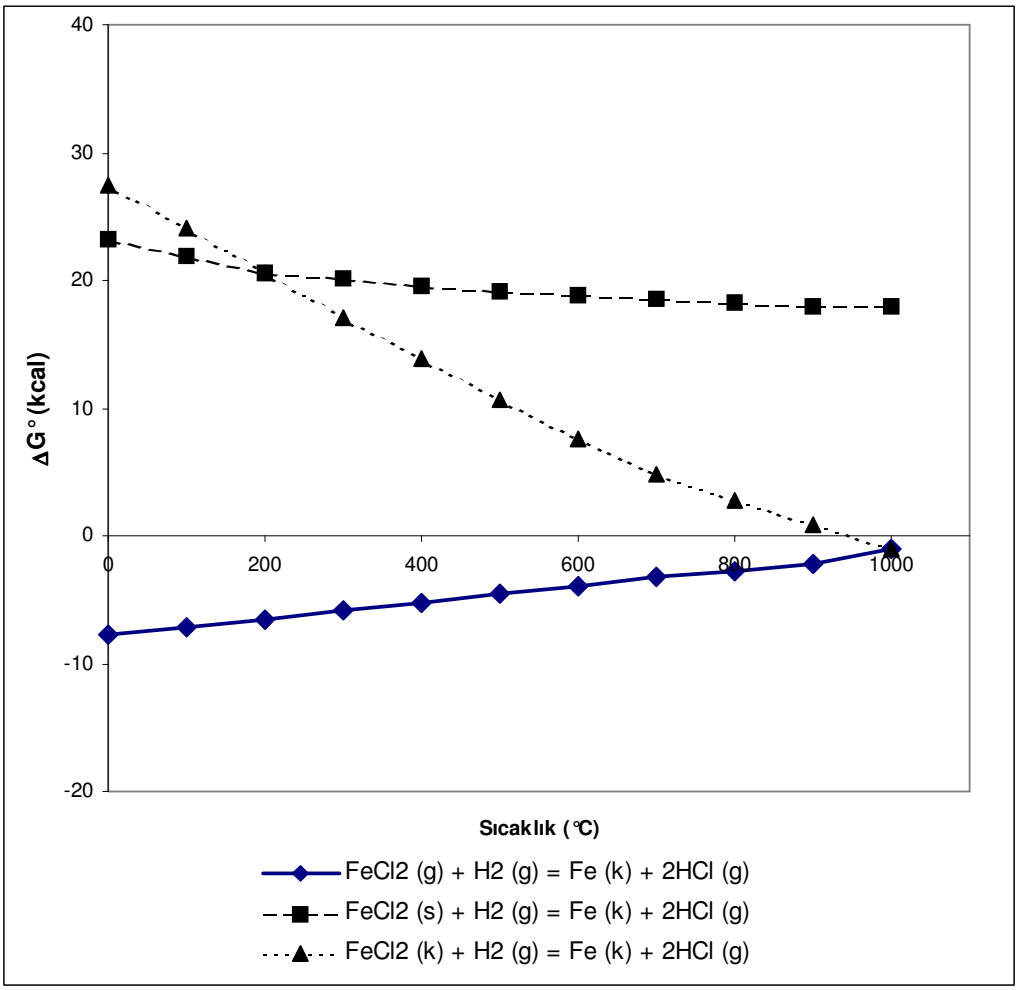


Şekil 8.1: Demir (II) klorür tuzunun DTA-TG analizi

Şekil 8.1 incelendiğinde, başlangıç malzemesinin üç adımdan oluşan endotermik reaksiyonlar sonucunda 200°C'ye kadar ağırlığının yaklaşık %30'unu kaybetmesinden demir (II) klorür tuzu içerisinde tetrahidrat formunda bulunan kristal suyunun yapıdan uzaklaştığı görülmektedir. Kristal suyunu kaybeden yapı önemli bir değişime uğramadan formunu yaklaşık 600°C'ye kadar korumaktadır. Bu sıcaklıkta başlayan endotermik reaksiyon sonucu Fe-II klorür ısıl parçalanmaya uğramakta ve 600-800°C sıcaklık aralığında gerçekleşen klor uzaklaşmasını (%40 ağırlık kaybı) takiben ağırlık değişiminin sabit kaldığı 800°C - 1000°C arasında yapı demire dönüşmüştür.

8.1.2 Hidrojen Redüksiyonunun Termodinamik Analizi

Metalik demir oluşumuyla sonuçlanan demir (II) klorür tuzunun hidrojen ile redüksiyon termodinamiği Fact-Sage programı kullanılarak incelenmiştir. 0-1000 °C redüksiyon sıcaklık aralığında demir (II) klorür için hesaplanmış olan serbest enerji değerleri Şekil 8.2'deki serbest enerji-sıcaklık diyagramında verilmiştir.



Şekil 8.2: Farklı fazlardaki demir (II) tuzunun hidrojen ile reaksiyonunda Gibbs Serbest Enerji değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Demir (II) klorür tuzundan metalik demir oluşum reaksiyonu aşağıda verilen Eşitlik 8.1'de görülmektedir.

$$FeCl_2 + H_2 \rightarrow Fe + 2HCl \qquad \textbf{(8.1)}$$

Demir (II) klorürün katı, sıvı ve gaz fazlarında hidrojen ile redüklenme reaksiyonu yukarıda verilen eşitliğe göre gerçekleşmektedir. Her üç faz içinde Gibbs Serbest Enerji değişimlerine dikkat edilecek olursa hidrojen gazı ile reaksiyonları farklılık göstermektedir. Gaz fazında bulunan demir (II) klorürün hidrojen ile redüklenme reaksiyonu 0 – 1000°C arasında negatif bölgede kalan Gibbs serbest enerjisine göre termodinamik olarak mümkündür. Fakat artan sıcaklıkla serbest enerjinin sıfıra yaklaşmasından dolayı reaksiyonun gerçekleşme olasılığı azalmaktadır. Sıvı fazdaki demir (II) tuzunun ise hidrojen redüksiyonu ile metalik demire dönüşümünün

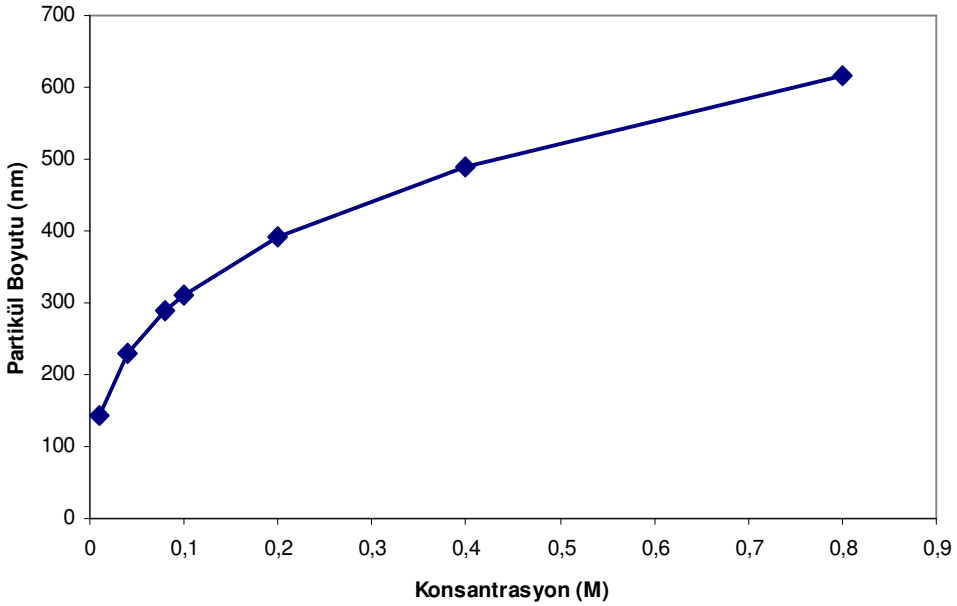
gerçekleşmesi 0-1000°C arasında reaksiyonunun serbest enerjisi pozitif alanda kaldığından mümkün değildir. Demir (II) tuzunun katı halde hidrojen ile reaksiyonu incelendiğinde serbest enerjinin düşük sıcaklıklarda pozitif değerlerde kaldığı fakat artan sıcaklıkla birlikte düşüş göstererek yaklaşık 900°C civarında negatif bölgeye geçmekte ve reaksiyonun termodinamik olarak gerçekleşmesini olası kılmaktadır.

8.2 Damlacık Partikül Dönüşüm Modeli Partikül Boyut Hesaplanması

Daha önce Bölüm 5.2.1'de anlatıldığı gibi atomize edilen çözeltinin damlacık çapı ile ultrasonik kaynağın frekansı arasında ilişki bulunmaktadır. Aerosol damlacık çapının hesaplanması amacıyla Bölüm 5.2.1'deki Eşitlik 5.1 kullanılmakta olup, çözelti yoğunluğu, sıvının yüzey gerilimi ve kaynağın frekans değeri damlacık boyutunu etkileyen faktörlerdir.

Çözeltinin yüzey gerilimi çok fazla değişmeyeceği tahmin edilerek hesaplamalarda suyun yüzey gerilimi ile aynı alınmıştır (γ=72,9 . 10^{-3} Nm^{-1}). Hesaplamalar sonucunda elde edilen damlacık boyutu **(D) 3,48 µm** olarak bulunmuştur.

Damlacık partikül dönüşüm modeline göre, hesaplanan damlacık boyutu kullanılarak üretilen demir tozlarından beklenen partikül boyut değerleri Bölüm 5.2.2'de verilen Eşitlik 5.2 yardımıyla hesaplanabilmektedir. Verilen eşitliğe göre partikül boyutu üzerinde damlacık boyutuyla birlikte, kullanılan çözeltinin iyon konsantrasyonu, başlangıç malzemesinin molekül ağırlığı, üretilen metalik partikülün molekül ağırlığı ve yoğunluğu önemli etkiye sahiptir. Partikül boyutunu tahmini olarak belirlenmesinde damlacıkların birbirinden ayrık olduğu ve partikül dönüşümünün tamamen gerçekleştiği kabul edilmiştir. Verilen koşullar altında hesaplanan değerlerin konsantrasyon ile değişimi Şekil 8.3'de görülmektedir.

