

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KARBON NANOTÜP İLAVESİNİN ALÜMİNA ESASLI
SERAMİKLERİN YAPI VE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Met. ve Malz. Müh. Ali Can ZAMAN

**FBE Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı Malzeme Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Cengiz KAYA (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ.....	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ALÜMİNA (AL ₂ O ₃).....	4
2.1 Alfa Alümina (α-Al ₂ O ₃).....	4
2.2 Alümina'nın Polimorfları.....	5
2.3 Alüminyum Hidroksitler.....	5
2.3.1 Alüminyum Hidroksitlerin Termal Bozunumu.....	5
2.3.2 Böhmite: Özellikleri ve İşlenmesi.....	7
2.4 Alüminanın Üretimi.....	7
2.5 Alüminanın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri.....	8
2.6 Alüminanın Ticari sınıfları.....	9
2.6.1 Döküm Sınıfı Alümina.....	9
2.6.2 Kalsine Alümina.....	9
2.6.3 Düşük Düzeyde Soda İhtiva Eden Alümina.....	10
2.6.4 Tepkin Alümina.....	10
2.6.5 Kesme(Tabular) Alümina.....	10
2.6.6 Erimiş (Fused) Alümina.....	10
2.6.7 Yüksek Saflıktaki Alümina.....	10
2.7 Alüminanın Kullanım Alanları.....	11
3. KARBON NANOTÜPLER.....	12
3.1 Karbon Nanotüplerin Oluşum Mekanizması.....	16
3.2 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri.....	17
3.2.1 Ark Deşarjı.....	18
3.2.2 Lazer Buharlaştırması.....	20
3.2.3 Kimyasal Buhar Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD).....	22
3.3 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri.....	23
3.4 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri.....	26
3.5 Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri.....	27
3.6 Karbon Nanotüplerin Yapısal Kusurları.....	27
3.7 Karbon Nanotüplerin Potansiyel Ve Güncel Kullanım Alanları.....	28
3.7.1 Elektron Emisyon Cihazları.....	28
3.7.2 Hidrojen Depolama.....	29
3.7.3 Sensörler ve Sondalar.....	30

3.7.4	Karbon Nanotüp Destekli Nanokompozitler.....	30
3.7.5	İlaç iletimi	31
3.7.6	Tarama Sonda Mikroskoplarındaki Uygulamalar	31
4.	HİDROTERMAL SENTEZLEME	33
4.1	Hidrotermal Teknolojinin Geçmişi.....	34
4.2	Hidrotermal Akışkanların Özellikleri.....	34
4.3	Hidrotermal Sentezleme Aparatları.....	36
4.4	Hidrotermal Teknolojide Güncel Yaklaşımlar.....	37
4.5	Hidrotermal Teknolojide Yeni Konular.....	38
4.6	Nanoteknolojik Uygulamalar için Hidrotermal Teknoloji.....	45
5.	ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME	48
5.1	Elektrokinetik Biriktirmenin Tanımı	48
5.2	Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Unsurlar	50
5.2.1	Süspansiyona Bağlı Parametreler	50
5.2.1.1	Partikül Boyutu	50
5.2.1.2	Sıvının Elektriksel Yalıtkanlık (Dielektrik) Sabitesi.....	51
5.2.1.3	Süspansiyonun İletkenliği.....	52
5.2.1.4	Süspansiyonun Ağdalılılığı (vizkozite)	52
5.2.1.5	Zeta Potansiyeli	52
5.2.1.6	Süspansiyonun Kararlılığı.....	54
5.2.2	Prosesle Bağlı Parametreler	55
5.2.2.1	Birikme Süresinin Etkisi	55
5.2.2.2	Uygulanan Potansiyel Fark	56
5.2.2.3	Süspansiyondaki Katının Konsantrasyonu	57
5.2.2.4	Elektrodun İletkenliği	57
5.3	Elektrokinetik Biriktirmenin Modellenmesi	59
5.4	EKB için Süspansiyonun Özellikleri.....	61
5.4.1	Elektriksel Çift Tabaka ve Elektrokinetik Hareketlilik	61
5.4.2	DLVO Teorisi ve Süspansiyon Kararlılığı	63
5.4.2.1	DLVO Teorisi	63
5.4.3	Süspansiyon Kararlılığı.....	66
5.4.3.1	Elektrostatik Stabilizasyon.....	67
5.4.3.2	Polimerik Stabilizasyon	67
5.4.4	Partikül Yığılması Nedeniyle Flokülasyon.....	68
5.4.5	Partikül Yük Nötralizasyonu.....	69
5.4.6	Elektrokimyasal Partikül Pıhtılaşması	69
5.4.7	Elektriksel Çift Tabaka Distorsiyon ve İncelme Mekanizması.....	69
5.5	Birikimlerin Kurutulması.....	70
5.6	EPD Uygulamaları.....	70
6.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	72
6.1	Deneylerin amacı.....	72
6.2	Hidrotermal Sentezleme	73
6.2.1	Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Cihazlar.....	73
6.2.2	Hidrotermal Sentezleme Öncesi Karışım Hazırlama İşlemi.....	74
6.3	Kompozit Tozların Karakterizasyonu	79

6.3.1	DTA ve TG Analizleri	80
6.3.2	XRD Analizleri	80
6.3.3	FT-IR Analizleri	81
6.3.4	Parçacık Boyutu ve Yüzey Alanı Analizleri	82
6.3.5	TEM Analizleri	83
6.4	Kalıp Tasarımı ve Üretimi	87
6.5	Elektrokinetik Biriktirme	90
6.5.1	EKB İşlemi için Kullanılan Seramik Tozlar	90
6.5.2	EKB için Süspansiyon Hazırlama İşlemi.....	90
6.5.2.1	Solvent Seçimi.....	91
6.5.2.2	Katkı Malzemeleri	92
6.5.3	EKB ile Şekillendirme Süreci	95
6.5.3.1	Elde Edilen Sinterlenmemiş Birikimlerin SEM Analizleri.....	98
6.6	Sinterleme İşlemi.....	102
6.6.1	Sinterlenmiş numunlerin karakterizasyonu.....	103
6.6.1.1	SEM analizleri.....	103
6.6.1.2	TEM analizleri.....	104
7.	GENEL SONUÇLAR.....	106
8.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	108
	KAYNAKLAR.....	110
	ÖZGEÇMİŞ.....	114

SİMGE LİSTESİ

g	Gram
l	Litre
ml	Mililitre
nm	Nanometre
°C	Derece Santigrat
µm	Mikrometre
TPa	Tera paskal
GPa	Giga paskal
MPa	Mega paskal
σ	Sigma bağı
W	Watt
A	Amper
Kg	Kilogram
cP	Centipoise
ζ	Zeta potansiyelini
ε	Yalıtkanlık (dielektrik sabiti)
η	Vizkozite
κ ⁻¹	Debye kalınlığı
χ	Çi
κ	Kappa
α	Alfa
γ	Gama
η	Eta
δ	Delta
θ	Teta
Π	Pi bağı
n	Karbon nanotüplerin bükülme vektörü indisi
m	Karbon nanotüplerin bükülme vektörü indisi
°K	Kelvin
Dk	Dakika

KISALTMA LİSTESİ

CVD	Kimyasal buhar biriktirme
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
SEM	Tarama elektron mikroskobu
XRD	X ışınları difraksiyonu
FE-SEM	Alan emisyonlu tarama elektron mikroskobu
CNT	Karbon nanotüp
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüpler
SWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
DTA	Difransiyel termal analiz
TG	Termogravimetrik analiz
EDS	Enerji dağılım X ışını spektroskopisi
SPS	Spark plazma sinterlemesi
MEMS	Mikro elektromekanik sistemler
TSM	Taramalı sonda mikroskobu
PZT	Kurşun zirkonyum titanat
FT-IR	Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektrometrisi
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1 Alfa alüminanın yapısı: Sol tarafta c ayrıtına paralel olarak görülmektedir: büyük çemberler anyonları küçük dolu çemberler ise katyonları işaret etmektedir. Küçük boş çemberler boş oktahedral aralıkları göstermektedir. Sağ tarafta ise katyon alt birim hücresi gözükmektedir: Dolu çemberler dolu katyonları ve boş olanlar boş aralıkları göstermektedir. 4
- Şekil 2.2 Böhmitin ideal yapısı..... 6
- Şekil 2.3 Alüminyum hidroksit ve jel'in ısısal bozunum sonucunda meydana getirdiği farklı alümina fazları. 6
- Şekil 3.1 Farklı hibritleşme mekanizmalarıyla oluşan carbon allotroplarını gösterir resim ve deforme olmuş sp^2 bağları. 13
- Şekil 3.2 Çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüpler 14
- Şekil 3.3 Nabotüplerle grafen'in ilişkisini gösteren şematik resim. 3 dikdörtgen bükülerek nanotüplere dönüşebilir. Kısa kenar (R) bükülme vektörü olarak tanımlanır. R aynı zamanda çapa dönüşür. $R=na_1+ma_2$ bükülme vektörü: grafen plakasının bükülmesiyle ne tür bir yapının oluşacağını tanımlar. a_1 ve a_2 birim vektörleri temsil eder..... 15
- Şekil 3.4 a) Karbon atomlarından oluşmuş iplikçiklerin bir araya gelmesiyle oluşmuş nanotüpün örgü benzeri yapısının benzetimi, b) VLS modeline göre bir katalizör partikülün üzerinde karbon nanotüp oluşumu 17
- Şekil 3.5 Dönen elektrot prosesinin şematik diyagramı 19
- Şekil 3.6 a) Ark deşarjı cihazının şematik çizimi, b) Katot üzerine birikmiş MTWCTleri içeren malzeme (Tjong, 2009). 20
- Şekil 3.8 Ni/Y (2:0.5 at. %) karışımı katalizörü vasıtasıyla sürekli bir lazerle buharlaştırma işlemi ile elde edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp demetlerinin TEM görüntüleri..... 22
- Şekil 3.9 Plazma kimyasal buhar biriktirme aparatının şematik diyagramı..... 23
- Şekil 3.10 Yüksek gerinim altında bir karbon nanotüpün görüntüsüdür. Resimlerin altında bulunan beyaz çizgiler 500nm'yi ifade etmektedir. (a) MWCNT'nin orijinal çapı 10,5 nm ve boyu ise 850 nm'dir. Tüp ilk önce yukarıya doğru bükülmüştür (b), ardından üzerine kıvrılması sağlanmıştır (c). Ardından kendi üzerine doğru diğer yöne bükülmüştür (d). 24
- Şekil 3.11 Sırasıyla koltuk, zigzag ve bükük nanotüpleri göstermektedir 26
- Şekil 3.12 Karbon nanotüp içeren alan yayılım katodu ihtiva eden alan yayılımı yapan

floransan göstergeninin şematik çizimi ve resmi.....	29
Şekil 3.13 Bir manivelanın üzerine tutturulmuş karbon nanotüpün SEM görüntüsüdür.....	32
Şekil 4.1 Saf bir maddenin faz diyagramı.....	36
Şekil 4.2 Ticari olarak elde edilebilen hidrotermal sentezleme otoklavları.....	37
Şekil 4.3 Biyolojik proseslerde ve yapay proseslerde enerjinin performans ve ürün çeşitliliğine göre karşılaştırılması	39
Şekil 4.4 İleri düzey malzeme proseslerinde tek aşmaya ile çok aşamanın kıyaslandığı diyagram.....	40
Şekil 4.5 Hidrotermal elektrokimyasal metodun şematik örneği (A) katot (Pt palaka); (B) thermocouple; (C) karıştırıcı; (D) anot (Ti plaka)	42
Şekil 4.6 Hidrotermal elektrokimyasal metod kullanılarak üretilen elektronik seramikler a) Ti substrat üzerine BaTiO ₃ film T =200°C'de 0.5 N Ba(OH) ₂ çözeltisi 15 mA/cm ² 30 dakika boyunca süren işlem, b) BaTiO ₃ film Ti biriktirilmiş polimer substrat 150° C'de 3 N Ba(OH) ₂ çözeltisi 1 saat boyunca süren işlem	42
Şekil 4.7 Mikrodalga-hidrotermal yöntemle 100°C'de üretilen BaTiO ₃ filmlerinin SEM fotoğrafları a) Ti-metal; b) 5 dakika; c) 10 dakika; e) 30 dakika; f) 60 dakika.....	43
Şekil 4.8 Küçük boyutlu partikül hazırlanışında kullanılan kıskacılayıcılar ve modifiye ediciler.....	44
Şekil 5.1 EKB'nin şematik örnekleri a) Anodik EKB b) Katodik EKB (Besra ve Liu, 2007).49	
Şekil 5.2 Al ₂ O ₃ tozunun etanol içindeki zeta potansiyeli.	54
Şekil 5.3 Farklı potansiyelerde ZnO kaplamanın bakır elektrotta birikim kalınlığı ve birikim süresi arasındaki ilişki.	55
Şekil 5.4 farklı voltajlarda: a) 50 V; b) 100 V; c) 200 V hidroksiapatitin birikiminde akım yoğunluğu ile birikim süresi arasındaki ilişki.....	56
Şekil 5.5 Ti ₆ Al ₄ V substrat üzerinde hydroxyapatite birikiminin kütlesinin farklı birikim zamanlarında a) 30 s b) 120 s uygulanan voltaja göre değişimi.....	57
Şekil 5.6 PZT süspansiyonunda değişen pH'a göre zeta potansiyeli ve iletkenliği gösterir diyagram.....	59
Şekil 5.7 Çift tabakanın ve çift tabaka boyunca potansiyel düşüşünün şematik gösterimi a) yüzey yükü, b) stern tabakası, c) diffüze tabaka.....	62
Şekil 5.8 Toplam potansiyel enerjinin partiküller arası mesafeye göre değişimini gösteren eğri; iki parçacığın 4 farklı çeşit etkileşimini izah etmektedir. A= Partiküllerin	