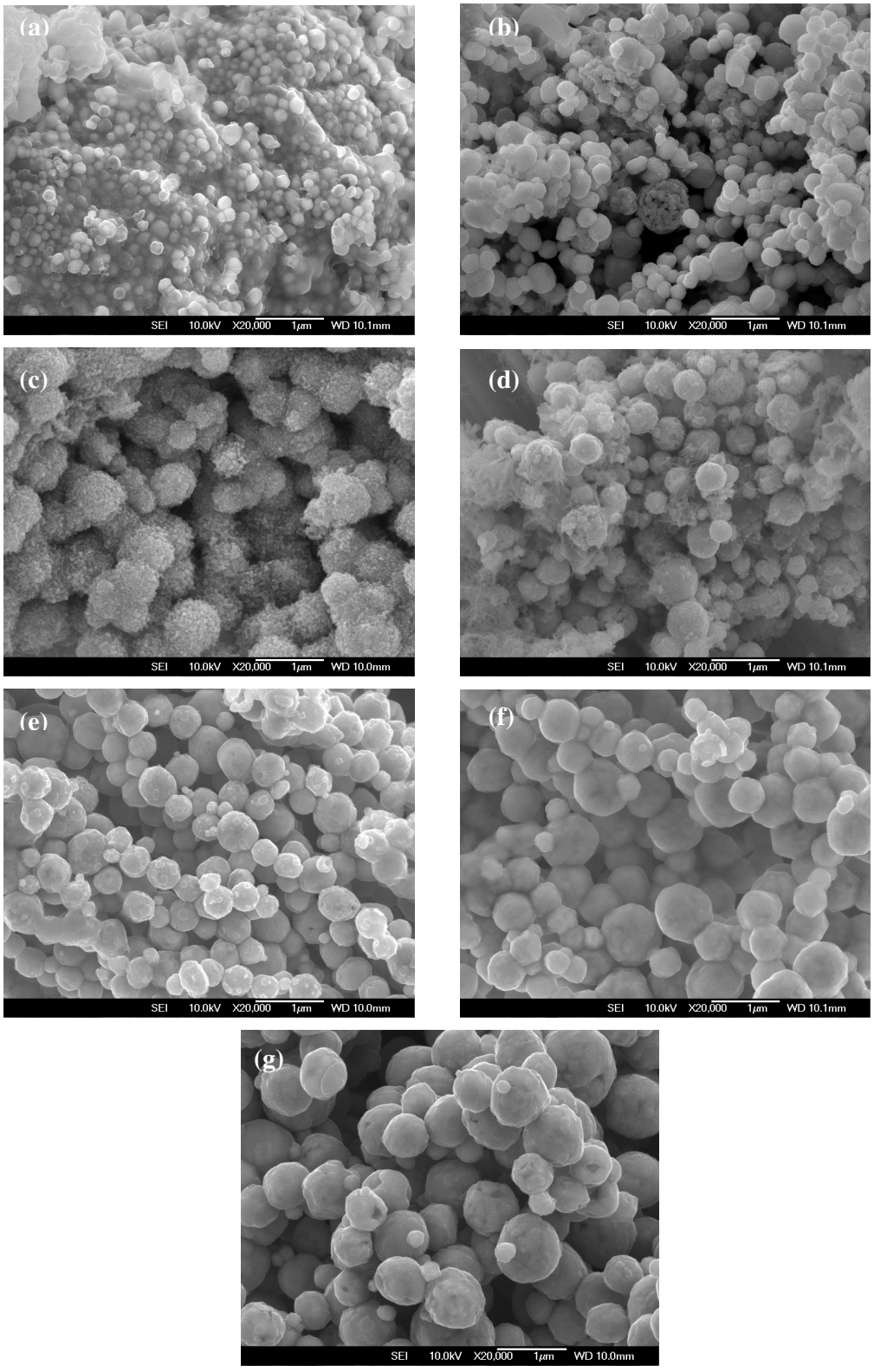


Şekil 8.3: Damlacık partikül dönüşüm modeline göre hesaplanan partikül boyutlarının konsantrasyon ile değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi azalan konsantrasyon değeri ile partikül boyutu düşmektedir. Ampirik partikül oluşum formülizasyonu kullanılarak 0,01 M başlagıç çözeltisinde partikül boyutu 144 nm olarak hesaplanırken konsantrasyonun artmasıyla 0,04 M'de 228'e, 0,08 M'de 288'a 0,1 M'de 310'e, 0,2 M'de 391'e, 0,4 M'de 490'a ve 0,8 M'de 617'ye çıkmaktadır.

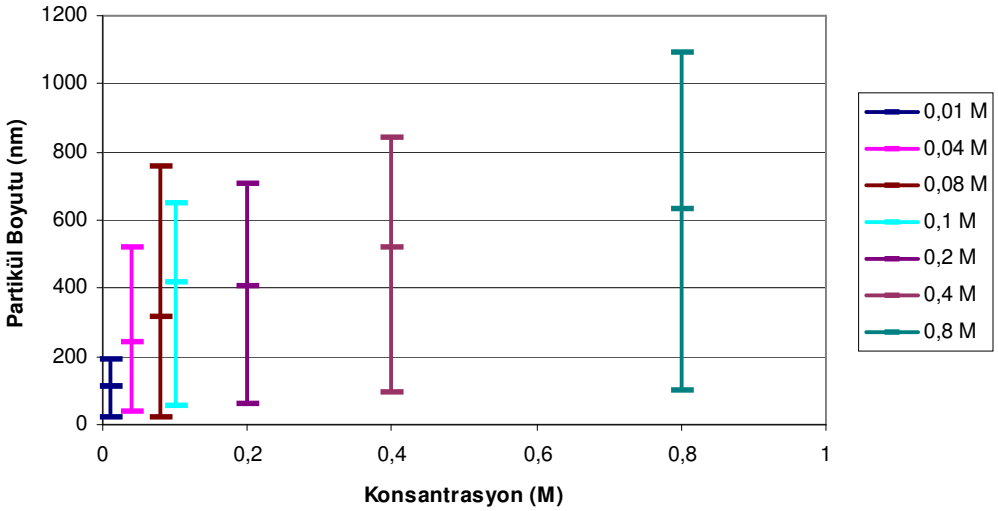
8.3 Çözelti Konsantrasyonun Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi

Bu bölümde 0,01 M ile 0,8 M arasında konsantrasyonlarına sahip demir (II) klorür sulu çözeltilerinin 800°C reaksiyon sıcaklığı, 1,0 l/dak H_2 debisi ve 2,5 saat redüksiyon süresi çalışma koşullarında USP ve HR yöntemi ile partikül üretimine etkisi incelenmiştir. Farklı konsantrasyondaki (0,01 - 0,8M) başlangıç çözeltilerinden üretilen demir nano-partiküllerinin SEM görüntüleri Şekil 8.4'de görülmektedir.



Şekil 8.4: USP ve HR ile 800°C redüksiyon sıcaklığı, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi ve 1,3 MHz ultrasonik frekans koşullarında (a) 0,01 M, (b) 0,04 M, (c) 0,08 M, (d) 0,1 M, (e) 0,2 M, (f) 0,4 M ve (g) 0,8 M konsantrasyonlarına sahip Fe (II) klorür çözeltilerinden üretilen demir nano-partiküllerinin SEM görüntüleri

Şekil 8.4 deki SEM görüntüleri incelendiğinde, farklı konsantrasyonlara sahip çözeltiler kullanılarak üretilen demir nano partiküllerinin hemen hemen küresel morfolojiye sahip oldukları anlaşılmaktadır. Aynı üretim koşullarında çözelti içerisindeki demir iyonu konsantrasyonundaki azalmanın daha ince partiküllerin oluşmasını (Şekil 8.4.a ve b) ve daha dar partikül boyut dağılımının elde edilmesini sağlamıştır. Partikül boyutun çözelti konsantrasyonuyla değişimini veren grafik Şekil 8.5'de verilmiştir.



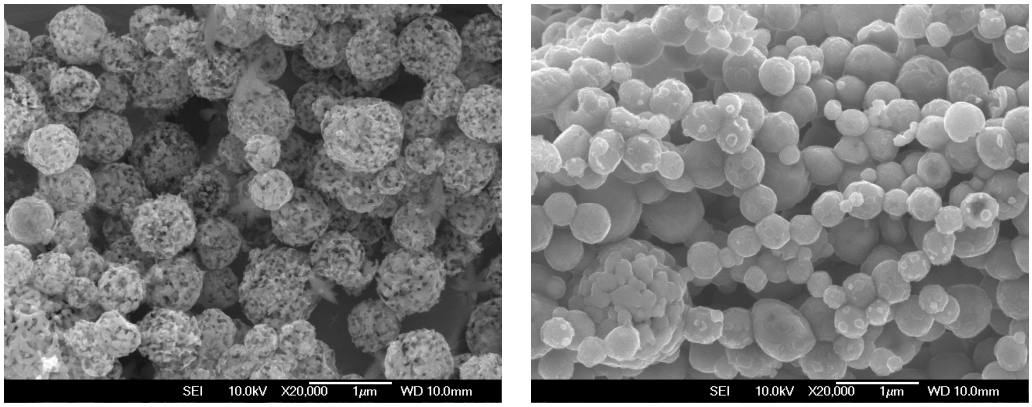
Şekil 8.5: USP ve HR yönteminde deneysel olarak üretilen partiküllerin boyut aralıkları (800 °C, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi ve 1,3 MHz)

Üretilen demir nano partiküllerinin hepsinde bir miktar aglomerasyon oluşmasına rağmen, konsantrasyon artışından dolayı irileşen partiküllerde daha az topaklanma gerçekleşmiştir. Konsantrasyon hariç aynı koşullarda üretilen tozlarda aglomerasyonun farklılık göstermesi partiküllerin yüzey alanı ve aktifliği ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte 0,01 M ve 0,04 M gibi çok düşük konsantrasyona sahip çözeltiler kullanıldığında düzgün yüzey morfolojisine sahip partiküller elde edilmiştir.

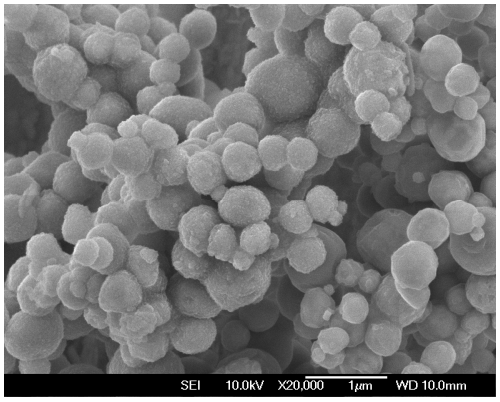
8.4 Sıcaklığın Partikül Boyut ve Morfolojisine Etkisi

USP ve HR metodu ile toz üretiminde partikül boyut ve morfolojisini etkileyen bir çok parametre mevcuttur. Bunlardan en önemlilerinden biri bu bölümde işlenecek olan redüksiyon sıcaklığıdır. Sıcaklığın artışıyla sinterlenmenin daha etkin gerçekleşeceği tahmin edildiğinden genel olarak daha yoğun ve aglomerasyon

sonucu büyümüş partiküllerin sentezleneceği düşünülmektedir. Ancak unutulmaması gereken önemli bir nokta da sıcaklığın yükselmesiyle genel gaz kanununa göre gazın hacminin artacağıdır. Sonuç olarak sıcaklığın yükselmesi gaz hacim akış debisini de etkileyerek artmasına ve damlacık/partikülün fırın ortamında daha az süre kalmasına sebep olacaktır. Bu nedenle sıcaklığın etkisini sıcaklık zaman ilişkisi olarak ele almak daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Bu amaçla, 0,04 – 0,08 – 0,2 M'lık demir (II) klorür çözeltileri farklı redüksiyon sıcaklıklarında (600 – 800 – 1000°C), 1,0 l/dak H_2 gaz debisi ve 1,3 MHz'lik ultrasonik kaynak kullanılarak üretilen partiküllerde bu etki araştırılmıştır. Kullanılan her konsantrasyon değeri için sıcaklığın etkisi birbirinden farklı gözlemlenmiştir. 0,2 M konsantrasyona sahip partiküllerin Şekil 8.6'da verilen SEM görüntüleri incelendiğinde 600°C'de partiküllerin tamamen yoğunlaşamadığı ve poroziteli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



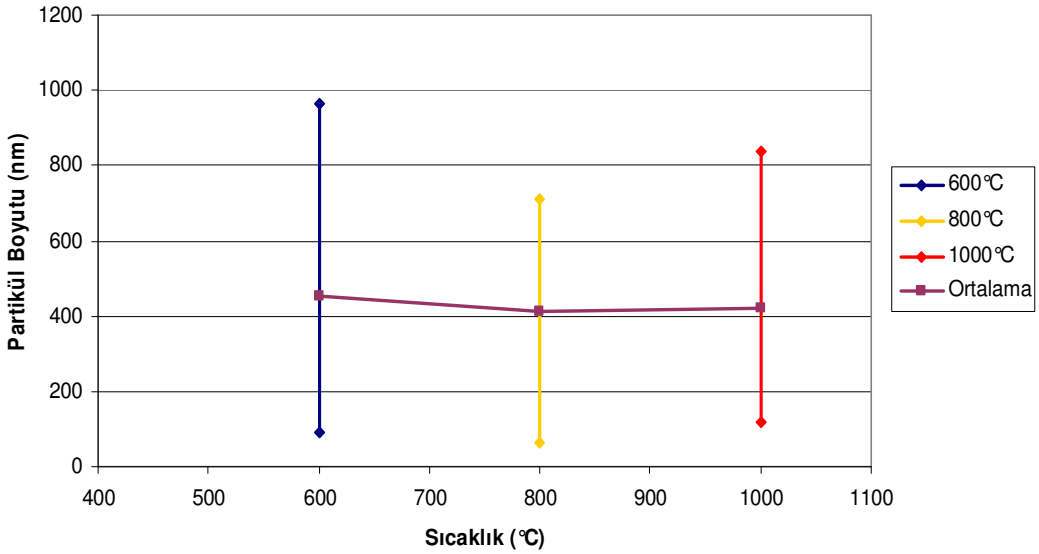
(a) (b)



(c)

Şekil 8.6: 0,2 M Fe II klorür çözeltisinden farklı redüksiyon sıcaklıklarında elde edilen demir nano partiküllerinin SEM görüntüleri (a) 600, (b) 800 ve (c) 1000°C

Sıcaklık 800°C'ye yükseltildiğinde ise yoğunlaşmanın gerçekleşmesi için fırın ortamında kalış süresinin yeterli olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışma şartlarında sıcaklık-zaman ilişkisinin sinterlenmeyi etkin kılarak küçük partiküllerin büyük partiküller ile birleşmesine sebep olduğu Şekil 8.6.b görülen partikül yüzey morfolojilerinden anlaşılmaktadır. 1000°C'de elde edilen partiküllerde ise yoğunlaşmanın tamamlanması için partiküllerin yeterli süre fırın ortamında kalamadığı yüzey morfolojisinde görünmeye devam eden birincil partiküllerden anlaşılmaktadır. Sıcaklığın boyut üzerindeki etkisi Şekil 8.7'de görülmektedir.

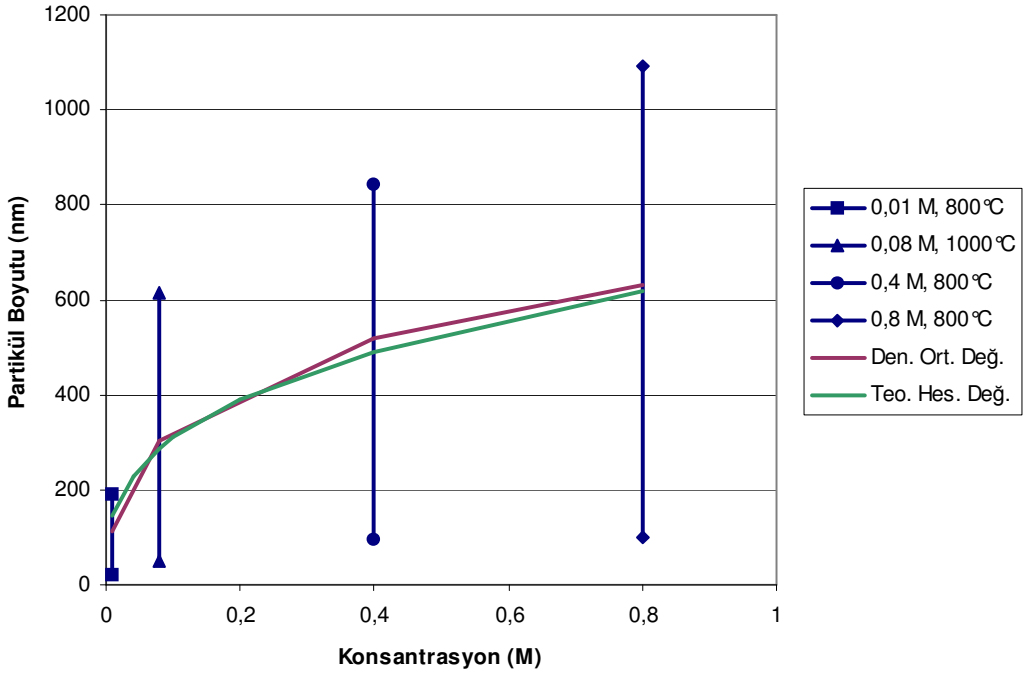


Şekil 8.7: 0,2 M konsantrasyonuna sahip çözeltiden farklı redüksiyon sıcaklıklıklarında partikül boyutunun değişimi

Partikül üretiminin 600°C'de gerçekleştirilmesiyle yoğunlaşmanın gerçekleşmemesinden partikül boyut dağılımı 90 – 964 nm arasında olmakla beraber ortalama boyut 454 nm olarak göze çarpmıştır. 800°C'de gerçekleştirilen deneyler sonucunda ise partiküllerdeki yoğunlaşma gözle görülür boyut düşüşüne sebep olmuştur. Bu koşullarda elde edilen partiküllerin boyut dağılımı 65 – 710 nm arasına düşerken ortalama boyutun 410 nm civarında olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 1000°C'ye arttırılmasıyla yoğunlaşmanın tam olarak gerçekleşmediği minimum (116 nm), maksimum (837 nm) ve ortalama (419 nm) partikül boyutlarındaki artıştan anlaşılabilir.

8.5 Deneysel Sonuçlar ile Ampirik Hesaplamaların Karşılaştırılması

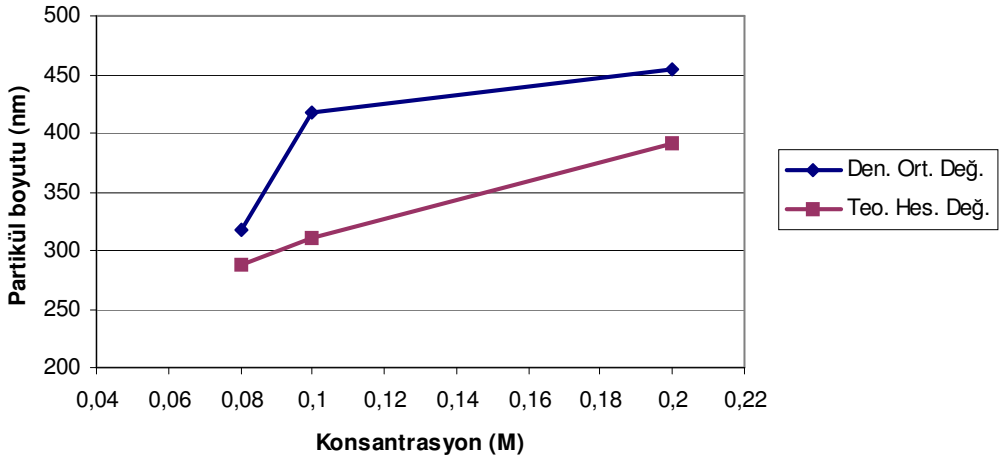
USP – HR yöntemi ile partikül üretiminde damlacık partikül dönüşüm teorisi kullanılarak üretilecek tozların boyutları tahmin edilebilmektedir. Bu öngörüyü yaparken unutulmaması gereken önemli bir noktada damlacık partikül dönüşüm mekanizmasında partiküllerin tamamen yoğunlaştığının kabul edilmesidir. Fakat sıcaklık-zaman ilişkisinin partikül boyut hesabında göz önünde bulundurulmaması deneysel sonuçlar ile ampirik hesaplamalar arasında farklılaşmaya sebep olacaktır. Deneysel sonuçlar ile ampirik hesaplamaların karşılaştırılması Şekil 8.8'de görülmektedir. Bu karşılaştırmada damlacık partikül dönüşüm mekanizmasında tozlar tamamen yoğun kabul edildiği için deneylerde sıcaklık ve konsantrasyon ayırt etmeden sadece elde edilen yoğun ürünlerin boyutları kullanılmıştır.



Şekil 8.8: Deneysel olarak üretilen yoğun partiküllerin damlacık partikül dönüşüm mekanizmasına göre ampirik olarak hesaplanan değerler ile karşılaştırılması

Grafikten görüldüğü gibi yoğun partiküller için ortalama değerler ile hesaplanan değerler arasında çok büyük farklılık bulunmamaktadır. Ancak ortalama değerden çok daha büyük ve küçük partiküllerinde bulunması damlacık partikül dönüşüm mekanizmasının eksikliği olarak görülebilir. Partikül oluşumunda sıcaklık-zaman ilişkisi sinterlenme sonucu tozların yoğunlaşmasında önemli bir tesire sahip olduğundan partikül boyutunu etkileyen önemli bir parametre olduğu da daha önce

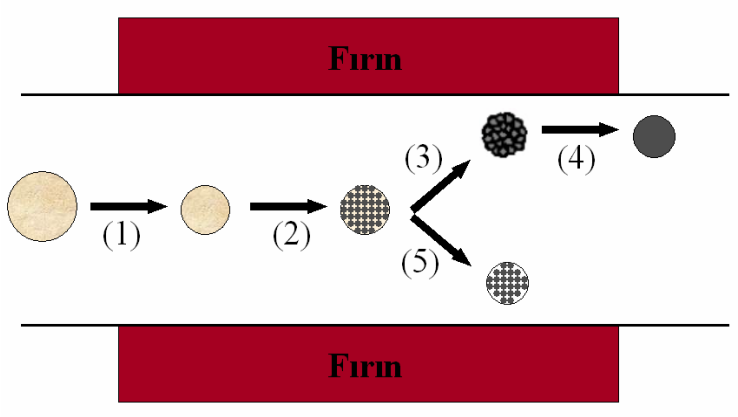
ifade edilmişti. Ampirik hesaplamalar ile farklı sıcaklıklar ve konsantrasyonlarda tam olarak yoğunlaşma gerçekleşmeden sentezlenmiş partikül boyutlarının karşılaştırılması partikül oluşumundaki sıcaklık-zaman ilişkisinin önemini daha net gösterecektir. Bu karşılaştırma Şekil 8.9'da görülmektedir. Alınan sonuçlara göre partiküllerde tam yoğunlaşma gerçekleşmediği zaman ampirik hesaplanan değerlerden daha büyük boyutlarda partiküller üretilmektedir. Daha önce değinildiği gibi damlacıktan partikül oluşum mekanizmasına göre partiküllerin tamamen yoğunlaştığı kabul edilerek sıcaklık-zaman ilişkisi göz ardı edilmektedir. Sıcaklık-zaman ilişkisi yeterli olmadığından yoğunlaşması sonlanmamış partiküller için ampirik değerden yüsek miktarda sapma göstermesi bu durumun ciddiyetini ön plana çıkartmaktadır. Ampirik değerden sapmanın en fazla gözlemlendiği 0,1 M'lık başlangıç çözeltisi ürünlerinde ortalma boyut 418 nm civarında görülürken hesaplanan değer 310 nm'dir.