rasgele dağılımı; B= Yüksek enerji bariyeri sayesinde birincil topaklaşmanın olmadığı durum; C,D = Zayıf ikincil minimum topaklaşma; E= Hızlı topaklaşma	65
Şekil 5.10 a) sterik stabilizasyon, b) deplesyon stabilizasyonu.....	68
Şekil 5.11 Elektriksel çift tabakanın bozunumu ve incelmesi nedeniyle gerçekleşen birikimin şematik gösterimi	70
Şekil 6.1 a) Tek duvarlı karbon nanotüplerin sembolik çizimi, b) kırmızı okla işaret edilen hidroksil ve yeşil oklarla işaret edilen karboksil gruplarının nanotüp duvarlarıyla etkileşime girmesini ifade eden şematik çizim.....	73
Şekil 6.2 Yüksek basınçlı otoklavın a) şematik ve b) gerçek gösterimleri. Şematik gösterimde numaralar sırası ile PTFE bilezik, örnek alımı ve gaz besleme vanaları, karıştırıcı, termokupol, basınç göstergesi, PTFE reaksiyon haznesi ve koruyucu paslanmaz çelik kabı işaret etmektedir.....	74
Şekil 6.3 a) Manyetik karıştırma sonrası CNT/aluminyum asetat karışımı, b) ultrasonik karıştırmanın ve amonyak ilavesinin ardından CNT/aluminyum asetat karışımı.	76
Şekil 6.4 Hidrotermal sentezlemenin ardından a) CNT/böhmit ve b) böhmit süspansiyonları.	77
Şekil 6.5 Vakum filtresi aparatları.	78
Şekil 6.6 Kurutma işleminin ardından CNT takviyeli ve takviyesiz seramik tozlar.	78
Şekil 6.8 Hidrotermal sentezlemeyle üretilmiş böhmitin DTA ve TG eğrileri.	80
Şekil 6.9 a) Teta alümina (950°C’de kalsinasyon edilen böhmit, JCPDS Kard no. 35–0121), b) gama alümina (550°C’de kalsine edilen böhmit, JCPDS Kard no. 29–0063) ve c) sentezlendiği gibi analiz edilen böhmit’in (JCPDS Kard no. 21–1307) XRD eğrileri gösterilmektedir.	81
Şekil 6.10 MWCNT/boehmite tozlarının FT-IR spektrumu.	82
Şekil 6.11 a) Topaklaşmış halde sıvı içinde böhmit ve b) CNT/böhmit’in parçacık boyutu dağılımı.	83
Şekil 6.12 a), b), c), d), e) CNT’lerin böhmit partikülleri tarafından çevrelendiğini böylelikle CNT’lerin fonksiyonelleştiğini ve büyük boyutlu topaklaşmaların meydana gelmeyerek yapıda disperse olduğunu ve ana faz ile CNT’ler arasında bağlanmaların gerçekleştiğini gösteren TEM görüntüleri e) ve f) Hidrotermal sentezlemeyle üretilmiş küp şekilli (kırmızı çemberlerle gösterilmektedir.) 30–40 nm boyutlu böhmit parçacıkları.	85
Şekil 6.14 a) 550°C’de sinterlenen böhmit ile elde edilen Gama alümina (γ -Al ₂ O ₃), b)	

1200°C’de sinterlenen böhmit ile elde edilen alfa alümina (α -Al ₂ O ₃).....	87
Şekil 6.15 Çeşitli kalıpların solidworks çizimleri.....	88
Şekil 6.18 a) %2’lik CNT/böhmit etanol süspansiyonunun bikrim sonrası çatlama eğilimi, b) %2’lik CNT/böhmit bütanol süspansiyonu kurutma esnasında etanol süspansiyonlarına göre daha az çatlama eğilimi göstermektedir.	92
Şekil 6.19 Uzun süre kararlılık gösteren bütanol ile hazırlanan PEI katkılı a) MWCNT/böhmit ve b) alfa alümina süspansiyonlarının resimleri.	95
Şekil 6.21 EPD hücresinin şematik gösterimi.	97
Şekil 6.22 EKB prosesi ile üretilen mikro dişlilerin resimleri. Siyah birikimler CNT/böhmit ile elde edilen birikimleri beyazlar ise alfa alümina ile elde edilen birikimleri göstermektedir.....	98
Şekil 6.23 EKB işlemi ile şekillendirilmek amacıyla biriktirilmiş CNT takviyeli böhmit’in SEM resimleri a), b), c), ve d)’de kırmızı oklar yaklaşık olarak 630nm boyundaki mikro çatlağın ilerlemesi esnasında fiber sıyrılması mekanizmasının gerçekleştirdiği bölgeleri işaret etmektedir. a), b), c) ve e)’deki yeşil oklar ise karbon nanotüplerin gerçekleştirdiği köprüleme mekanizmasını işaret etmektedir.	100
Şekil 6.26 Böhmit ve CNT/böhmit tozlarının ve tabletlerin sinterme işleminin yapıldığı tüp fırının gerçek ve şematik gösterimleri.....	103
Şekil 6.24 a) Kırılma yüzeyinden alınan karbon nanotüp görüntüsü, b) karbon nanotüplerin kırılma esnasında oluşturdukları tokluk artırıcı mekanizmalardan biri olan fiber sıyrılmasının resmi, c) ve d) monolitik alüminanın kırık yüzeyinin görüntüleri: alümina tanelerinin yaklaşık olarak 1 µm civarında boyutlara sahip oldukları görülmektedir.....	104
Şekil 6.28 a), b), ve c) Karbon nanotüplerin fiber sıyrılması: “pull out” mekanizması gösterdikleri görünmektedir. d) Yaklaşık olarak boyutları 0,5 µm olan alümina tanesi.....	105

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Yüksek saflıktaki alüminanın bazı fiks ve mekanik özellikleri.....	10
Çizelge 3.1 karbon nanotüplerin farklı yöntemler ile ölçülmüş elastiklik modülleri ve çekme dayanımları (Tjong, 2009).....	26
Çizelge 3.2 Farklı tekniklerle üretilmiş karbon nanotüplerin deneysel ve teorik ısı iletkenlikleri (Tjong, 2009).....	28
Çizelge 4.1 Gaz, süperkritik akışkan ve sıvının özelliklerinin karşılaştırılması [12].....	36
Çizelge 4.2 Hidrotermal prosesin diğer toz sentezleme yöntemleriyle kıyaslanması (Yoshimura ve Byrappa, 2008).....	42
Çizelge 5.1 Elektrodeposition karakterizasyon teknikleri (Besra ve Liu, 2007).....	49
Çizelge 5.2 solventlerin fiziksel özellikleri (Besra ve Liu, 2007).....	52

ÖNSÖZ

Büyük bir çabanın ürünü olan her şey gibi kağıtlar gibi somut objelere sığmayacak kadar değerli gözüken tezimi başarıyla sonuçlandırmamda yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Cengiz KAYA'ya ve çözüm üreten fikirlerini esirgemeyen hocam Cem Bülent ÜSTÜNDAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımları olan teknisyen Mehmet ÇALIŞKAN'a, karakterizasyon aşamalarında yardımları dokunan Özgür DUYGULU'ya, ve SEM görüntülemeleri için Doç.Dr. Gültekin GÖLLER'e (İTÜ) ve Hüseyin SEZER'e, deneylerimi gerçekleştirmemi mümkün kılan gereçleri temin etmem hususunda yardımları dokunan Dr. Özkan ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmama 108 T651 nolu proje kapsamında maddi imkan sağlayan TÜBİTAK'a en içten teşekkürlerimi bir borç bilirim.

ÖZET

Mikro dişlilerin MEMS (microelectromechanical systems) uygulamalarında kullanımı birçok avantajlar sağlamaktadır. Bunlardan bazıları uzun kullanım ömrü, kompakt tasarım ve yüksek verimliliklerdir. MEMS araştırmalarında çoğunlukla silisyum kullanılmaktadır; bu nedenle mikro dişlilerde karşılaşılan önemli sorunlardan bazıları silikon temelli parçaların yüksek sıcaklığa dayanıksız, ısı iletim kabiliyetinin düşük ve çatlama eğiliminin yüksek olmasıdır. Bu hususta, karbon nanotüp (CNT) takviyeli alümina seramik kompozitleri MEMS cihazlarında kullanım konusunda uygun bir adaylık teşkil etmektedir. Bu duruma ek olarak LIGA, FIB (focus ion beam), lazer ile mikro işleme (laser micro machining), micro-elektro deşarj işleme gibi MEMS üretim teknikleri pahalı ve yavaş olan silikon temelli bütünleşmiş devre teknolojilerinden uyarlanmıştır. Bu nedenle elektrokinetik biriktirme tekniğı (EKB) düşük maliyetli ve hızlı olarak mikro parça üretimi için uygundur.

Alümina seramikleri yüksek sertlik ve aşınma dayanımı sergilemektedir ancak; düşük eğme dayanımı ve tokluk özelliklerine sahiptirler. Karbon nanotüplerin üstün esneklikleri alüminanın kırılma tokluğunun artırılmasında etkin olabilir. Bu duruma ek olarak alüminanın elektriksel ve termal iletkenliğı karbon nanotüplerin ilavesi ile belirgin bir biçimde artırılabilir; ancak karbon nanotüplerin ana faz içinde homojen dağılımının sağlanması ve kuvvetli ara yüzey bağlanması için fonksiyonelleştirilmeleri gerekmektedir. Geleneksel fonksiyonelleştirme yöntemleri ile nanotüplerin üzerinde hatalar oluşmakta ve bu nedenle mekanik ve diğer özelliklerinde kaçınılmaz azalma gerçekleşmez. Bu nedenle yeni bir yaklaşım olarak hidrotermal sentezleme yöntemi kullanılıp arzu edilen özelliklere sahip CNT/alümina kompozitleri üretilmiş; akabinde EKB yöntemi kullanılarak seramik mikro parçalar imal edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Alümina, Seramik matris kompozit, Karbon nanotüp, Hidrotermal sentezleme, Elektrokinetik biriktirme

ABSTRACT

The use of micro gears in MEMS devices has numerous advantages. Some of which are long operating life, compact design, high efficiency. Silicon dominates microelectromechanical systems (MEMS) research. Some of the major problems with the micro-gears is that silicon-based components cannot withstand the high temperatures, have low heat transfer capability and prone to crack. In this regard, CNT-alumina ceramic composites can be a good candidate for use in MEMS devices. In addition to this the processing of MEMS is the same as that used for the production of silicon based integrated circuits such as LIGA, Focus ion beam, laser micro-machining and micro electro-discharge machining which are expensive and slow processes. Therefore, Electrophoretic deposition (EPD) can be a feasible technique for fabrication of micro components in low cost and fast.

Alumina ceramics exhibit high hardness and good wear resistance, but possess poor flexural strength and fracture toughness. The superior flexibility of CNTs can be very effective in improving the fracture toughness of alumina. Moreover the electrical and thermal conductivities of alumina can be improved markedly by adding nanotubes; but in order to disperse CNTs in the matrix and to obtain a strong bond between CNT-alumina interface, CNTs have to be functionalized. Conventional functionalization method: acid treatment causes structural damage and loss of structure which result in the degradation of mechanical and physical properties of CNTs. Therefore a new approach, hydrothermal synthesis was used to obtain CNT-alumina composites having desired properties. Subsequently electrophoretic deposition was used to make ceramic micro components.

Key words: Alumina, ceramic matrix composite, Carbon nanotube, Hydrothermal synthesis, Electrophoretic deposition.

1. GİRİŞ

Karmaşık ve işlevsel cihazların minyatürleştirilmesi olarak basitçe tanımlanabilecek olan MEMS'ler tüketici elektroniği, otomotiv, telekomünikasyon gibi sektörlerde kullanım imkânı bulmakta ve giderek artan bir oranda yaygınlaşmaktadır. Mikro dişliler gibi MEMS cihazlarında kullanılan mikro parçalar kullanıldıkları yerlerde mekanik kuvvetlerin iletilebilmesine ve karmaşık hareketlerin gerçekleştirilmesine imkân sağlarlar. Mikro dişliler, görev yaptıkları mikro motorlar ve dişli pompalar gibi cihaz ve makine parçalarında çok yüksek çevrim hızlarına çıkılabilmeleri, yüksek torklara ulaşılabilmesi, yüksek keskinlikte işlemlerin gerçekleştirilmesi ve sıfır geri tepme gibi özelliklere sahip olunması dolayısı ile tercih edilmekte; MEMS cihazlarının dışında endoskoplar, tansiyon aletleri, diyaliz makineleri gibi tıbbi uygulamalardan kamera ve yazıcılar gibi elektronik cihazlara kadar birçok güncel uygulamada kullanım imkânı bulmaktadır.