Şekil 8.9: Ampirik değerler ile deneysel çalışmalarda elde edilen yoğun olmayan partiküllerin ortalama boyutlarının karşılaştırılması

8.6 Olası Partikül Oluşum Mekanizmasının Gelişimi

İncelenen deney sonuçlarının ışığında partikül oluşum mekanizmasının gelişimine çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan partikül oluşum mekanizması Şekil 8.10'da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 8.10: Partikül oluşum mekanizması adımlarının şematik gösterimi

(1) Damlacık içerisindeki sıvının buharlaşmasından dolayı çekilme,

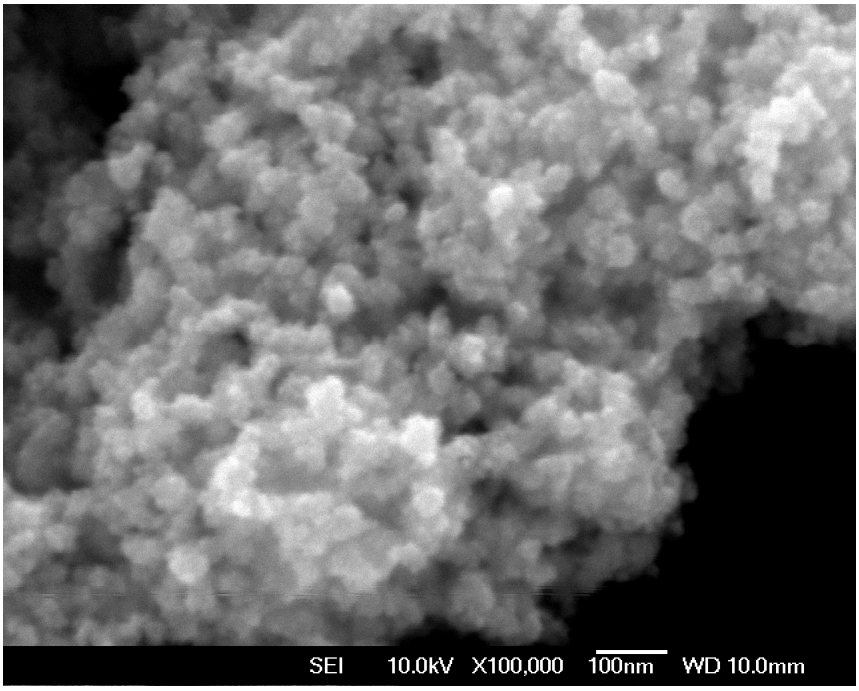
(2) damlacık içerisindeki iyon kümelerinin hidrojen redüksiyonu ile katı birincil partikülleri oluşturması,

(3) sıcaklık-zaman ilişkisine bağlı olarak birincil partiküllerin birbirlerine boyun vererek tutunması ve sinterlenmesi,

(4) düzgün yüzeyli, yoğun katı partikül oluşumu,

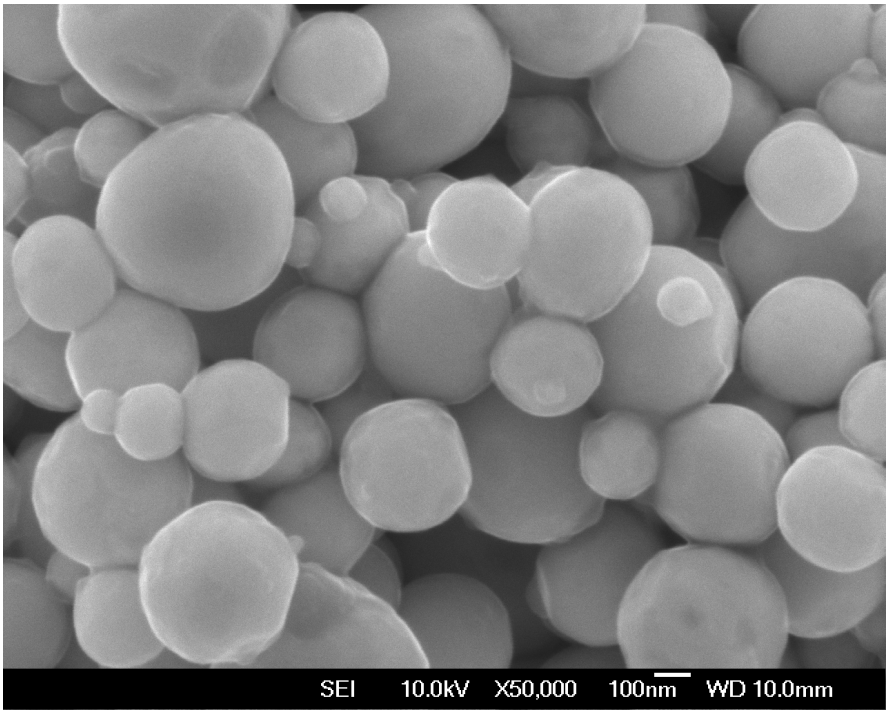
(5) sıcaklık-zaman ilişkisine bağlı olarak yoğunlaşmaya fırsat bulamayan birincil partiküllerin boyun vererek zayıf bağlanmasıyla poroziteli partikülü oluşturması.

Ultrasonik atomizör yardımıyla oluşturulan damlacıklar demir (II) iyonlarını içermektedirler. Damlacığın fırın ortamına taşınmasıyla buharlaşan su arkasında damlacık boyutundan daha küçük hacimde ve demir (II) iyonlarını barındıran bir yapı bırakırken, bahsedilen yapı içerisindeki iyonlar birbirlerine yakın olanlar ile iyon kümelerini oluşturur. Bu sayede aralarında nanometre boyutlarında tanımlanabilecek çok kısa mesafeler bulunan birçok iyon kümesi oluşmaktadır. Demir (II) iyonlarının hidrojen gazı ile redüksiyonu sonucu çekirdeklenmeye başlayan iyon kümeleri 100 nm altında boyuta sahip birincil partiküllere dönüşürler Birincil partiküllerin SEM görüntüsü Şekil 8.11'de verilmiştir.

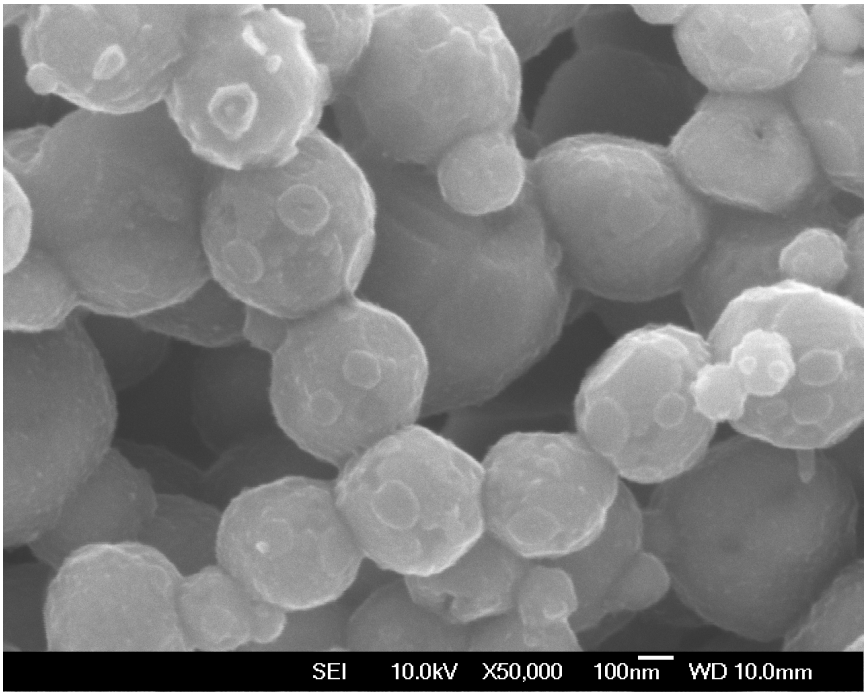


Şekil 8.11: Hidrojen reaksiyonu sonucu oluşan birincil partiküllerin SEM görüntüsü.

İyon kümeleri gibi birbirlerine yakın olan birincil partiküller sıcaklık – zaman ilişkisine bağlı olarak farklı morfolojilere sahip partiküllerin oluşumuna sebep olurlar. Eğer birincil partiküllerin sinterlenmesi için sıcaklık ve fırın ortamında kalma süreleri yeterliyse birincil partiküller birbirlerine bağlanmaya başlar. Sinterlenerek birbirlerine bağlanan ve aralarındaki boşlukları dolduran birincil partiküller agrega olarak adlandırılan ikincil partikülleri oluşturur. Sıcak ortamda kalmaya devam etmesi sonucu boşluklar kapanarak yoğunluk artar ve birincil partiküllerin kaybolmasıyla Şekil 8.12'de görülen düzgün yüzeyli, yoğun partiküller üretilir. Fakat sıcaklık-zaman ilişkisi sinterlenme için uygun değilse birbirine zayıf bağlanmış birincil partiküllerden oluşan ikincil partiküller meydana gelir. Şekil 8.13'de SEM görüntüleri verilen bu yapılar, sinterlenme gerçekleşemediği için boşluk oranı yüksek ve birincil partiküllerin tekil olarak bulunabileceği partiküllerdir. Sıcaklık-zaman ilişkisinin hesaba katılmaması tek düze morfolojiye sahip partiküllerin oluşumunu göstereceğinden damlacık partikül dönüşüm teorisinin en büyük eksikliği olarak karşımıza çıkmaktadır.

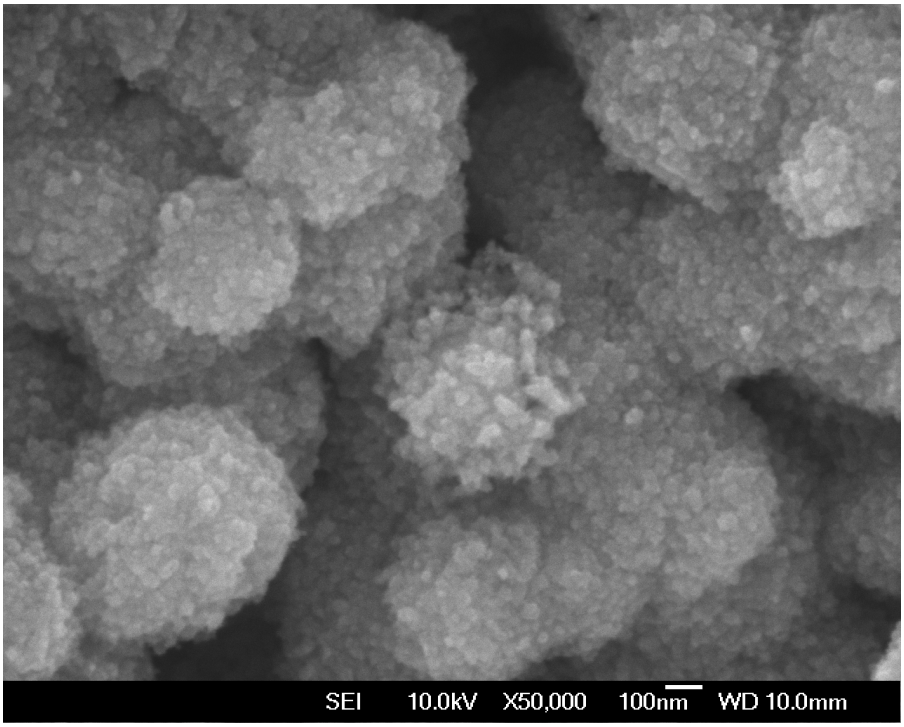


(a)

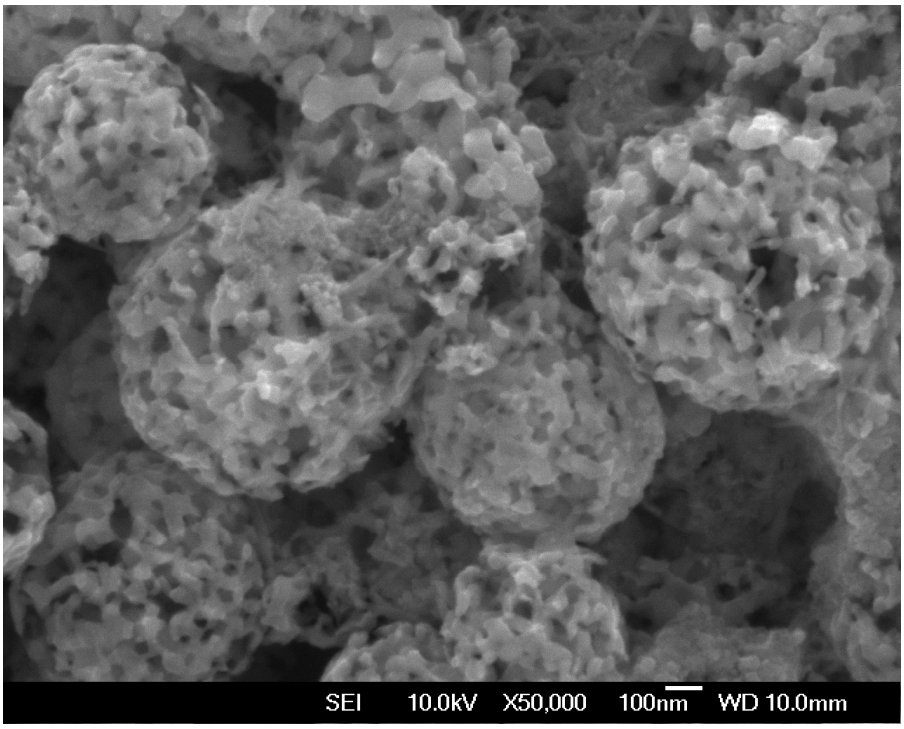


(b)

Şekil 8.12: Uygun sıcaklık-zaman ilişkisi sayesinde tamamen yoğunlaşmış partiküllerin SEM görüntüsü. Partikül üretim koşulları (a) 0,08 M, 1000°C ve (b) 0,2 M, 800°C



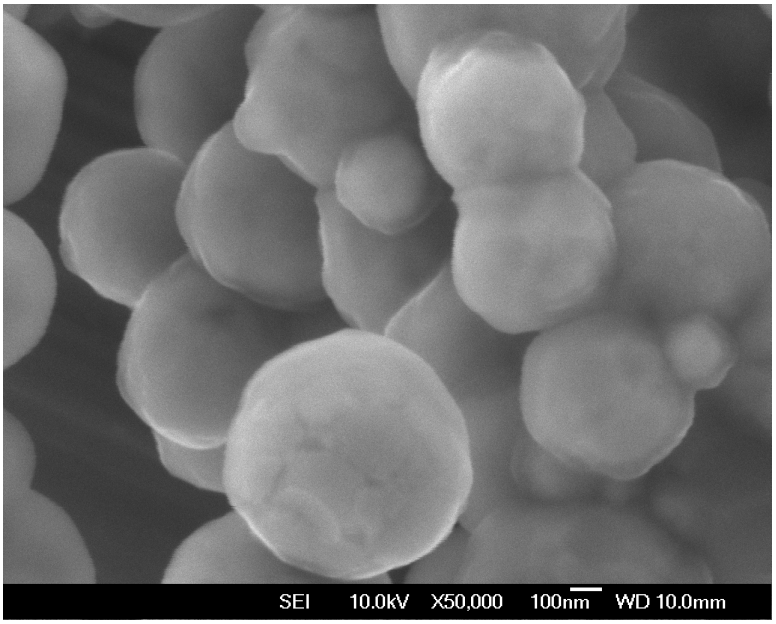
(a)



(b)

Şekil 8.13: Poroziteli ve birincil partiküllerin tekil olarak bulunduğu demir tozlarının SEM fotoğrafları. Partikül üretim koşulları (a) 0,08 M, 800°C ve (b) 0,2 M, 600°C

Deneysel olarak üretilen partiküller kabul edilen damlacık partikül dönüşümü teorisinin tersine tek bir boyutta değildir. Sonuçlar ortalama boyuttan çok daha büyük ve çok daha küçük partiküllerinde sentezlendiğini göstermektedir. Büyük partiküllerin varlığı daha önce Gürmen ve çalışma ekibi [78] tarafından damlacığın fırın ortamına taşınımı sırasında gerçekleşen çarpışmalar sonucu damlacıkların birleşmesiyle açıklanmıştır. Ayrıca, Jung ve arkadaşları [90] küçük partiküllerin varlığını ise gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlara dayandırmışlardır. Bunlara ilave olarak bir arada bulunan hem küçük hem de büyük partiküllerin varlığı damlacık oluşumu sırasında ultrasonik frekansta meydana gelen dalgalanmadan kaynaklanması muhtemeldir. Ek olarak, damlacığın taşınımı sırasında gerçekleşen çarpışmalar sonucu damlacığın stabilitesini kaybederek daha küçük parçalara ayrılması ihtimal dahilindedir. Bununla birlikte damlacık içerisindeki suyun buharlaşması sırasında damlacıkta parçalanma veya bir miktar demir iyonlarını da ana parçadan ayılarak daha küçük partiküllerin sentezlenebileceği göz ardı edilmemelidir. Ayrıca büyük partiküllerin bulunuşu sinterlenme sırasında birkaç küçük partikülün birleşmesi veya nispeten iri partiküllerin kendinden daha küçükleri bünyesine katarak büyümesiyle açıklanabilir. Sinterlenmenin etkisi Şekil 8.14'de görülmektedir.

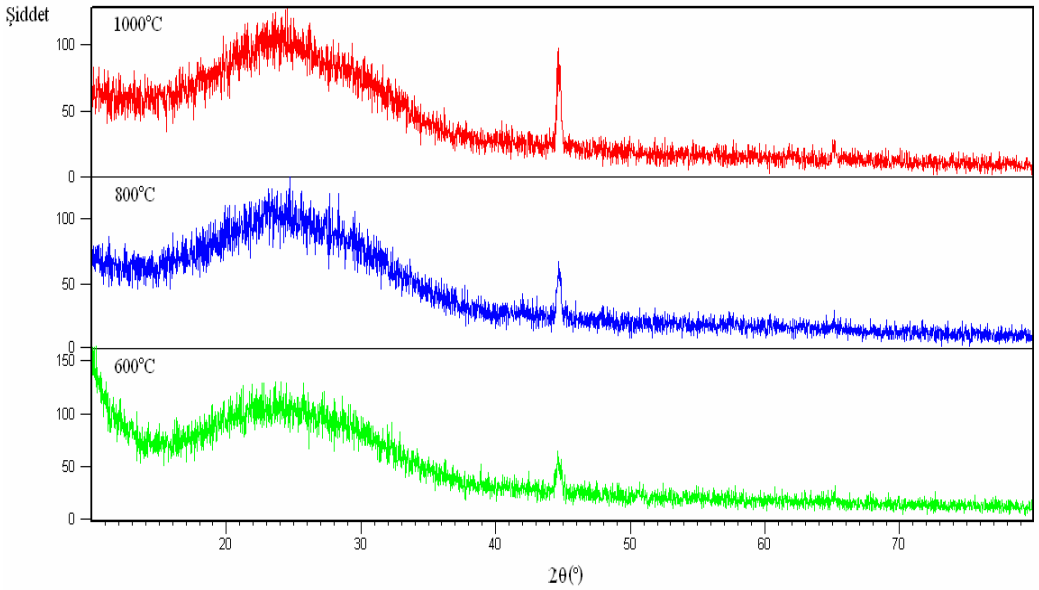


Şekil 8.14: Fe partiküllerinde sinterlenme sonucu boyun verme, ince partiküllerin büyük partiküllere katılımı ve partikül büyümesini içeren SEM görüntüsü (0,4 M, 800°C, 1,3 MHz, 2,5 saat)

8.7 Partikül Karakterizasyonu

8.7.1 X-Işınları Analizi

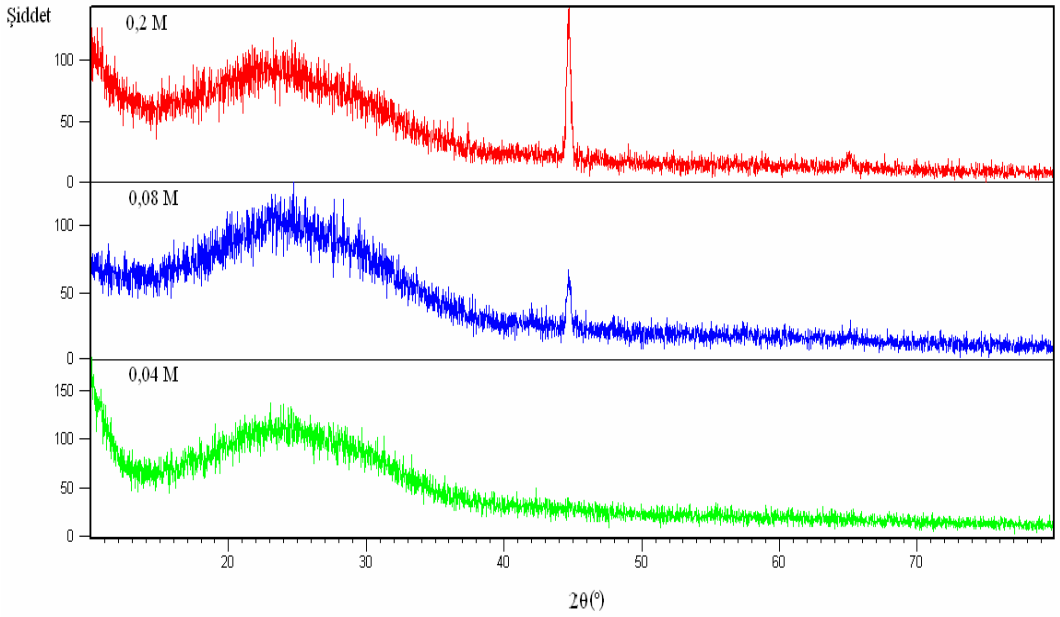
USP ve HR yöntemiyle farklı reaksiyon sıcaklıkları ve çözelti konsantrasyonları kullanılarak üretilen demir nano partiküllerinin X-ışınları analizi Philiphs marka 1700 temelli X-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. X-ışınları analizinin gerçekleştirilmesinin temel amacı reaksiyon sıcaklığının ve çözelti konsantrasyonlarının demir partiküllerinin kristalizasyonuna etkisini araştırmak ve oluşan yapıların belirlenmesini sağlamaktır. Aynı miktarda iyon konsantrasyonundaki çözeltilerin kullanılmasıyla 600-800-1000°C redüksiyon sıcaklıklarında sentezlenen demir partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 8.15'de verilmiştir. Elde edilen paternlere göre üretilen demir tozları kristalin yapıyla birlikte amorf yapı da içermektedirler. Partikül içerisinde oluşan nano-kristallerde atomların periyodik dizilimi (ASTM 06-0696) hacim merkezli kübik kristalin yapısına sahiptir. Ayrıca azalan reaksiyon sıcaklığı ile pik şiddetlerinde de düşüş olduğu ve piklerin yayvanlaşmaya başladığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin toz boyutunun küçülmesinden ve nano-kristalin yapının oluşamaması sonucu amorf yapının hacim içerisinde artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 8.15: Fe partiküllerinin XRD paternleri (0,8 M, 600-800-1000 °C, 1,3 MHz)