Mikro dişlilerin güncel üretim tekniklerini içeren MEMS teknolojileri (LİGA, Laser ile mikro işleme, FIB v.b.) pahalı ve yavaş olan silisyum temelli bütünleşmiş devre teknolojilerinden uyarlanmıştır (İmbaby vd., 2008). Bu nedenle Elektrokinetik biriktirme tekniği mikro parça üretiminde uygun bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. EKB'nin diğer yöntemlere göre başarısının nedeni düşük maliyetli ve kısa işlem süreleri gerektiren bir yöntem olmasının yanında çok çeşitli malzemelerin ve malzeme birleşimlerinin kullanımına imkân sağlaması ve karmaşık şekilli çok geniş bir boyut aralığında ürünlerin elde edilebilmesini mümkün kılmasıdır (Corni vd., 2008; Bonnas vd., 2009; Nold vd., 2009).

Silisyum, mikro parça üretiminde tekniklerin sınırlayıcı özellikleri nedeniyle en çok kullanılan malzemedir; ancak MEMS'lerde silisyumun kullanımı sahip olduğu düşük tokluk, yüksek sıcaklıkta yumuşama eğilimi, korozyon dayanımının düşüklüğü gibi özellikleri nedeniyle sınırlıdır (Callister, Jr., 2006). Bu nedenle güncel araştırmalar özellikle yüksek hızla çalışan mikro dişliler gibi MEMS cihazlarında seramik malzemelerin kullanımı üzerine odaklanmaktadır.

Alümina düşük yoğunluğu, yüksek aşınma dayanımı, yüksek korozyon dayanımı ve yüksek sıcaklıktaki mekanik dayanımı nedeniyle endüstrinin ihtiyaçlarına uyum sağlayabilecek uzun ömürlü mikro dişlilerin üretiminde kullanılabilir.

Alümina kristal yapısı ve atomların kuvvetli iyonik-kovalent bağlar ile bağlanması nedeniyle dislokasyonların hareketini zorlaştırarak plastik şekil değiştirme kabiliyeti düşük, kırılmalı bir yapının ortaya çıktığı bir düzendir. Ayrıca ısıl işlem nedeniyle alüminanın yapısına dâhil

olan empüritelere, çatlaklar ve boşluklar alüminanın kırılma tokluğunu azaltıcı etki yapar (Ahmad vd., 2009). Tokluğun artırılması amacıyla ısıl işlem hatalarını gidermek ileri düzey ve pahalı olan teknolojiler gerektirmektedir. Daha tok bir yapı elde etmek için diğer bir seçenek ise ikincil bir destek fazının yapıya katılandırılması ile başarılabilir. Bu nedenle çapları boyları arası oranlarının yüksek olduğu, sıra dışı mekanik dayanım ve elastisite modülüne sahip, mükemmel elektriksel ve ısısal iletkenliğe sahip olan karbon nanotüpler (CNTs) destek malzemesi olarak kullanılarak çoklu işlevsel özelliklere sahip (elektriksel ve ısısal olarak iletken ve aynı zamanda yüksek mekanik dayanım gösteren) alümina ana fazlı kompozitlerin yapımını mümkün kılabilir (Ahmad vd., 2009; Rul vd., 2004; Peigney vd., 2000). Karbon nanotüplerin %40'a varan elastik şekil değiştirme kabiliyeti alüminanın tokluğunun artırılmasında etkin olabilmektedir. Bunun yanında alüminanın elektriksel ve ısısal iletkenlikleri kayda değer bir biçimde artırılabilir. Etkin karbon nanotüp takviyeli alümina ana fazlı kompozitlerin elde edilmesi sürecinde aşılması gereken iki önemli sorun bulunmaktadır: CNT'lerin alümina içinde homojen dağılımının gerçekleşmesi, nanotüplerin aralarında gerçekleşen van der Waals çekim kuvvetleri sayesinde öbekler oluşturma eğilimleri nedeniyle zordur. Bu şekilde elde edilen kompozitlerde CNT'ler mekanik deformasyon esnasında buldukları topaklar içinde birbirleri üzerinden kayma eğilimi göstererek matristen destek malzemesine doğru gerçekleşmesi gereken yük aktarma sürecinin etkinliğini azaltıcı etki yaparlar. Bu nedenle ana faz içinde CNT'lerin eş dağılımlılığı arzu edilen özelliklerin elde edilmesinde kritik bir unsurdur. Alümina-CNT arayüzey davranışı ise kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerini kontrol eden ikinci bir anahtar unsur olarak görev yapmaktadır. Yük transferinin etkin bir biçimde gerçekleşmesi için CNT'ler ve alümina ana faz arasında kuvvetli bağlanmaların gerçekleşmesi gereklidir.

CNT'lerin ana faz içinde homojen dağılımı ve destek-ana faz arayüzeyinde bağlanmaların gerçekleşmesi geleneksel toz karıştırma yöntemleriyle elde edilememektedir (Tjong, 2009). Bu nedenle CNT'lerin işlevsel destek malzemelerine dönüştürülmesi için fonksiyonelleşmelerine ihtiyaç vardır. Fonksiyonelleşme işlemi CNT'lerin yüzeylerine karboksil (COOH) ve hidroksil (OH) gibi fonksiyonel grupların bağlanmasıyla sağlanan bir işlemdir (Boccaccini vd., 2009). Geleneksel fonksiyonelleştirme yöntemi olan yoğunlaştırılmış asit karışımına (H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı 3'e 1 oranında) maruz bırakma işlemi CNT'lerin fonksiyonel gruplarla yoğun kuvvetli kovalent bağlar yapmasına ve böylece nanotüplerde kayıplara neden olmaktadır (Yamamoto vd., 2008).

Hidrotermal sıvılar yüksek çözünürlük ve yayılım yapabileme kabiliyetleri sayesinde saf ve

homojen malzemelerin hazırlanmasına uygun bir ortam sağlamaktadır (Yoshimura ve Byrappa, 2008). Dolayısıyla CNT'lerin fonksiyonel grupların varlığında hidrotermal sentezleme yöntemi ile (hidrotermal koşulların sağladığı aktivasyon ve fonksiyonel grupların varlığı sayesinde) fonksiyonelleşmeleri ve bu sürece eşlik eden böhmit anafazının oluşumu mümkündür. Hidrotermal sentezleme işleminin akabinde gerçekleştirilecek sinterleme ile CNT/böhmit kompozit tozları CNT takviyeli alümina ana fazlı kompozit yapıya dönüşebilmektedir.

Deneysel çalışmalar; 1) Başlangıç malzemelerinin hazırlanması, 2) Hidrotermal sentezleme ile CNT takviyeli böhmit tozlarının elde edilmesi, 3) EKB süreci için süspanyionların hazırlanması, 4) Mikro dişlilerin elektrokinetik biriktirme yöntemi ile elde edilmesi ve 5) Karbon nanotüp takviyeli alümina matris tablet numunlerin elde edilmesi amacıyla sinteleme işleminin gerçekleştirilmesi olarak sıralanmaktadır.

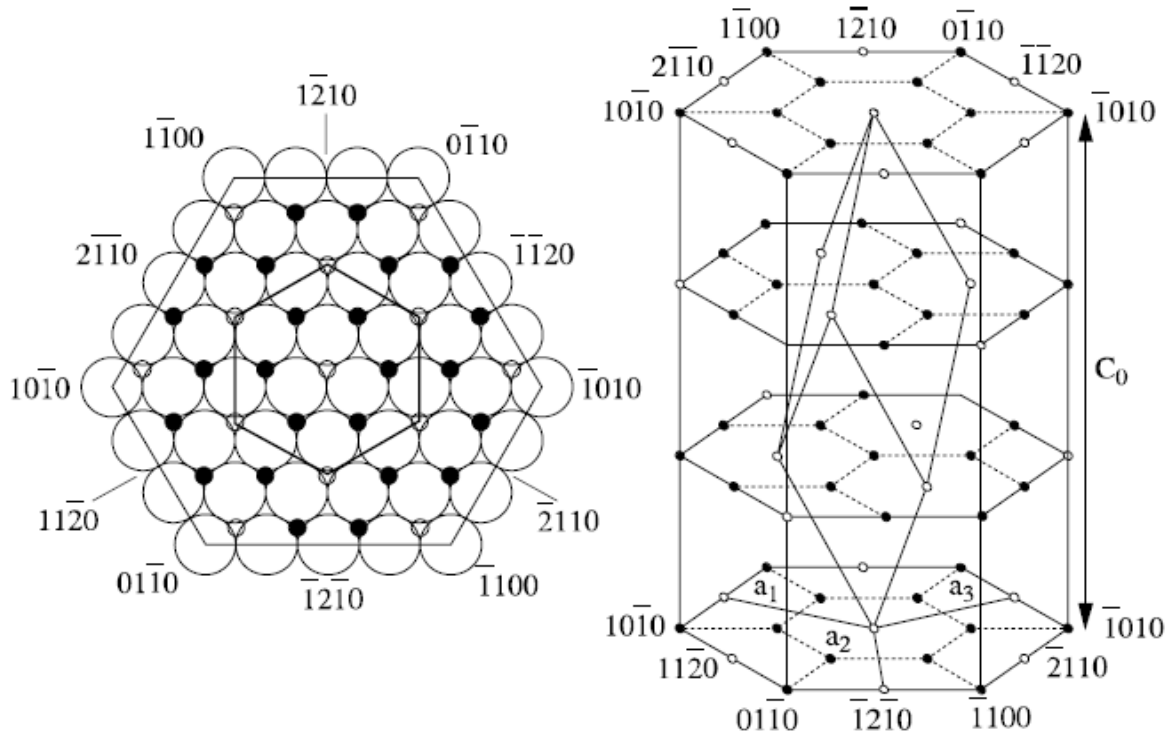
Belirli ölçülerde Alüminyum asetat $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$, amonyak (NH_3) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) distile su ortamında bir araya getirilip hidrotermal koşullarda ($200^\circ C$ 'de 2 saat) sentezleme işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonucunda CNT takviyeli kompozit parçacıklarını içeren sulu çözeltiler elde edilmiştir. Suda çözünebilen empüritelerin karışımdan uzaklaştırılması amacıyla filtreleme işlemi gerçekleştirilmiş ardından kurutma işlemi ile kompozit tozları elde edilmiştir. Sürecin ikinci aşamasında seramik kompozit tozlarından uygun katkı malzemeleri eklenerek yüksek oranda kararlı koloidal süspanسیونlar hazırlanmasının ardından koloidal bir süreç olan elektrokinetik biriktirme yöntemi ile şekillendirme yapılarak mikro dişliler üretilmiştir. Elde edilen tozlar, şekillendirilmiş birikimler ve belirli basınçlarda presleme yapılarak hazırlanmasının ardından kalsinasyona uğratılmış tabletler karakterizasyona tabi tutulmuştur. Karbon nanotüp ilavesi ile elde edilen tokluk mekanizmalarının saptanması ve tane boyutu analizleri amacıyla TEM ve SEM gözlemleri yapılmış, yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiş, kimyasal bileşimin saptanması amacıyla XRD analizleri, sıcaklık ile meydana gelen fazların ve bu duruma eşlik eden kütle kaybının saptanması için TG ve DTA analizleri, karbon nanotüplerin fonksiyonelleşmesini sağlayacak olan fonksiyonel grupların kompozit toz yapısında olup olmadığının ve aynı zamanda kimyasal analizlerin yapılması için FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir.

2. ALÜMİNA (Al_2O_3)

Alümina alüminyumun kimyasal formülü Al_2O_3 olan amfoterik oksididir. Alüminyum oksit yerkabuğunun yaklaşık olarak %25'ini oluşturmasına rağmen genellikle serbest halde bulunmaz ve genel olarak korund olarak isimlendirilir ve endüstriyel seramikler içinde en çok kullanılanıdır (Uzun, 2001).

2.1 Alfa Alümina ($\alpha-Al_2O_3$)

Alfa alümina, birçok yarı kararlı alümina fazları olmasına rağmen en çok kullanılan ve en kararlı alümina fazıdır. Alfa alümina kristali O^{2-} anyonlarının hegzagonal bir yapıda istiflenmesiyle meydana gelen ve oktahedral boşlukların üçte ikisinin Al^{3+} kanyonları tarafından doldurulduğu bir yapıdadır. Oluşma entalpisinin 1600 kJ mol^{-1} olması alüminanın en sıkı şekilde bağlanmış bileşiklerden biri olmasına yol açar; bu sayede çok yüksek sertliğe (talk için 1 ve elmas için 10 değerinde olduğu Mohs sertliği alümina için 9'dur.) ve yüksek ergime derecesine (2050°C) sahip olur.



Şekil 2.1 Alfa alüminanın yapısı: Sol tarafta c ayrıtına paralel olarak görülmektedir: büyük çemberler anyonları küçük dolu çemberler ise kanyonları işaret etmektedir. Küçük boş çemberler boş oktahedral aralıkları göstermektedir. Sağ tarafta ise kation alt birim hücresi görülmektedir: Dolu çemberler dolu kanyonları ve boş olanlar boş aralıkları göstermektedir (Boch ve Niepse, 2007).

Alfa alüminanın kuvvetli bağ yapısı (üçte iki oranında iyonik karakterli) ve rombohedrik yapı birleşerek dislokasyon hareketini engeller. Alümina bilinen en iyi yalıtkanlardan biridir. Elektriksel iletkenliği içerdiği empüritelere göre değişim gösterir.

2.2 Alümina'nın Polimorfları

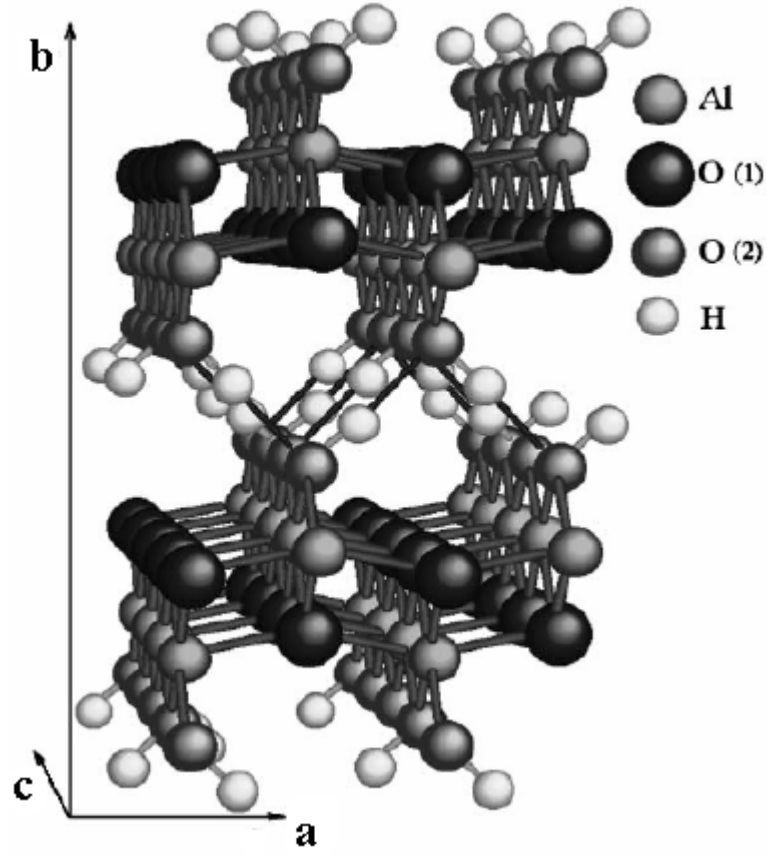
Alümina yapıları oksijen iyonlarının kübik yüzey merkezli (KYM) ve hegzagonal sıkı paket (HSP) düzeninde olmaları ile iki farklı kategoriye ayrılabilir. Her bir alt gruptaki katyonların dağılımı çok çeşitli alümina polimorflarının meydana gelmesine yol açar. γ , η , δ , θ sembolleriyle gösterilen alüminalar oksijen anyonlarının KYM diziliminde olduğu alüminalardır. χ , κ ve α alüminalar ise oksijen anyonlarının HSP diziliminde olduğu alüminalardır. Tek kararlı polimorf olan alfa alümina (α -Al₂O₃) yüksek termal kararlılığa, yüksek sertliğe ve yüksek ergime derecesine sahiptir. Diğer alümina polimorfları metastabil yada geçiş alümina fazlardır. Küçük parçacık boyutu, geniş yüzey alanı ve yüzeylerinin katalitik aktivitesi nedeniyle metastabil alümina fazları özellikle γ -alümina (gama alümina) endüstride emici, katalizörler ya da katalizör taşıyıcıları, kaplamalar ve yumuşak aşındırıcılarda kullanılmaktadır.

2.3 Alüminyum Hidroksitler

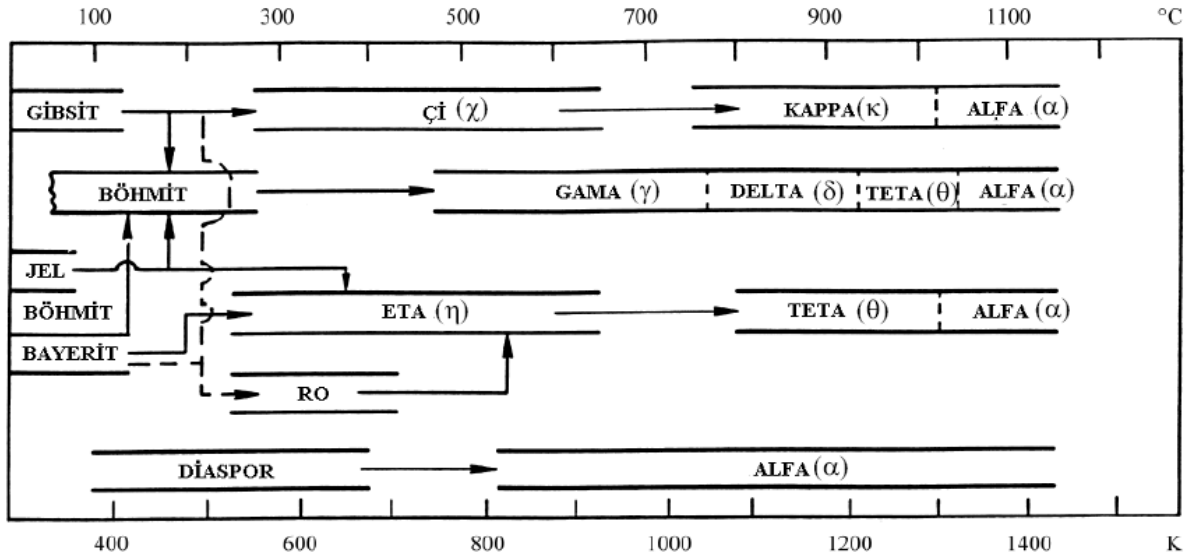
Alüminyum hidroksitler kalsinasyon ile metastabil alüminaların ya da alfa alüminanın üretiminde kullanılan başlangıç maddeleridir. Alüminyum monohidroksitlerin iki kristal formu bulunmaktadır: böhmit γ -AlO(OH), ve diaspor α -AlO(OH)). Trihidroksitler ise; Al(OH)₃ kimyasal formülüne sahip gibsit, bayerit ve nordstrandit'tir. Böhmit'in ideal kristal yapısı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.

2.3.1 Alüminyum Hidroksitlerin Termal Bozunumu

Farklı alüminyum hidroksitlerin ve jellerin termal bozunumu sırasında alümina fazlarının oluşum dizilimi Şekil 2.3'de gösterilmektedir. gibsit, bayerit, diaspor, böhmit ve şel gibi termal bozunuma başlayan alüminyum hidroksitlerin yapısı oluşacak alümina fazlarını ve var oldukları sıcaklık erimlerini saptamaktadır.



Şekil 2.2 Böhmitin ideal yapısı (Zhang., 2009).



Şekil 2.3 Alüminyum hidroksit ve jel'in ısısal bozunum sonucunda meydana getirdiği farklı alümina fazları (Zhang., 2009).

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi diaspor ısısal bozunum sırasında diğer alümina fazlarını meydana

getirmeden alfa alümina fazına doğrudan dönüşen yegane alüminyum hidroksittir. Alfa alümina ve diasporun kafeslerinin benzerliği nedeniyle diasporun alfa alüminaya dönüşümü küçük yerdeğişirmeler ve oldukça az çekirdeklenme enerjisi gerektirmektedir. Böylece 500°C gibi düşük sıcaklıklarda alfa alümina oluşumu gerçekleşebilmektedir; ancak böhmit gibi diğer alüminyum hidroksitler ve jel alfa alüminaya dönüşmeden önce diğer yarı kararlı alümina fazlarına dönüşmek zorundadır. Teta alüminadan alfa alüminaya dönüşüm esnasında KYM yapıdan HSP yapıya dönüşüm gerçeklemede ve genellikle 1200°C’de dönüşüm tamamlanmaktadır.

2.3.2 Böhmit: Özellikleri ve İşlenmesi

Böhmit (α -Al₂O₃·H₂O ya da α -AlOOH) Avrupada bulunan boksitlerin ana bileşenidir. Kristalize böhmit su buharının varlığında 150°C’nin üzerinde bayerit ve gibsitin hidrotermal koşullarda işleme tabi tutulmasıyla hazırlanır. Böhmit endüstride emici maddeler olarak (absorbents), karalizörlerde ve filtrelerde kullanım imkânı bulmaktadır.

Böhmit (γ -AlOOH) genel olarak γ , δ , θ ve α alüminalarının kalsinasyon ile üretilmesi amacıyla başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Şekil2.3’de görüldüğü gibi kalsinasyon esnasında aşağıdaki (2.1) eşitliğinde belirtilen faz dönüşümlerine uğrar.



2.4 Alüminanın Üretimi

Alümina üretmek için boksitin bir takım kimyasal işlemlerden geçmesi gerekir. Prensip olarak ya alümina, ya da boksitteki diğer oksitler birbirinden tercihli olarak ayrıştırılabilir. Ancak, alüminyum iyonlarının sulu çözeltiler içindeki amfoterik davranışı yüzünden ikinci yol, yani diğer oksitlerin boksitten ayrılması işlemi pratikte oldukça zor bir iştir. Bayer prosesi alüminanın tercihli olarak çözündürülmesi esasına dayanır. Kinetik olarak kuvvetli kostik çözeltisi içinde çözündürme tercih edilmektedir. Amaç, kostik çözeltisi içinde mümkün olduğu kadar fazla alümina ve bunun yanında mümkün olduğu kadar az safsızlık oksiti çözündürmektir. Kırılmış boksit 140–250 gr/lt. Na₂O konsantrasyonuna sahip kuvvetli kostik çözeltisi içinde, sonuçta sodyum alüminat oluşturacak şekilde yüksek sıcaklık ve basınç altında işlem görür. Prosesin bu ilk aşamasına basınçlı çözünürleştirme adı verilir.

İçerdiği Fe₂O₃ yüzünden kızıl renkli olan ve kırmızı çamur olarak adlandırılan çözünmemiş oksitler alümina çözeltisinden filtreleme yoluyla ayrılır. Soğutularak çözeltinin aşırı doymuş

hale gelmesinden sonra aşılama ve çekirdek oluşturma yoluyla sodyum alüminat çözeltisinden alüminyumtrioksit (Gibbsit) kristallerinin meydana gelmesi sağlanır. Bu ikinci aşama da kristallendirme olarak adlandırılır.

Prosesin üçüncü aşaması ise kalsinasyondur. Alüminatrihidrat, döner veya akışkan yataklı kalsinasyon fırınlarında, çeşitli kristalografik yapılara sahip olan alüminaya dönüştürülür. Günümüzün modern alümina tesislerinde akışkan yataklı kalsinasyon fırınları kullanılmaktadır. Çünkü bu fırınlardaki enerji tüketimi döner fırınlara göre %30-40 oranında daha az olmaktadır. Oluşan alümina kristalografik yapısı itibariyle g (gama) alümina olarak adlandırılır ve aslında bu bir ara yapıdır. Bu yapının kalıcı bir biçime yani a (alfa) alüminaya dönüşmesi için kalsinasyon sıcaklığının 1250°C'ye ulaşması gerekmektedir [1].

2.5 Alüminanın Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Alümina elektriksel olarak yalıtkan bir malzeme olmasına rağmen bir seramiğe kıyasla oldukça yüksek bir termal iletkenliğe ($40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sahiptir. En çok karşılaşılan kristal fazı olan korond (alfa alümina) yüksek sertliği nedeniyle aşındırıcılarda ve kesme takımlarında kullanılır. Alümina ayrıca alüminyum üzerinde doğal olarak bir oksit tabakası (4nm kalınlığında) oluşturarak metalin oksitlenmesini önleyici etki yapar. Yüksek saflıktaki alümina 1925°C'ye kadar okside edici atmosferlerde kullanılabilir. Alümina düşük sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklemelere karşı dayanıklı refrakter bir malzemedir. Flor dışında bütün gazlara karşı korozyona direnç gösterir. Alümina kimyasal tepkisizliği, aşınma dayanımı, düşük yoğunluğu nedeniyle biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır. Aşağıdaki çizelge alüminanın bazı mekanik ve fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 2.1 Yüksek saflıktaki alüminanın bazı fikselle ve mekanik özellikleri.