Farklı iyon konsantrasyonlarına sahip çözeltiler kullanılarak 1000°C redüksiyon sıcaklığında üretilen demir partiküllerinin X-ışınları difraksiyon paternleri de Şekil

8.16'da verilmiştir. Difraktogramda en yüksek konsantrasyona sahip 0,2 M'lik çözelti kullanılarak elde edilen tozların en şiddetli ve en dar pikleri verdiği (ASTM 06-0696) görülmüştür. Buna karşılık 0,04 M konsantrasyonlu başlangıç çözeltisinden üretilen partiküllerin XRD paternlerinde kristal yapıyı gösteren pik bulunmamaktadır. Konsantrasyonun azalmasıyla piklerde yayvanlaşma ve şiddetlerinde azalma görülmesi kristal ve partikül boyutunun azalmasıyla açıklanabilir.



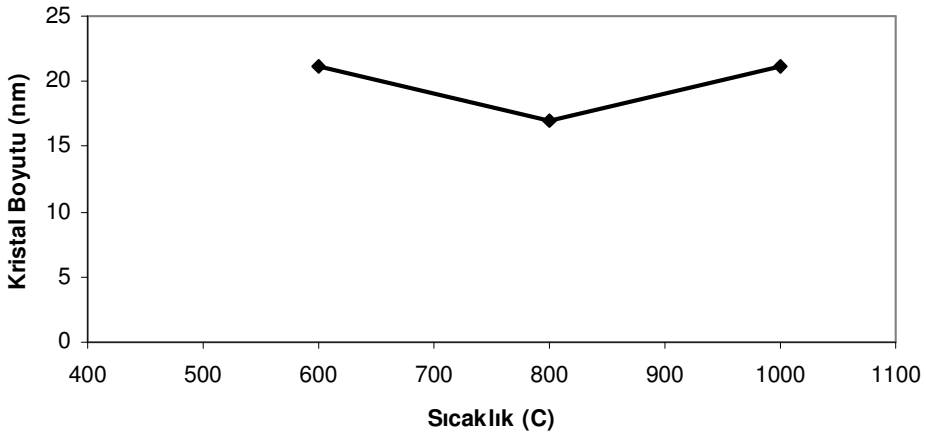
Şekil 8.16: Farklı konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılarak aynı redüksiyon sıcaklığında (1000°C) üretilmiş demir partiküllerinin XRD paternleri

X-ışınları analizinin gerçekleştirilmesinin diğer bir amacı da, partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternlerini kullanarak kristal boyutu ile pik genişliği arasındaki ilişkiyi basit bir eşitlikle veren Scherrer formülü (Bknz. Denklem 8.2) yardımıyla kristal boyutunu hesaplamaktır.

$$t = \frac{K.\lambda}{B.\cos\theta} \qquad \textbf{(8.2)}$$

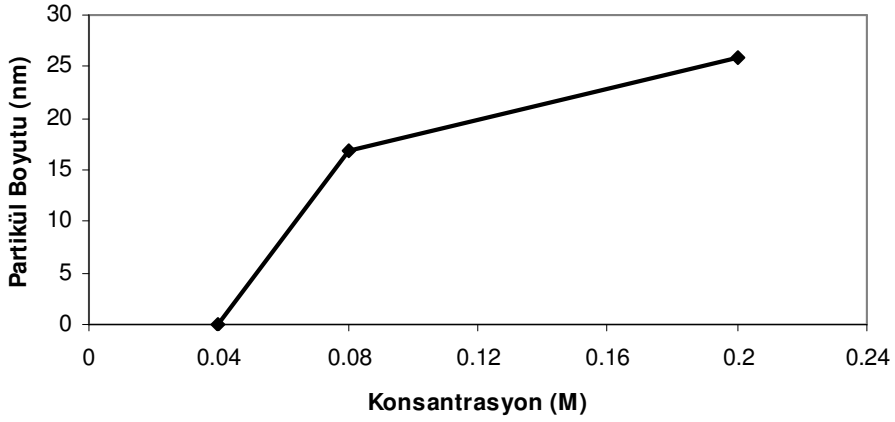
Bu eşitlikte; K, 0,85 ile 0,9 arasında değişen sabit değeri, λ, kullanılan X-ışınlarının dalga boyunu (Cu $K\alpha_1$ = 1,541874 Å), B, pikin radyan cinsinden genişliğini, θ, Bragg açısını ve t, kristal boyutunu ifade etmektedir. Konsantrasyonu 0,8 M olan çözeltiler ve farklı reaksiyon sıcaklıkları kullanılarak elde edilen partiküllerin X-ışınları difraksiyon paternlerinden elde edilen veriler ile hesaplanan kristal

boyutlarının değişimi Şekil 8.17'de verilmiştir. Grafikten görülebileceği gibi 600 ve 1000°C sıcaklıklarda üretilen partiküller yaklaşık 21,14 nm boyutlu kristallere sahiptir. 800°C de sentezlenen demir partikülleri Scherrer eşitiliği kullanılarak hesaplanan değerlere göre 16,92 nm boyutlu kristaller içermektedir.



Şekil 8.17: Üretilen partiküllerde kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi

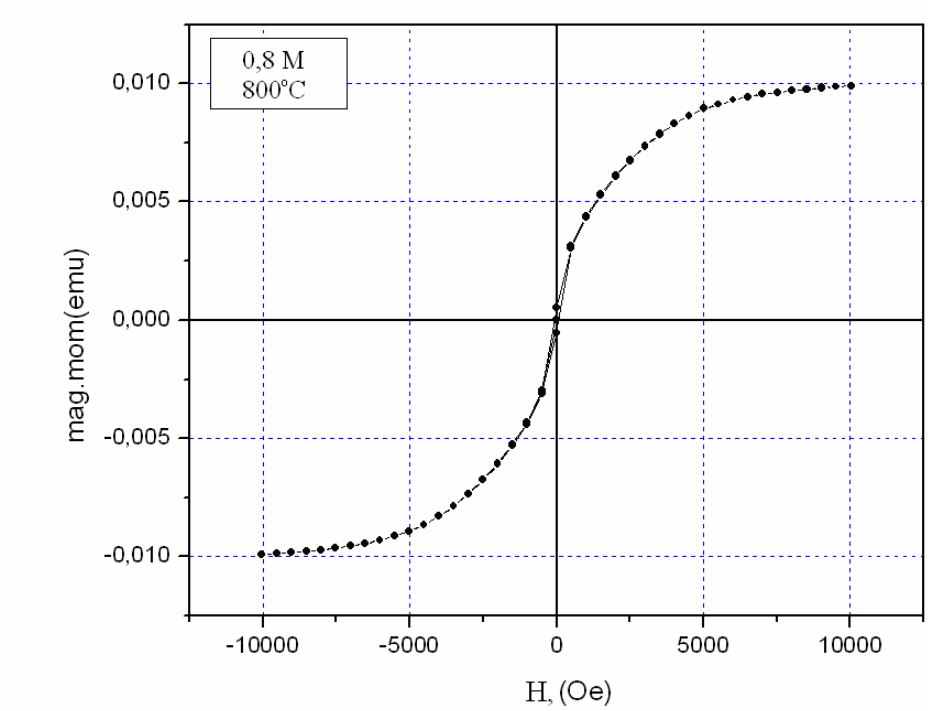
Reaksiyon sıcaklığının 800°C'de tutulduğu ve çözelti konsantrasyonlarının 0,04, 0,08 ve 0,2 M olduğu koşullarda sentezlenen partiküllerin hesaplanan kristal boyutu Şekil 8.18'de görülmektedir. Bulgular ışında 0,2 M'lık çözelti kullanılmasıyla elde edilen partiküllerin amorf yapıyla birlikte sahip olduğu kristalin yapının yaklaşık 25,81 nm boyutunda olduğu hesaplanmıştır. Konsantrasyonun azalması ile kristal boyutu 16,92 nm'ye düşmektedir. Konsantrasyon 0,04 M olduğunda ise kristal yapıdan kaynaklanan her hangi bir pik görünmediğinden yapının tamam amorf olduğu bu sebeple kristal boyutunun sıfır olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 8.18: Kristal boyutunun çözelti konsantrasyonu ile değişimi

8.7.2 Partiküllerin Manyetik Analizi

USP ve HR yöntemi ile 0,8 M başlangıç çözeltisinden 1,3 MHz'lik ultrasonik frekans, 800°C redüksiyon sıcaklığı ve 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi koşullarında üretilen demir partiküllerinin SQUID magnetometre kullanılarak oda sıcaklığında elde edilen manyetikleşme-alan eğrisi Şekil 8.19'da görülmektedir. Verilen grafikte demir partiküllerinin çok düşük kalıcı manyetizasyon gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte partiküllerin süperparamanyetiliğe yakın manyetik özellik sergilediği de söylenebilir. Partiküller doyum manyetizasyonuna yaklaşık 0,010 emu'da ve 10 kOe zorlayıcı alan etkisi altında ulaşmaktadırlar.



Şekil 8.19: Demir partiküllerinin manyetikleşme-alan eğrisi (Ortalama partikül boyutu 632 nm)

9. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

1. USP ve HR yöntemiyle metalik partikül üretiminde önemli bir etken olan demir iyon konsantrasyonunun 0,8 M'den 0,01 M'ye azalması ortalama partikül boyutunu yaklaşık 632 nm'den 100 nm'ye kadar düşürmektedir.

2. 800°C redüksiyon sıcaklığı, 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi ve 0,8 M başlangıç konsantrasyon değerinde elde edilen partikül boyutu 100 nm ile 1091 nm arasında değişmektedir. Aynı çalışma koşulları altında konsantrasyonun 0,4 M, 0,2 M, 0,1 M, 0,08 M, 0,04 M ve 0,01 M'ye düşürülmesiyle elde edilen partikül boyut aralığı sırasıyla 96 – 842 nm, 65 – 710 nm, 58 – 651 nm, 25 – 758 nm, 40 – 523 nm ve 20 –190 nm olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi konsantrasyonun düşmesi daha dar partikül boyut dağılımlı tozların üretilmesine olanak sağlamıştır.