Yoğunluk	(g/cm³)	3.95
Ergime derecesi	°C	2072
Isıl iletkenlik	20°C'de (W/m.K)	40
Vickers sertliği	(Hv 500g)	1800-2000
Çekme dayanımı	(N/mm²)	200-250
Eğme dayanımı	(N/mm²)	200-600
Basma dayanımı	(N/mm²)	1900-2000
Elastisite modülü	(N/mm²)	3.8x10 ⁵
Poisson oranı		0.25-0.30
Kırılma tokluğu	KIC(MPa.m^{1/2})	4-5

2.6 Alüminanın Ticari sınıfları

Alüminanın piyasada kullanılan ticari türleri aşağıda sıralanmıştır.

2.6.1 Döküm Sınıfı Alümina

Döküm ya da metalurjik sınıf alüminanın alüminyum metalinin üretim için kullanılan çeşididir. Geçmişte alüminyum hidroksitten dönel fırınlar kullanılarak üretilmekteydi ancak günümüzde akışkan yataklarda üretilmektedir. Bu işlemler sırasında alüminyum hidroksit sıcak hava akışına maruz bırakılır; böylece serbest haldeki su ve kimyasal bağlı su yapıdan uzaklaşır. Bu aşama 180 ile 600°C aralığındaki sıcaklık değerlerinde gerçekleşir. Dehidrate alümina aktive edilmiş alümina formundadır ve yüzey alanı sıcaklık 1000°C'ye kadar yükseldiğinde kayda değer bir biçimde azalır. 1000°C'nin üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında alümina alfa formuna dönüşerek kararlı bir hal alır.

2.6.2 Kalsine Alümina

Alüminyum hidroksit 1100°C'nin üzerine çıkarıldığında farklı alümina metastabil fazlarına

dönüşerek sonuçta alfa alümina halini alır. Bu işlem genellikle dönel fırınlarda gerçekleştirilir. En çok kullanılan kimyasallar olan florür tuzları gibi çeşitli katkı malzemeleri yapıya katılarak alfa alüminanın dönüşüm sıcaklığı düşürülür.

Kalsine alüminalar birçok seramik ve refrakter uygulamalarında kullanılmaktadır. Yapıda bulunan en önemli empürite sodyum oksittir. Kalsine alümina içerdiği soda miktarına göre orta düzey soda (0.15–0.25%) ve düşük düzey olmak üzere sınıflara ayrılır.

2.6.3 Düşük Düzeyde Soda İhtiva Eden Alümina

Elektrik ve elektronik uygulamalarında düşük düzeyde soda ihtiva eden alüminaya ihtiyaç vardır. Düşük düzeyli soda içeriği ağırlıkça 0,1% değerinin altında soda içeriği olan alümina çeşididir. Bu tipteki alümina asitle yıkama, boron ve klor ekleme ya da soda adsorblayıcı bileşikler kullanılarak bir çok şekilde imal edilebilir.

2.6.4 Tepkin Alümina

Tepkin alümina yüksek saflıktaki ve küçük tane boyutlu (<1 µm) alümina için kullanılır. Bu tür alümina kalsinasyon işleminin ardından bilyalı değirmende öğütme işleminin ardından elde edilir. Sıcaklık, aşınma dayanımının, yüksek dayanımın ve kimyasal tepkisizliğin arandığı uygulamalarda kullanılır.

2.6.5 Kesme(Tabular) Alümina

Kesme alümina yeniden kristalleşmiş ya da sinterlenmiş alfa alüminadır. Kesme alümina 50–500 µm boyutlarında uzun tablet şekilli korund kristallerinden oluşmaktadır. Kalsine alüminanın peletlenmesi, ekstrüzyonu ya da preslenmesi yoluyla şekillendirilmesi sonucuyla oluşur. Bu şekiller daha sonra ergime derecesinin hemen altındaki (1700–1850°C) sıcaklıklara kadar ısıtılır.

2.6.6 Erimiş (Fused) Alümina

Erimiş alümina karbon elektrotlar arasından bir akım geçirilmesi suretiyle elektrik ark fırınlarında üretilir. Erimiş alümina yüksek yoğunluğa, düşük geçirgenliğe ve yüksek refrakterlik özelliklerine sahiptir.

2.6.7 Yüksek Saflıktaki Alümina

Yüksek saflıktaki alüminalar 99.99% saflıktaki alüminalar olarak sınıflandırılır. Yakut ya da laserlerde kullanılan itriyum alüminyum garnet gibi sentetik kıymetli taşların yapımında kullanılırlar.

2.7 Alüminanın Kullanım Alanları

Yüksek saflıktaki alümina diş implantlarında ve kalça protezlerinde metal alaşımları yerine kullanılması amacıyla geliştirilmektedir. Alüminanın yüksek sertliği, düşük sürtünme katsayısı ve mükemmel korozyon dayanımı eklem bölgelerinde yüksek aşınma dayanımı sağlanmasına imkân sağlar. Tıpta kullanılan alüminanın ağırlıkça 0,5 %'den az oranda katkı malzemeleri içermesi ve 7 µm'den daha küçük tane boyutuna sahip olması gerekmektedir; böyle bir mikro yapı ile yorulma dayanımında artış ve çatlak ilerleme hızında düşüş sağlanabilir. Kalsine alümina aşındırıcılarda, cam yapımında ve refrakter malzemelerde kullanılır. Alümina fiberler çekme dayanımları 1375 MPa polimer malzemelerin ısı dayanımını ve dielektrik özelliklerini geliştirmek için katkı malzemesi olarak kullanılırlar. Çoklu kristal haldeki alümina fiberler yüksek ergime derecelerinin avantajından yararlanılması amacıyla metal matris kompozitlerde destek malzemesi olarak kullanılmaktadır.

3. KARBON NANOTÜPLER

Karbon nanotüpler (CNTs) enleri ve boyları arasındaki oran 28,000,000:1 değerine ulaşabilen karbon allotroplarındır. Karbon nanotüpler onları eşsiz kılan özellikleri sayesinde potansiyel olarak nanoteknoloji, elektronik, optik ve malzeme biliminin diğer alanlarında birçok uygulama için yararlı hale gelmelerini sağlamıştır. Sıra dışı mekanik özellikler ve eşsiz elektriksel özellikler göstermelerinin yanında termal iletkenlikleri de yüksektir. Karbon nanotüplerin çapları genel olarak birkaç nanometre (insan saçının kalınlığının 1/50,000'de biri) civarındadır; boyları ise günümüz üretim teknikleriyle birkaç milimetreye kadar ulaşabilmektedir.

Karbon atomu 6 adet elektron içermektedir; sahip olduğu ilk iki elektron 1s orbitallerini doldurmaktadır; geriye kalan 4 elektron sp^3 , sp^2 ve sp hibrit orbitallerini doldurarak elmas, grafit ve karbon nanotüp gibi karbon allotroplarının meydana gelmelerini sağlarlar.

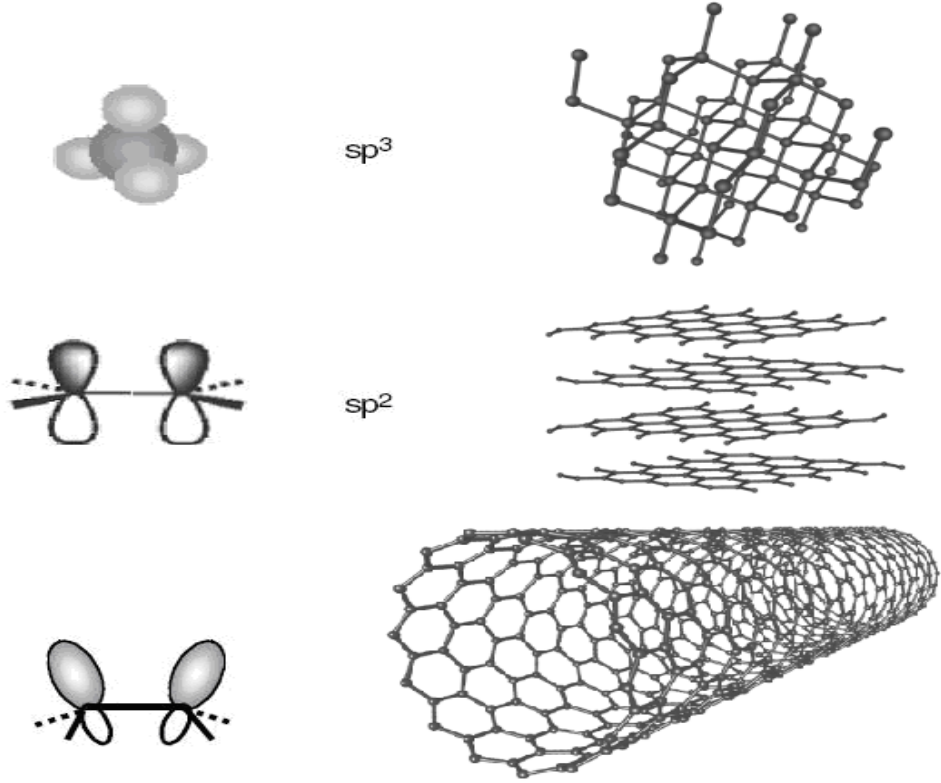
Elmas yapısında karbon atomları sp^3 hibritleşmesi sayesinde eşit sigma kovalent bağlarını oluşturur; meydana gelen üç boyutlu yapı bilinen en sert malzemenin oluşmasına yol açar. Bu yapı aynı zamanda elmasın sıra dışı termal iletkenlik özelliğinin de meydana gelmesine yol açar. Grafit sp^2 hibritleşmesi sayesinde 3 sigma bağı oluşturarak düzlemsel altıgen bir ağ yapısı oluşturur. Aralarındaki uzaklığın 0.34 nanometre olduğu bu altıgen ağları birbirine paralel olarak bir arada tutan ise düzlemler arası van der Waals kuvvetleridir. Sp^2 orbitalindeki sigma bağları 0.14 nm uzunluğunda ve 420 kcal/mol kuvvetindedir. Sp^3 düzeninde ise bu değerler 0.15 nm and 360 kcal/mol'dür. Bu nedenle bir grafit plakası düzlemi boyunca elmastan daha dayanımlıdır. Sahip olduğu π orbitali ya da elektronu sayesinde elmasa kıyasla düzlem boyunca daha iyi elektriksel ve termal iletkenliğe sahiptir.

Karbon nanotüplerler (CNT) ise bir grafit plakasının kıvrılmasıyla meydana gelmiş gibi düşünülebilirler; ancak sahip oldukları eğim kuvantum kapaması (quantum confinement) özelliğine neden olur. Bu nedenle bağları hafifçe düzlem dışına çıkar, bu durumun telafisi için π orbitali tüpün dışına doğru delokalize olur (Şekil 3.1). Bu durum nanotüpü grafitte kıyasla mekanik olarak daha güçlü, elektriksel ve termal iletkenliği daha yüksek ve kimyasal olarak daha aktif bir hale getirir (Meyyappan, 2008).

Nanotüpler temel olarak tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olarak iki gruba ayrılmaktadırlar (Şekil 3.2).

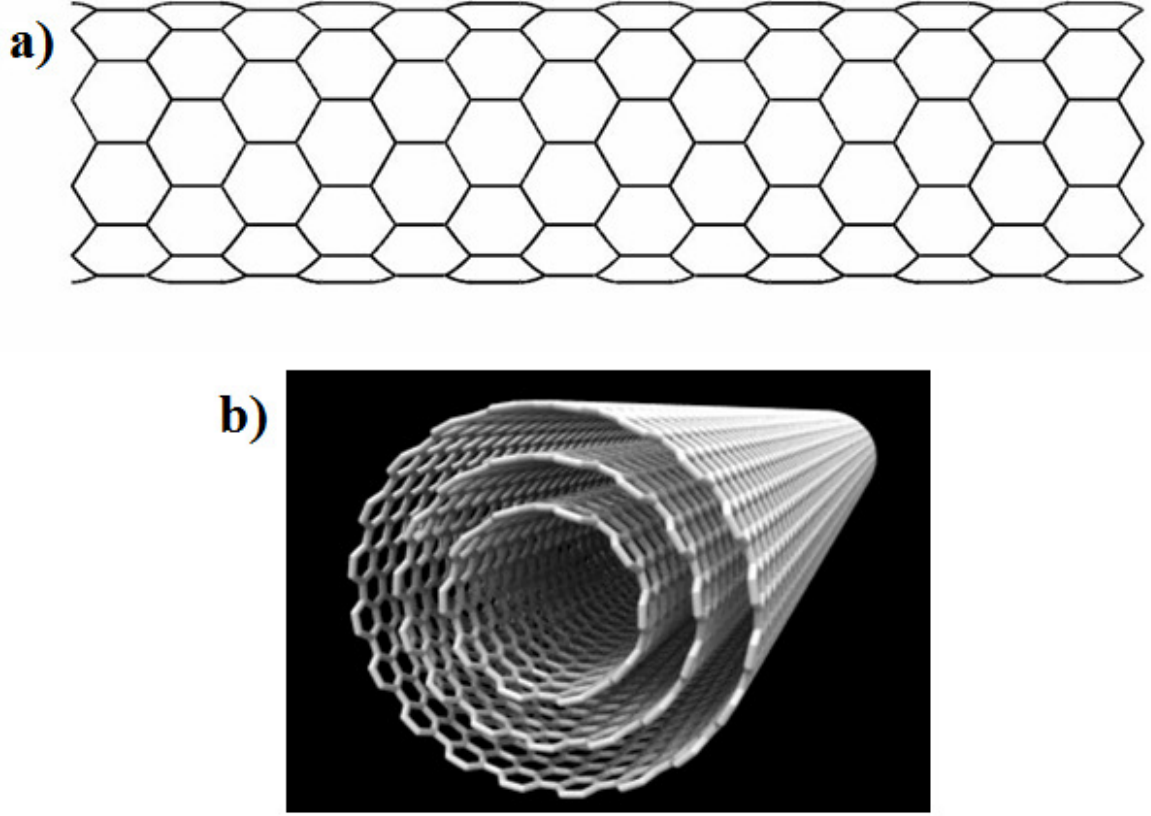
SWNT'ler tek bir grafit plakasının (grafen) kendi etrafında bükülmesiyle meydana gelen yapılar gibi düşünülebilir. Çoğu SWCNT 1 nanometre çapındadır ve boyları çap

değerlerinin birkaç bin katı kadar olabilir. Oluşabilen en küçük çaplı SWCNT ise 0.4nm çaplıdır (Gogotsi, 2006).



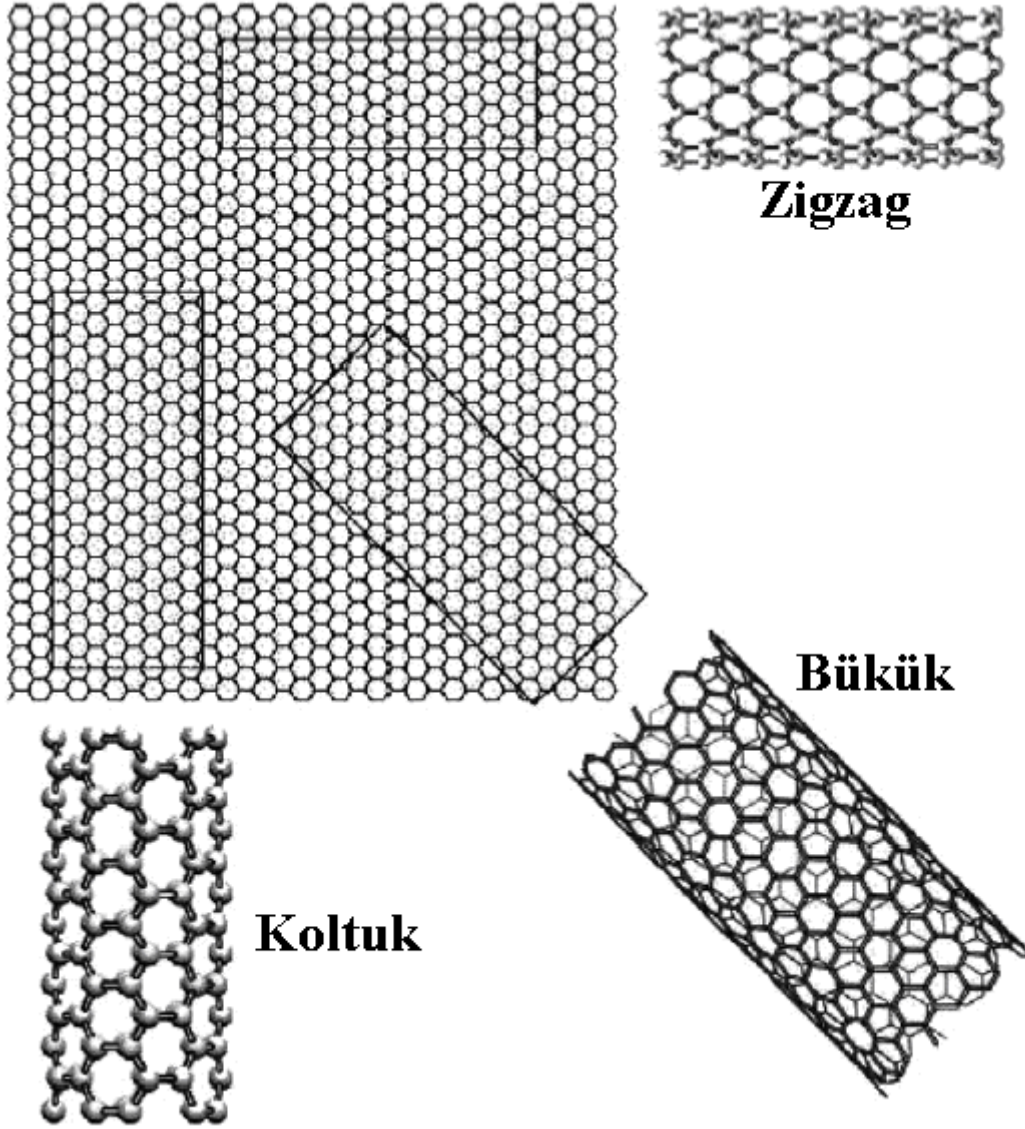
Şekil 3.1 Farklı hibritleşme mekanizmalarıyla oluşan carbon allotroplarını gösterir resim ve deforme olmuş sp² bağları (Meyyappan, 2008).

Grafen plakasının kıvrılma şekli bükülme vektörü (chiral vector) adını alan iki indisle (n,m) tanımlanır. n ve m tamsayıları grafenin bal peteği kristal kafesinde iki yöndeki birim vektörlerini ifade eder. Eğer m= 0 ise; nanotüp “zigzag” adını alır.



Şekil 3.2 Çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüpler [2].

Eğer $n=m$ ise nanotüp “koltuk” adını alır. Bu iki durumun dışındaki nanotüpler “bükük” adını alırlar (Şekil 3.3). Örneğin SWCNT’ler bükülme vektörlerine bağlı olarak farklı elektriksel iletkenlik, mekanik dayanım ve optik aktiflik göstermektedirler. SWCNT’ler önemli bir karbon nanotüp çeşididir; çünkü MWCNT’lerden farklı olarak önemli elektriksel özellikler göstermektedirler. SWCNT’ler modern elektroniğin dayanağı olan mikroeletromekanik’te elektronik cihazların minyatürleştirilmesi için adaylık teşkil etmektedirler.



Şekil 3.3 Nabotüplerle grafenin ilişkisini gösteren şematik resim. 3 dikdörtgen bükülerek nanotüplere dönüşebilir. Kısa kenar (R) bükülme vektörü olarak tanımlanır. R aynı zamanda çapa dönüşür. $R=na_1+ma_2$ bükülme vektörü: grafiyenin bükülmesiyle ne tür bir yapının oluşacağını tanımlar. a_1 ve a_2 birim vektörleri temsil eder (Gogotsi, 2006).

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) iç içe geçmiş tek duvarlı karbon nanotüplerden oluşmaktadır. MWCNT'leri tanımlamak için iki model geliştirilmiştir. Rus bebekleri (matruşka) modelinde grafiyenin levhaları eşmerkezli silindireler halinde dizilmiştir. (0,8) SWCNT'nin (0,10) SWCNT içinde bulunması gibi bir durum örnek olarak gösterilebilir. Parşömen modelinde ise tek bir grafiyenin levhası kendi üzerinde kıvrılarak kıvrılmış bir gazete kağıdı yapısına benzemektedir (Gogotsi, 2006). MWCNT'ler arasındaki mesafe (330pm) grafiyenin içindeki grafiyenin levhaları arasındaki uzaklığa yakındır. Çift duvarlı karbon nanotüpler

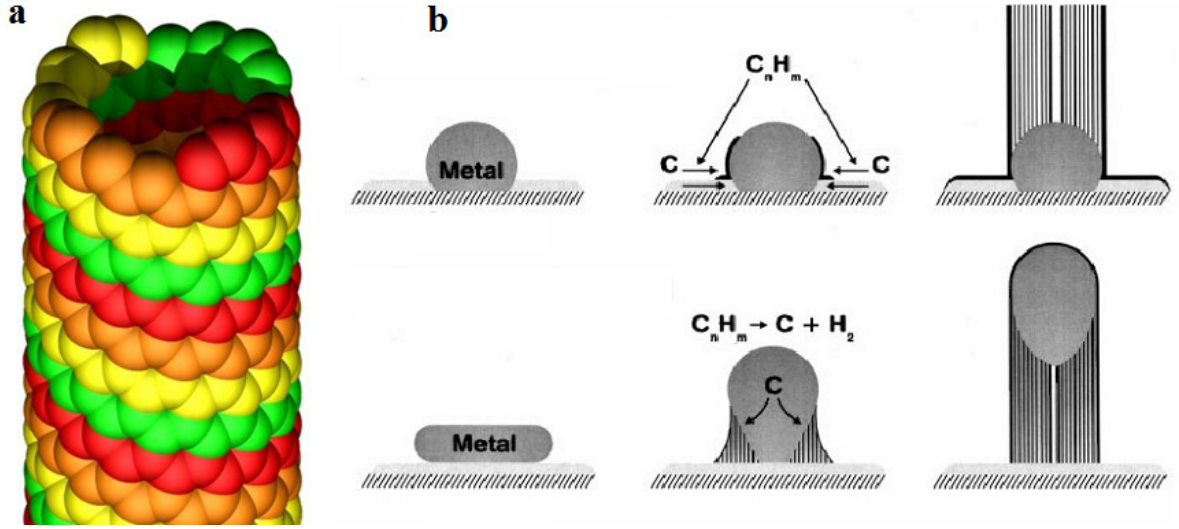
(DWCNTs) SWCNT'lere morfolojilerindeki ve özelliklerindeki benzerlikleri ve SWCNT'lere oranla kimyasallara daha dayanıklı olmaları nedeniyle farklı bir yer teşkil etmektedir. Bu durum CNT'lere yeni özellikler katmak için fonksiyonelleşmeye (karbon nanotüplerin yüzeyinde fonksiyonel gruplar oluşturma) ihtiyaç duyulduğunda özellikle önem kazanır. SWCNT'ler düşünüldüğünde fonksiyonelleştirme C=C çift bağlarını yıkıma uğratar; nanotüpün yüzeyinde boşlukların oluşmasına yol açar ve bu nedenle de nanotüpün mekanik ve elektriksel özelliklerinde değişim gerçekleşir. DWCNT'lerde ise sadece dış duvar fonksiyonelleşir.

3.1 Karbon Nanotüplerin Oluşum Mekanizması

Karbon nanotüplerin oluşum mekanizması tam olarak anlaşılammıştır ve büyüme mekanizmaları hala tartışma konusudur ayrıca CNT'lerin oluşumu esnasında birden çok mekanizmanın görev alması mümkündür. Bu mekanizmalardan biri VLS modeli adını almaktadır. Bu modelde karbon nanotüp oluşumu 5 aşamada gerçekleşmektedir:

1. Katalizör parçacık bir substrat üzerine kaplanır.
2. Katalizör karbonca zengin gazları (CO, CH₄, C₂H₂) ayırır ve karbon atomları oluşur.
3. Karbon atomları katalizör parçacık içinde çözünür.
4. Aşırı doymanın gerçekleşmesinin ardından bazı karbon atomları yüzeye çökler.
5. Çökelmiş karbon atomları sp² hibritleşmesiyle bağ yaparak karbon nanotüpleri oluşturur.

Yeni geliştirilen bir teoriye göre ise; her bir tüp birçok kıvrılmış iplikçiğin örülmesiyle meydana gelmektedir. Her bir iplikçik işlem koşullarında diğer iplikçiklerden bağımsız olarak uçlarına karbon atomlarının bağlanmasıyla büyümektedir [3].



Şekil 3.4 a) Karbon atomlarından oluşmuş iplikçiklerin bir araya gelmesiyle oluşmuş nanotüpün örgü benzeri yapısının benzetimi, b) VLS modeline göre bir katalizör partikülün üzerinde karbon nanotüp oluşumu [4], [5].

3.2 Karbon Nanotüplerin Üretim Yöntemleri

1991 yılında Lijima adlı bir bilim adamı NEC laboratuvarlarında Japonya'da ilk olarak ark deşarj yöntemiyle çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) gözlemlediğini rapor etti. 2 yıl sonra tek duvarlı karbon nanotüpleri de (SWCNT) gözlemlediğini bildirdi. Bu gelişmelerin ardından günümüze kadar çeşitli metodlarla karbon nanotüplerin üretimi daha verimli hale getirildi. Bu üretim metodları genel olarak:

- Ark deşarjı
- Laser buharlaştırması
- Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Yöntemleri olarak 3 gruba ayrılır.