3. 0,2 M başlangıç konsantrasyonu, 1,0 l/dak H_2 gaz debisi ve 600°C redüksiyon sıcaklığında 90 – 964 nm boyutları arasında poroziteli partiküller üretilmiştir. Sıcaklığın 800°C'ye yükseltilmesi sonucu 65 – 710 nm boyutları arasında yoğun partiküllerin sentezlenmesi gerçekleştirilmiştir.

4. Sıcaklık-zaman ilişkisi partikül morfolojisini etkileyen önemli bir faktördür. Bu ilişkiye göre USP ve HR yöntemiyle yoğun veya poroziteli demir partiküllerin üretimi mümkündür.

5. Kristalleşme gösteren partiküller hacim merkezli kübik yapısına sahiptir.

6. 800°C sıcaklık ve 0,04 M konsantrasyonda elde edilen partiküller amorf yapı gösterirken konsantrasyonun 0,08 M ve 0,2 M'ye çıkmasıyla sırasıyla 16,92 nm ve 25,81 nm boyutlu kristal yapıların oluştuğu Scherrer eşitliğine göre hesaplanmıştır.

7. 0,08 M başlangıç konsantrasyon değerinde 600 – 800 ve 1000°C redüksiyon sıcaklığında üretilen partiküllerde kristallenme gerçekleşmiştir. Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalarda 600 ve 1000°C sıcaklıklar için kristal

boyutu 21,14 nm olarak elde edilirken 800°C'de ise kristal boyutu 16,92 nm hesaplanmıştır.

8. 0,01M çözelti konsantrasyonu, 800°C reaksiyon sıcaklığı ve 1,0 l/dak H_2 gaz akış debisi demir nano-partiküllerinin üretimi için optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

9. Hidrojen gazı hem taşıyıcı gaz hem de redükleyici ajan olarak USP yönteminde önemli rol oynamaktadır.

Öneriler;

Demir (II) klorür çözeltisine paladyum ve bakır gibi katkıların ilavesi ile partiküller arasındaki aglomerasyon engellenebilir.

USP-HR yöntemi, demir hurdalarının değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilecek liç işleminden sonra elde edilen çözeltinin temizlenmesinden sonra demir tozu üretiminde alternatif bir yöntem olarak kullanılabilir.

REFERANSLAR

[1] **Çıracı, S.,** 2007. 21. Yüzyılda Yeni Bir Sanayi Devrimi: Nanoteknoloji, *Bilim ve Ütopya*, **152**, 4-10.

[2] **Goldstain, A.,** 1997. Handbook of Nanophase Materials, Marcel Dekker Inc, New York.

[3] **Miller, J. C., Serrato, R., Represas-Cardenas, J. M. and Kundahl, G.,** 2004. The Handbook of Nanotechnology, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersy.

[4] **Rao, C.N. R. Müller, A. Cheetham, A. K.** 2005. The Chemistry of Nanomaterials Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.

[5] **Bayındır, M., Köylü, Ö.,** 2006. Türkiye'de Nanoteknoloji, *Bilim ve Teknik Dergisi - Yeni Ufuklar*, **469**, 1-23.

[6] **Lines, M. G.,** 2007. Nanomaterials for practical functional uses, *J. Alloys Compd*, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.02.082.

[7] **Forseight Nanotech Institute.** A short history of nanotechnology. <http://www.foresight.org/nano/history.html>. Erişim 12 Ekim 2007.

[8] **Bhushan, B.,** 2004, Handbook of nanotechnology, Springer, Germany.

[9] Introduction to Nanotechnology. <http://filebox.vt.edu/users/jhannon/Nano/ history.html >. Erişim 12 Ekim 2007.

[10] **Steve, L.** A Brief History of Nanotechnology. <http://www.nanoword.net/pages/ history.htm>. Erişim 13 Ekim 2007.

[11] History of Nanotehcnology. <http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_ nanotechnology>. Erişim 13 Ekim 2007.

[12] Dünayada Nanoteknloji Yatırımları <http://www.nano.org.tr/docs/nanoteknoloji _yatirimlari.pdf>. Erişim 13 Ekim 2007.

[13] **Nanoteknoloji Strateji Grubu,** 2004. Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri. <http://www.nano.org.tr/docs/nanoteknoloji_stratejimiz.pdf >. Erişim 15 Kasım 2007.

[14] Rusyadan nanoteknoloji atağı. <http://www.nano.org.tr/Basin/Rusyanin_ Nanoteknoloji _Atagi_TR.pdf >. Erişim 1 Kasım 2007.

[15] **Dowling, P. A.,** 2004. Development of nano technologies, Elsevier Ltd, ISSN: 1369 7021.

[16] **Tjong, S.C. and Chen, H.,** 2004, Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R*, **45**, 1–88.

[17] **Liveri, V. T.,** 2006. Controlled Synthesis of Nanoparticles in Microheterogeneous Systems, Springer Science+Business Media, Inc., New York.

[18] **Banfield, J. F. and Navrotsky, A.,** 2001. Nanoparticles and The Environment, The Mineralogical Society of America, Washington.

[19] **Yang, D., Ni, X., Zhang, D., Zheng, H., Cheng, J. and Li, P.,** 2006. Prepation and characterization of hcp Co-coated Fe nanoparticles, *Journal of Crystal Growth*, **286**, 152-155.

[20] **Pozas, R., Ocana, M., Morales, M. P., Bonville, P. and Serna, C. J.,** 2007, Improving Co distrubiton in acicular Fe-Co nanoparticles and its effect on their properties, *Nanotechnology*, **18**, 205601 (8pp).

[21] **Gao, X., Tan, S. C., Wee, A. T. S., Wu, J., Kong, L., Yu, X. and Moser, H. O.,** 2006. Structure and magnetic characterization of soft magnetic FeCo alloy nanoparticles, *J. of Elect. Spect. and Rel. Phone*., **150**, 11-14.

[22] **Edelstein, A. S. and Cammarata, R. C.,** 2001. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Institute of Physics Publishing, Bristol.

[23] **Irish Nanotechnology Association.** What is Nanotechnology? <http://www. nanotechireland.com/whatisnano.html>. Erişim 8 Ekim 2007.

[24] **Fryxell, G. E. and Cao, G.,** 2007, Environmental Applications of Nanomaterials, Imperial College Press, London.

[25] **American Elements.** <http://www.americanelements.com>. Erişim 23 Ekim 2007.

[26] **Degussa.** Zinc Oxide Properties, Applications, Manufacturing and Product Availability. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1602>. Erişim 27 Kasım 2007.

[27] **Strem Chemicals Inc**. Medical and Pharmaceutical Applications for Nanomaterials and Nanoparticles <http://www.azonano.com/ Details.asp?ArticleID=1336>. Erişim 27 Kasım 2007.

[28] **Schmid, G.,** 2004. Nanoparticles From Theory to Application, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim.

[29] Metal Prices - Price Chart. <http://www.steelonthenet.com/charts.html>. Erişim 27 Kasım 2007.

[30] **Nanostructered&Amoprhous Materials Inc.** Nanoparticles. <http://www.nanoamor.com/__nanoparticles>. Erişim 27 Kasım 2007.

[31] Nanosized Iron could Help the Clean the Environment. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=285>. Erişim 16 Ekim 2007.

[32] Scientists Find Benefis in Using Some Types of Iron Naopoarticles for Environmental Clean-Up <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1161>. Erişim 20 Ekim 2007.

[33] Nanosize Iron Hydroxide to Adsorb Pollutants. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=378>. Erişim 20 Ekim 2007.

[34] Agriculture, Fishing and Veterinary Medicine - How Nanotechnology Might Impact on These Industries. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1331>. Erişim 20 Ekim 2007.

[35] Agriculture and the Environment - How Nanomaterials and Nanoparticles Can Benefit These Sectors <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1316>. Erişim 20 Ekim 2007.

[36] Fears For The Safety and Future Of The World As We Know It - Dangers, Risks and Threat of Nanotechnology <http://www.azonano.com/details.asp ?ArticleID=1820>. Erişim 20 Ekim 2007.

[37] **Wolfgang, L.** Bottom-up Methods for Making Nanotechnology Products. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1079>. Erişim 22 Ekim 2007.

[38] **Sergeev, B. E.,** 2006, Nanochemistry, Elsevier B. V., Amsterdam, Netherlands.

[39] **Stephen, W., Richard, J. and Alison, G.**, 2003. Physics at the Nanoscale, and Nanotechnology Production Methods with Special Focus on Biology. <http://www.azonano.com/Details.asp?ArticleID=1207>. Erişim 22 Ekim 2007.

[40] **Zaki, A**. Processing and Synthesis Techniques for the Preparation of Nanomaterials. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1710>. Erişim 22 Ekim 2007.

[41] **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.

[42] **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.

[43] **Markus, W.** 2007. Nanoparticles Process Technoogy. <http://www.uni-duisburg-essen.de/ivg/nano/synthesis_nppt.shtml>. Erişim 22 Ekim 2007.

[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] **Kevin, M.,** 1997. Gas Phase Synthesis. <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/moraes/page2.html>. Erişim 22 Ekim 2007.

[46] **Li, D., Choi, C. J., Yu, J. H., Kim, B. K. and Zhang, Z. D.**, 2004. Nanocrsytalline α-Fe and ε-Fe_3N particles prepared by chemical vapor condensatin process, *Journal of Magnetizm and Magnetic Materilas*, **283**, 8-15.

[47] **Choi, C. J., Tolochko, O. and Kim, B. K.**, 2002. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation, *Materials Letter*, **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, *Mater. Res. Bull.*, **39**, 63-70.

[49] **Suh, H. J., Jang, H. D., Chang, H., Kim, W. B. and Kim, H. C.,** 2006. Size-controlled synthesis of Fe-Ni alloy nanoparticles by hydrogen reduction of metal chlorides, *Powder Tech*., **161**, 196-201.

[50] **Jung, S. S., Kang, Y. S. and Lee, J. S.,** 2007. The optimization of hydrogen reduction process for mass production of Fe-8wt%Ni nanoalloy powder, *Material Science Forum*, **534-536,** 153-156.

[51] **Khedr, M. H., Farghali, A. A. and Abdel-Khalek, A. A.,** 2007. Microstructure, kinetics and mechanisms of nano-crsytalline $CuFe_2O_4$ reduction in flowing hydrogen at 300-600ºC for the production of metallic nano-wires*, J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **78**, 1-6.

[52] **Bernard, K. and Ganesh. S.,** 1998. Nanostructered Bulk Materials: Synthesis, Processing, Properties and Performance. <http://www.wtec.org/loyola/nano/US.Review/05_02.htm>. Erişim 23 Ekim 2007.

[53] **Swihart, M. T.,** 2003. Vapor-phase synthesis of nanoparticles, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8**, 127-133.

[54] **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.

[55] **Hai, N. H., Lemonie, R., Remboldt, S., Strand, M., Shield, J. E., Schmitter, D., Kraus, R. H., Espy, Jr. M. and Leslie-Pelecky, D. L.,** 2005. Iron and cobalt based magnetic fluids produced by inert gas condensation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293**, 75-79.

[56] **Türker, M.,** 2002. Asal gaz yoğunlaştırma metodu ile nanoboyutlu Ag tozlarının üretimi ve özelliklerinin değerlendirilmesi, *Turkish J. Eng. Env. Sci*., **26**, 147-154.