Nanotüplerin sentezlenmesindeki ilk yaklaşım ark deşarjı yöntemi olmuştu, bu gelişmeyi Rice üniversitesinde geliştirilen laser buharlaştırması tekniği takip etti. Ve ardından CVD yöntemi ile üretim gerçekleştirilmeye başlandı. Ark deşarjı metodunda iki elektrod arasında katalizörlerin varlığında ya da yokluğunda bir ark deşarjı meydana getirilmektedir. Nanotüpler meydana gelen karbon buharının yoğunlaşması esnasında kendi kendilerine oluşmaktadırlar. Laser buharlaştırması tekniğinde ise yüksek güçteki laser ışınının karbon içeren bir hammaddeye (karbon monoksit ya da metan) maruziyetiyle gerçekleştirilir. Laser

buharlaştırması ve ark deşarjı yöntemleriyle üretilen nanotüpler diğer yöntemlere kıyasla daha az yapısal hatalara sahiptirler; bu durumun nedeni yüksek işlem sıcaklıklarının tüp şeklindeki grafen plakalarının kusurlarının tavlınmasına yol açılmasıdır. Bu yüksek sıcaklık yöntemleriyle üretilen MWCNT'ler CVD yöntemiyle düşük sıcaklıklarda metal katalizörlerin varlığıyla üretilen bükük tüplere oranla daha düzgündürler. Düşük sıcaklıklarda üretilen tüpler sentezleme işleminin ardından 2000°K üzerindeki sıcaklıklara çıkarılıp tavlınarak geliştirilebilirler. Ancak ark ile üretilmiş MWCNT'lerin elektriksel ve mekanik özellikleri daha üstündür.

3.2.1 Ark Deşarjı

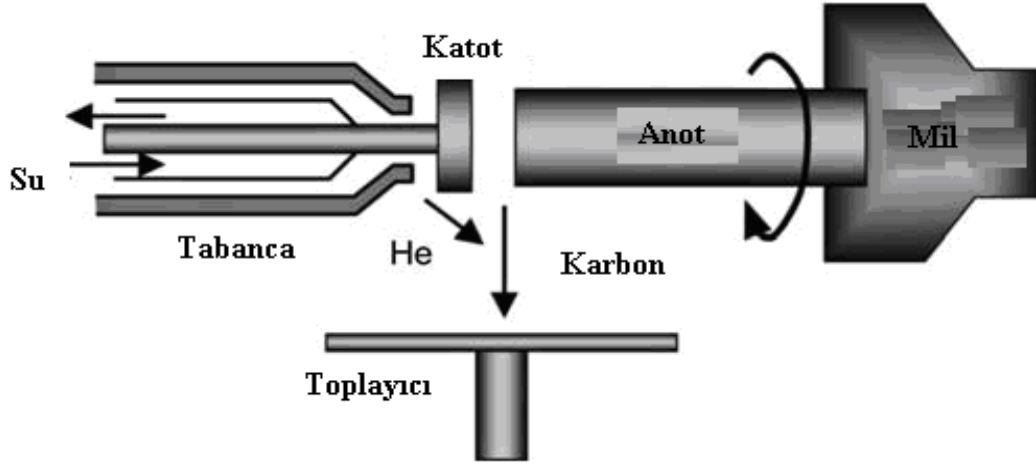
Karbonun katı grafit halinden bir gaz fazına buharlaştırılması elektrik ark deşarjı kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu süreçte kontrollü bir ortamda (helyum ve argon) iki yüksek saflıktaki grafit elektrot arasına uygulanan çok yüksek bir akım değerinin altında bir elektrik arkı (doğru akım) oluşturulur. Ark nedeniyle oluşan yüksek sıcaklık anottaki karbon atomlarının plazma fazına dönüşerek buharlaşmasına neden olur. Ardından karbon buharı yoğunlaşmaya başlar ve katot üzerinde birikerek sert dış kabuklu bir araya bütünleşmiş malzemedan oluşan ve yumuşak lifsi bir çekirdek içinde nanotüpleri ve diğer karbon nano parçacıkları barındıran bir silindir oluşturur. yüksek tepkime sıcaklığı yüksek kristallikte CNTlerin oluşmasını teşvik eder.

Katalizör parçacıkları içermeyen MWCNTlerin oluşum mekanizması tam olarak anlaşılammıştır. C₂ oluşumunu takiben grafen yapısına dâhil oluşunu içerebilir. TEM gözlemleriyle yapılan incelemelerde Ijima ve çalışanları "açık son büyümesi" olarak türkçeye çevirilebilecek "open end growth" mekanizmasına dayanarak karbon atomlarının nanotüplerin açık uçlarına dahil olması ile ve büyüme esnasında uçların açık kalmaya devam etmesiyle açıklanan büyüme mekanizmasını öne sürmüşlerdir.

Genel olarak nanotüplerin kalitesi ve ürün verimliliği katotun etkin bir biçimde soğutulması, elektrotlar arası mesafe tepkime odası basıncı, plazma arkının eş dağılımlılığı, plazma sıcaklığı gibi süreç esnasında uygulanan farklı koşullara göre değişir.

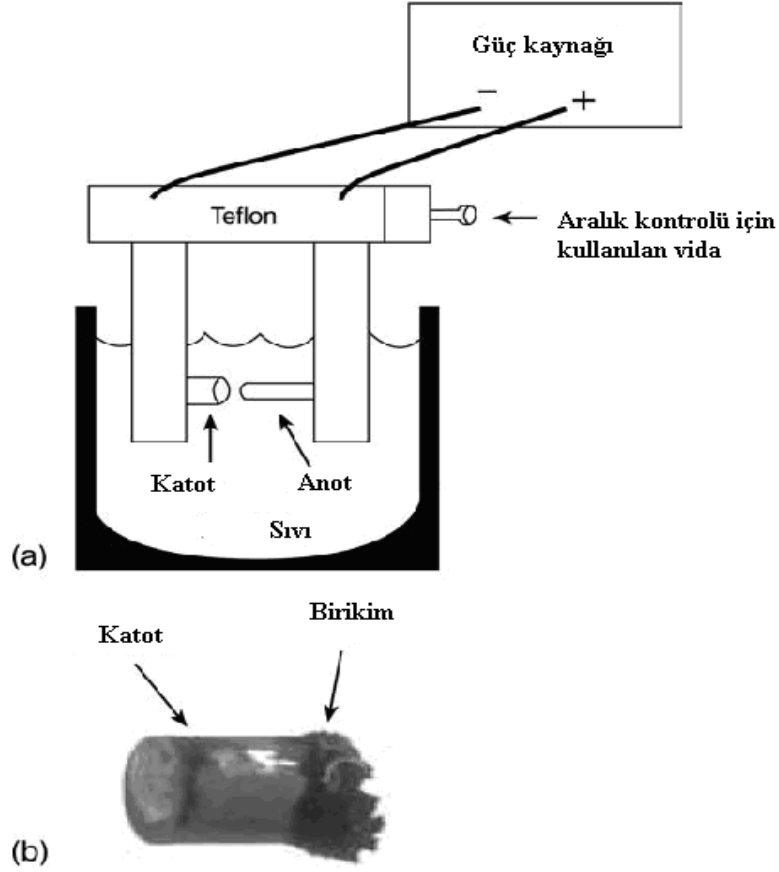
Geleneksel ark deşarjı genellikle kararsız bir plazma oluşumuna neden oluşur zira elektrik alanın dağılımının düzensiz olmasına yol açar. Plazma döndüren ark deşarjı yöntemi ile grafit anot yüksek bir hızda (104 devir/dk) döndürülür. Şekil 3.5 cihazların şematik diyagramını göstermektedir. Dönme sayesinde elde edilen merkezkaç kuvveti bir girdap oluşturur ve karbon buharını anoda dik olarak hızlandırır. Nanotüplerin verimi dönme hızı değiştirilerek

kontrol edilebilir; ayrıca dönüş mikro deşarjı eş biçimli bir şekilde dağıtır ve yüksek sıcaklıkta kararlı bir plazmanın oluşmasına yol açar. Bu durum anot buharlaşmasını ilerletir; böylece karbon buhar yoğunluğunun kayda değer bir biçimde artmasını sağlar. Böyle bir teknik büyük miktarda nanotüp üretimi için uygunluk teşkil eder.



Şekil 3.5 Dönen elektrot prosesinin şematik diyagramı (Tjong, 2009).

Diğer bir MWCNT üretim yöntemi sıvı azot içinde elektrik ark deşarjının gerçekleştirilmesiyle mümkün olabilmektedir (Şekil 3.6). Sıvı azot elektrotun kirlenmesini önleyici bir etki yapar. Bu yöntemle elde edilen ürünlerin %70 kadarı MWCNT olabilmektedir. Bu yöntem büyük miktarlarda yüksek kristallikte MWCNT üretimi için ekonomik bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Zira sıvı azot pahalı gazların ve katot için kullanılan soğutma sisteminin yerini almıştır.



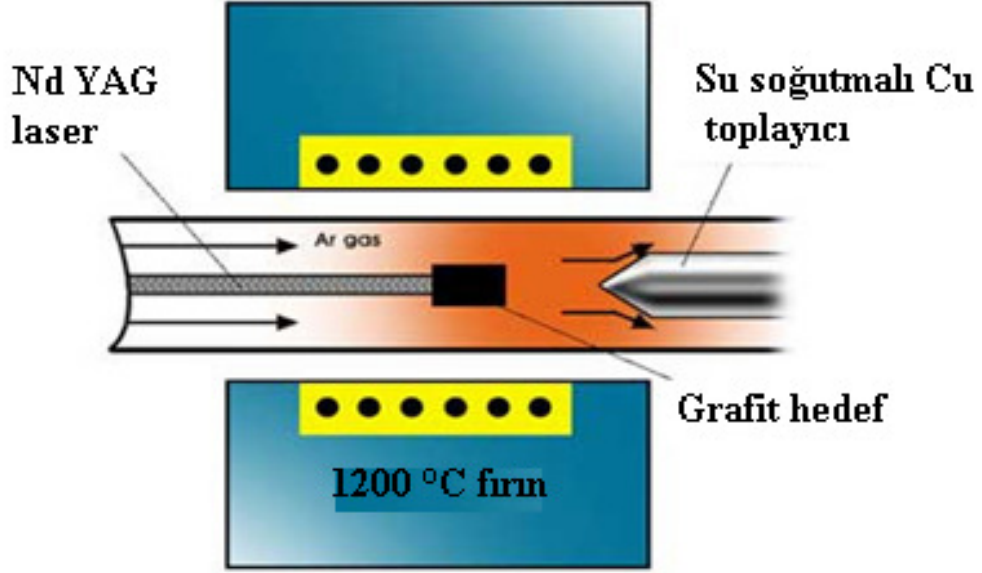
Şekil 3.6 a) Ark deşarjı cihazının şematik çizimi, **b)** Katot üzerine birikmiş MTWCTleri içeren malzeme (Tjong, 2009).

SWCNTler ancak metal katalizörlerin varlığında ark deşarjı işlemi ile sentezlenebilirler. Tipik katalizörler geçiş metalleri olan Fe, Co, Ni; nadir toprak metalleri olan Y ve Gd ve platinyum grubu metaller Rh, Ru, Pt'yi içerir. Bu hususta grafit anot katalizötlerle katkılanır. Sentezlenen nanotüpler genel olarak 1-2 nanometre boyutunda olup birbirleriyle dolanmış halde külün içinde bulunurlar. Yüksek sıcaklıktaki ark plazma nedeniyle elde edilen SWCNTler yüksek kristallik gösterir. SWCNTlerin ark deşarjı ile üretiminde verimlilik azdır. SWCNTlerin çapları ve ürün verimi tepkisz-tepkisz yada tepkisz hidrojen atmosferi gibi karışım halinde bulunan gazların kullanımıyla ve metal katalizör partiküllerin karışımıyla kontrol edilebilir.

3.2.2 Lazer Buharlaştırması

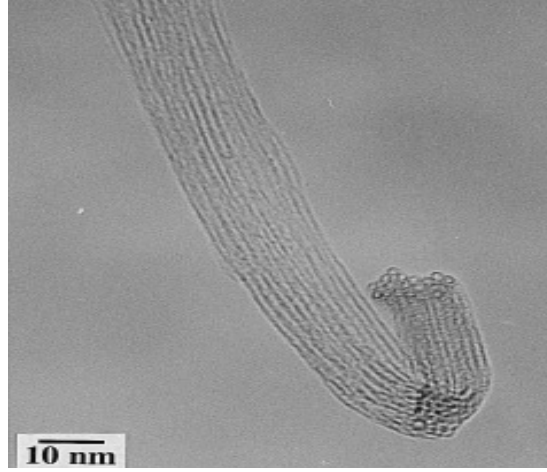
1995 yılında karbon nanotüplerin lazer buharlaştırma yöntemiyle üretildikleri rapor edildi. Bu yöntem lazer atımları ya da sürekli lazer ışınları kullanılarak grafit hedefin 1200°C gibi bir

sıcaklıktaki bir fırında buharlaştırılması ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.7 Lazer buharlaştırma aparatının şematik çizimi (Denen, 2003).