[57] **Roth, P.,** 2007. Particle synthesis in flames, *Proceedings of Combustion Instute*, **31**, 1773-1788.

[58] **Hu, Y., Li, C., Gu, F. and Zhao, Y.**, 2007. Facile flame sytnhesis and photoluminescent properties of core/shell TiO2/SiO2 nanoparticles, *Journal of Alloys and Compunds*, **432**, L5-L9.

[59] **Chang, H., Park, J. H. and Jang, H. D.,** 2007, Flame sythesis of silica nanoparticles by adopting two fluid nozzle spray, *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, doi:10.106/j.colsurfa.2007.04.083.

[60] <http://www.freepatentsonline.com/20030133824-0-large.jpg>. Erişim 24 Ekim 2007.

[61] <http://users.ox.ac.uk/~engs0161/ballmill.jpg>. Erişim 24 Ekim 2007.

[62] **The Materials Information Society,** 1998, ASM Handbook, Volume 7, Powder metal technologies and applications, ASM International, America.

[63] Toz Metalurjisi Üretim Teknikleri. <http://www.turktoz.gazi.edu.tr/makale. htm>. Erişim 24 Ekim 2007.

[64] **Kayadelen, M.** Demir Cevherlerinin İşlenmesi ve Sünger Demir Üretiminde Son Gelişmeler. <http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/d779cae 2d46cf6a_ek.pdf>. Erişim 24 Ekim 2007.

[65] Powder Manufacture. <http://www.epma.com/rv_pm/PM%20Process/2.%20 POWDER%20MANUFACTURE/Powder%20Manufacture.htm>. Erişim 25 Ekim 2007.

[66] **European Powder Metallurgy Association.** Powder Metallurgy – Powder Processes. <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1689>. Erişim 7 Kasım 2007.

[67] **Grethaam, G.**, Powder Metallurgy – Powder Production. <http://www.azom. com/details.asp?ArticleID=131>. Erişim 18 Kasım 2007.

[68] Key Steps of PM Processing. <http://www.mpif.org/apmi/doc4.htm>. Erişim 17 Kasım 2007.

[69] **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.

[70] **Kodas, T**., **Hampden-Smith, M., Caruso, J., Skamser, D. J., Powel, Q. H. and Chandler, C. D.,** 2001. Nickel powders, methods for producing

powders and devices fabricated from same, United States Patent, No:6,316,100.

[71] **Wang, W. N., Itoh, Y., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K**., 2004. Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis*, Materials Science and Engineering*, **B 111**, 69-76.

[72] **Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y.,** 1993. Aerosol Processing of Materials, *Aero. Sci. Tech*., **19**, 411-452.

[73] **Xia, B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.,** 2001. Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of $NiCl_2$.$6H_2O$ precursor containing ammonia*, Journal of Materials Science*, **36**, 1701-1705.

[74] **Spray Drying Systems Inc.,** 2007. Atomization <http://www.spraydrysys.com /atomization.htm>. Erişim 19 Ekim 2007.

[75] **Tsai, S. C., Luu, P.,Teshome, A., Childs, P. and Tsai C. S.**, 1997. Ultrasound controlled Taylor mode breakup of liquid jets, Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium, v1, Toronto, Canada, October 1997, 769-772.

[76] **Tsai, S. C., Luu, P., Teshome, A., Childs, P. and Tsai C. S.**, 1998. Flow visualization of ultrasound-modulated two fluid atomization, Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium, v1, Sendai, Japan, October 1998, 715-718.

[77] **Raa, C. N. R.,** 1992. International Union of Pure and Applied Chemistry, Blackwell Scientific Publications.

[78] **Gürmen, S., Stopic, S. and Friedrich, B**., 2006. Synthesis of nanosized spherical cobalt powder by ultrasonic spray pyrolysis, Ma*ter. Res. Bull.*, **41**, 1882-1890.

[79] **Kim, N. K. and Kim, S. G.,** 2004. Nickel particles prepared from nickel nitrate with and without urea by spray pyrolysis, *Powder Technology*, **145**, 155-162.

[80] **Messing, G., Zhang, S. and Jayanthi, G.,** 1993. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of American Ceramic Society*, **76**, 2707 – 2726.

[81] **RBI Instrumentation,** 2007. Ultrasonic Generator. <http://monsite.wanadoo.fr / rbi-instrumentation/page4.html>. Erişim 3 Kasım 2007.

[82] **Sonaer Inc.** How It Works? <http://www.sonozap.com/nebulizer.htm>. Erişim 12 Kasım 2007

[83] **Kalyana, C. P., David, A. R. and Deng, S.,** 2005. Silver nanoparticles from ultrasonic spray pyrolysis of aqueous silver nitrate, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1010-1014.

[84] **Peskin, R. and Raco, R.,** 1963.Ultrasonic Atomization of Liquids, *Journal of the Acoustical Society of America*, **33**, 1378 –1381.

[85] **Jokanovic, V., Nikcevic, I., Dacic, B. and Uskokovic, D.,** 2004. Synthesis of Nanostructured Carbonated Calcium Hydroxyapatite by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of Ceramic Processing Research*, **5**, 157 – 162.

[86] **Stopić, S., Ilić, I. and Uskoković, D.,** 1996. Preparation of Nickel Submicrometer Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *International Journal of Powder Metallurgy*, **32/1**, 59 – 65.

[87] **Stopić, S., Ilić, I., Nedeljković, J., Rakocević, Z. and Uskoković, D.,** 1999. Influence of Additives on the Properties of Spherical Nickel Particles prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, *Journal of Materials Research*, **14**, 3059 – 3065.

[88] **Mancic, L., Milosevic, O.,** 1998.The Influence of Droplet Coalescence on Particle Morphology derived by Aerosol Reaction, *Journal of Mining and Metallurgy*, **34**, 37-44.

[89] **Jokanovic, V., Spasic, A. M. and Uskovic, D.,** 2004. Designing of nanostructured hollow TiO_2 spheres obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278, 342-352.

[90] **Jung, K. Y., Lee, J. H., Koo, H. Y., Kang, Y. C. and Park, S. B.,** 2007, Preparation of solid nickel nanoparticles by large-scale spray pyrolysis of $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ precursor: Effect of temperature and nickel acetate on the particle morphology, *Materials Science and Engineering*, **B 137**, 10-19.

[91] **Ebin, B. and Gürmen, S.,** 2007. Synthesis of nanosized spherical nickel powder by ultrasonic spray pyrolysis, Nano TR-III Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Bikent, Ankara, 11-14 Haziran, s. 33.

[92] **Kim, J. H.,** 2003, Generation of size-monodisperse metal nanoparticles by spray pyrolysis, Ph. D. Thesis, University of Maryland, College Park, Maryland.

[93] **Jokanovic, V., Spasic, A.M. and Hsu, J.P.,** 2006. Structures and Substructures in Spray Pyrolysis Process: Nanodesigning, *Surfactant Science Series*, **130**, 513 – 533.

[94] **Jokanovic, V., Janackovic, Dj., Spasic, P. and Uskokovic, D.,** 1999. Modelling of nanostructured designed of ultrafine mullite powder particles obtained by ultrasonic spray pyrolysis, *NanoStructered Materials*, **12**, 349-352.

[95] **Wegner, K.,Walker, B., Tsantilis, S., Pratsinis, S.,** 2002. Design of Metal Nanoparticle Synthesis by Vapor Flow Condensation, *Chemical Engineering Science*, **57**, 1753 – 1762.

[96] **Lyons, S., Xiong, Y., Ward, T., Kodas, T.,** 1992. Role of Particle Evaporation During Synthesis of Lead Oxide by Aerosol Decomposition, *Journal of Materials Research*, **7**, 3333 – 3340.

[97] **Ishizawa, H., Sakurai, O., Mizutani, N. and Kato, M.,** 1985. Preparation and formation mechanism of TiO2 fine particles by spray pyrolysis of metal alkoxide, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v 93,n 7, 382-386.

[98] **Pluym, T. C., Powell, Q. H., Gurav, A. S., Ward, T. L., Kodas, T. T., Wang, L. M. and Glicksman, H. D.,** 1993. Solid silver particles production by spray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science*, **24**, 383-392.

[99] **Stopic, S., Ilic, I. and Uskokovic, D.,** 1994. Preparation and formation mechnaism of submicrometer NiO particles from a water solution of $NiCl_2$ by ultrasonic spray pyrolysis, *Science of Sintering*, **26**, 145

[100] **Stopic, S., Ilic, I. and Uskokovic, D.,** 1995. Structural and morphological transformations during NiO and Ni particles generation from chloride precursor by ultrasonic spray pyrolysis, *Material Letters*, **24**, 369-376.

[101] **Che, S., Sakurai, O., Shinozaki, K. and Mizutani, N.,** 1996. Effects of starting materials on the preparation of spherical Pd powders by ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **104**, 38-43.

[102] **Xia, B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.,** 2000. The roles of ammonia and ammonium bicarbonate in the preparation of the nickel particles from nickel chloride, *Journal of Material Research*, **15**, 2157-2166.

[103] **Xia, B., Lenggoro, I. W. and Okuyama, K.,** 2001. Preparation of nickel powders by spray pyrolysis of nickel formate, *Journal of the American Ceramic Society*, **84**, 1425-1432.

[104] **Stopic, S., Dvorak, P. and Friedrich, B.,** 2005. Sytnesis of spherical nanosized copper powder by ultrasonic spray pyrolysis, *World of Metallurgy – ERZMETALL*, **58**, 191-197.

ÖZGEÇMİŞ

Burçak EBİN 07.07.1983'de İstanbul'da doğdu. Lise öğrenimini 2001 senesinde Beşiktaş Atatürk Anadolu Lisesinde tamamladı. 2001-2002 yıları arasında İ.T.Ü.'de bir yıl süreyle İngilizce hazırlık okuduktan sonra 2002 yılında Kimya Metalurji Fakültesinde, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği eğitimine başladı. 2006 yılında bölüm birinciliği ile mezun olduktan sonra aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında Yüksek Lisans Eğitimine başladı. Eğitimine başladıktan kısa bir süre sonra Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Üretim Ana Bilim Dalında araştırma görevlisi kadrosuna girdi. 11-14 Haziran 2007 tarihleri arasında Ankara'da düzenlenen NanoTR-III , Nanobilim & Nanoteknoloji Konferansında Burçak EBİN ve Sebahattin GÜRMEN tarafından hazırlanan "Synthesis of Nanosized Spherical Nickel Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis" başlıklı sözlü sunum gerçekleştirmiştir. 10-13 Eylül 2007 tarihleri arasında Nürnberg, Almanya'da gerçekleştirilen European Congress on Advanced Materials and Processes (EUROMAT 2007)'de Burçak EBİN, Sebahattin GÜRMEN ve Orhan KAMER tarafından hazırlanan "Preparation and Characterization of Magnetic Cobalt Nanoparticles Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Cobalt Chloride Precursor" başlıklı poster sunumunu yapmıştır. Ayrıca, 8-12 Haziran 2008 yılında Washington, ABD'de düzenlenecek World Congress on Powder Metallurgy & Particulate Materials'da Burçak EBİN, Sebahattin GÜRMEN, Burak ÖZKAL ve Dilay PEŞTRELİ tarafından hazırlanan, "Preparation of Nano Structered Iron Particles via Ultrasonic Spray Pyrolysis and Hydrogen Reduction" başlıklı bir yayını da programa kabul edilmiştir.