Fırın ortamı helyum ve argon gazı ile 500 Torr basıncı civarında doldurulur; bu ortam şartlarında grafit hedef hızlıca buharlaşır ve aniden soğumaya başlar bu esnada küçük karbon molekülleri, atomlar ve katalizör parçacıklar daha büyük yapıları oluşturmak amacıyla yoğuşmaya başlar. Bu öncü yoğuşmuş yapılardan karbon nanotüpler katalizör parçacıklar daha büyük hale gelene kadar ya da hızlı soğuma neticesinde karbon atomlarının difüzyona uğrayamayacağı bir sıcaklığa gelinceye kadar oluşmaya başlar ve devam eder. Lazer buharlaştırma yöntemi ark deşarjı yöntemine benzemektedir. İki metotta da gaz ve katalizör parçacıkların karışımı aynıdır.

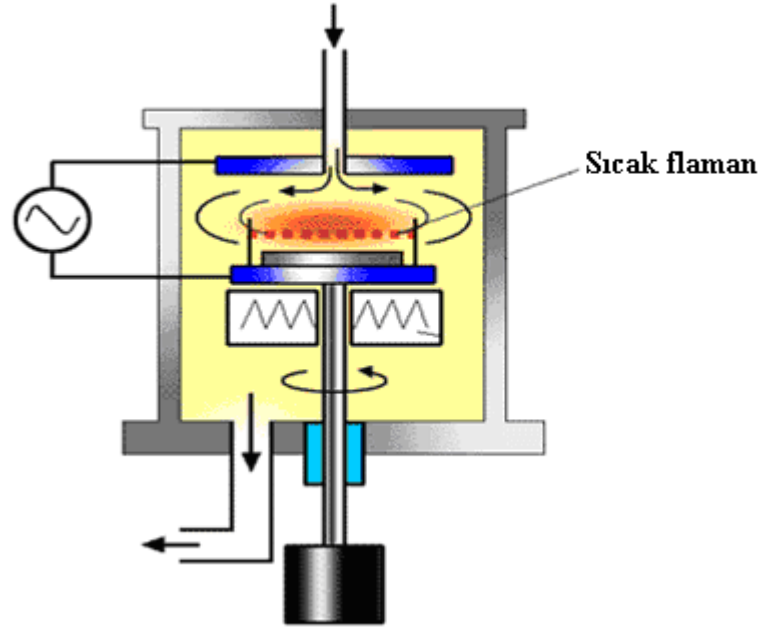


Şekil 3.8 Ni/Y (2:0.5 at. %) karışımı katalizörü vasıtasıyla sürekli bir lazerle buharlaştırma işlemi ile elde edilmiş tek duvarlı karbon nanotüp demetlerinin TEM görüntüleri (Denen, 2003).

3.2.3 Kimyasal Buhar Buhar Biriktirme Yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi gaz fazındaki karbon sağlayıcı gazın plazma ya da ısı yayan bir tel vasıtasıyla enerjinin gaz halindeki karbon moleküllerine aktarılması esasına dayanır. Genel olarak kullanılan karbon molekülleri karbon monoksit asetilen ve metandır. Bu işlemde enerji molekülleri tepkin karbon atomlarına ayırmak için kullanılır; ardından karbon ısıtılmış ve katalizörlerle (Ni, Fe, Co) kaplanmış bir substrat üzerine yayılmaya başlar. Karbon nanotüpler doğru parametreler olduğu takdirde sentezlenmeye başlar.

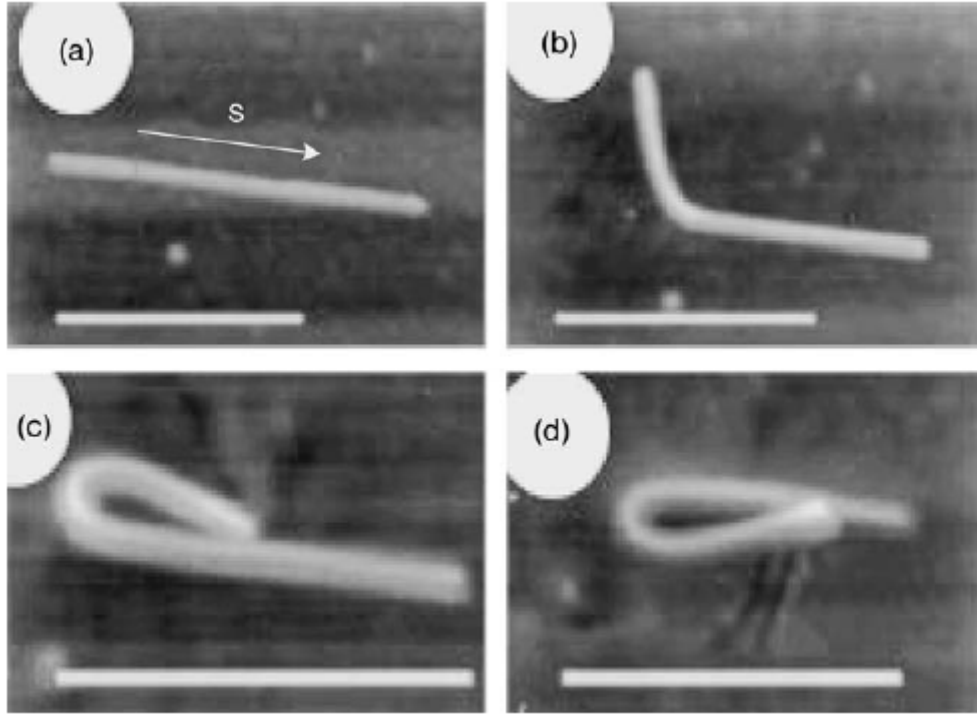
Katalizörler bir substrat üzerine geçiş metallerinin biriktirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu işlemin ardından bir temperleme işlemiyle ya da kimyasal dağlamayla katalizör parçacıkların çekirdeklenmesi teşvik edilir.



Şekil 3.9 Plazma kimyasal buhar biriktirme aparatının şematik diyagramı (Denen, 2003).

3.3 Karbon Nanotüplerin Mekanik Özellikleri

Grafitte bulunan Sp^2 tipi karbon-karbon bağları katı malzemeler içinde bulunan en kuvvetli bağlardan biridir. Karbon nanotüpte grafit plakasının kıvrılmasının verdiği etkiyle çok yüksek elastiklik modülünün ve mekanik özelliklerin oluşması beklenen bir durumdur. Karbon nanotüpler MD benzetimleriyle (MD) çok yüksek gerilimlerle deformasyona uğratıldıklarında çok yüksek esneklik göstermişlerdir. AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) kullanılarak büyük gerinimler neticesinde bükülme davranışları incelenmiştir (Falvo vd. 1997). Deneyle sonucunda karbon nanotüplerin art arda bükülebilir oldukları bir atomik mikroskobunun sondası kullanılarak ortaya çıkarılmıştır (Şekil 3.10a-d).



Şekil 3.10 Yüksek gerinim altında bir karbon nanotüpün görüntüsüdür. Resimlerin altında bulunan beyaz çizgiler 500nm'yi ifade etmektedir. (a) MWCNT'nin orijinal çapı 10,5 nm ve boyu ise 850 nm'dir. Tüp ilk önce yukarıya doğru bükülmüştür (b), ardından üzerine kıvrılması sağlanmıştır (c). Ardından kendi üzerine doğru diğer yöne bükülmüştür (d) (Tjong, 2009).

Ark ile üretilmiş olan karbon nanotüplerin elastiklik modülleri ısıl olarak uyarılmaları neticesinde yaptıkları titreşimlerin büyüklüğünün TEM analizleri yapılarak ölçülmesi ile saptanmıştır. Bu çalışmada nanotüpler silindirik şekilli manivelalar olarak düşünülmüştür. TEM resimleri serbest haldeki nanotüplerin uçlarının yakınlarından çekilmiştir. Karbon nanotüpler oda sıcaklığına yakın sıcaklıklardan 800°C'ye kadar 25°C'lik kademelerle ısıtılmıştır. Isıl vibrasyonlar resimlerin bulanıklaşmasına neden olmaktadır. Elastiklik modülleri titreşim büyüklüğünün sıcaklığa göre değişimleri göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır. Bu test ile 0,4'ten 3.70 TPa'ya kadar geniş bir aralıkta ortalaması 1.8TPa olan değerler bulunmuştur. Rijitlikteki bu geniş aralık nanotüplerin boylarının tahmin edilmesi esnasında kaçınılmaz olan belirsizliklerin bir tezahürüdür. Bu yöntemin bir diğer kötü yanı ise nanotüplerin mekanik dayanımları bu yöntem ile ölçülememektedir. Geleneksel mekaniğe göre bir tarafı ya da her iki tarafı da kıvrılmış bir çubuğun elastiklik modülü uygulanan bir kuvvet neticesinde dikey bir sapmaya neden olur. Çubuğun ne kadar saptığı bilirse matematiksel hesaplamalar neticesinde elastiklik modülü bulunabilir. Yapılan bir çalışmada ark ile üretilmiş ve bir ucu molibden disülfat yüzeyine tutturulmuş bir MWCNT'nin eğme

dayanımı ve elastiklik modülü AFM mikroskobu kullanılarak saptanmıştır. Ardından nanotüpler AFM ile görüntülenmiştir. Eğme dayanımı yer değiştirme ve uygulanan gerilimler kullanılarak hesaplanmıştır. Gerilim gerinim eğrileri ve matematiksel eşitlikler kullanılarak elastiklik modülünü 1.25 TPa bulmuşlardır. Eğme dayanımı ise 1.4 GPa bulunmuştur. Farklı araştırmacıların farklı sonuçları çizelgede gösterilmektedir.

Çizelge 3.1 karbon nanotüplerin farklı yöntemler ile ölçülmüş elastiklik modülleri ve çekme dayanımları (Tjong, 2009).

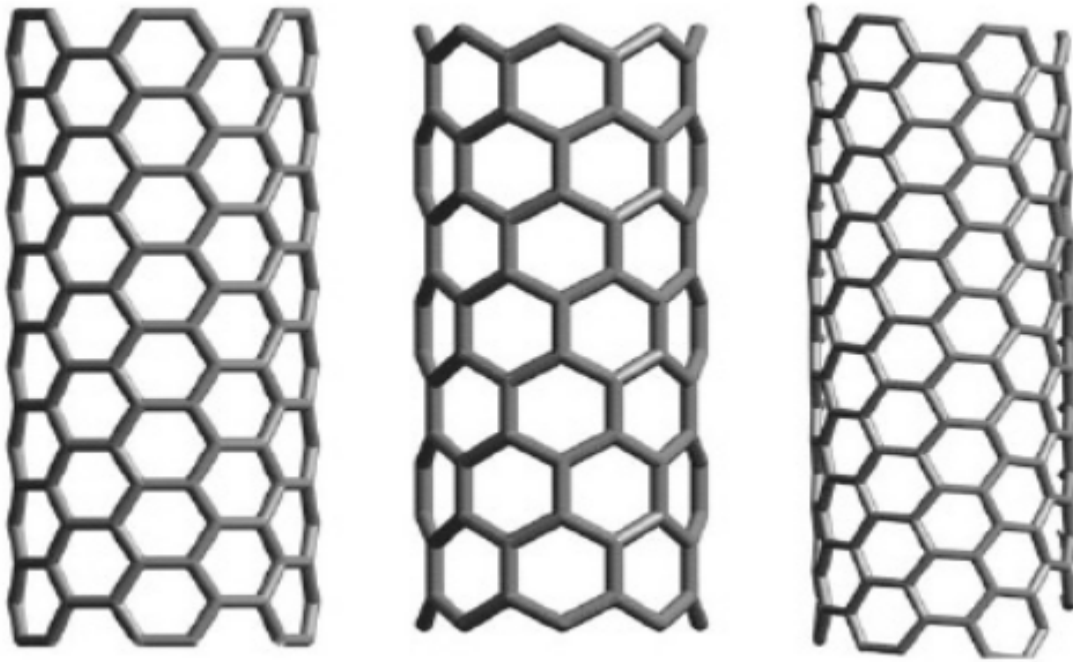
Araştırmacı	Elastisite Modülü (TPa)	Çekme Dayanımı (GPa)	Nanotüp Çeşidi	Sentez Süreci	Test Metodu
(Treacy, 1996)	1.8	—	MWNT	Elektrik ark	TEM (termal titreşim)
(Krishnam, 1998)	1.25	—	SWNT	Laser ablation	TEM (termal titreşim)
(Wong, 1997)	1.28	—	MWNT	Elektrik ark	AFM
(Salvetat, 1999)	0.81	—	MWNT	Elektrik ark	AFM
(Salvetat, 1999)	0.027	—	MWNT	CVD	AFM
(Yu, 2000a)	0.27–0.95	11–63	MWNT	Elektrik ark	SEM (gerilim)
(Yu, 2000b)	1	30	SWNT halatı	Laser buharlaştırması	SEM (gerilim)
(Xie, 2000)	0.45	3.6	MWNT bundle	CVD	SEM (gerilim)
(Demczyk, 2002)	0.9	150	MWNT	Elektrik ark	TEM (gerilim)

Genel olarak çeşitli tipteki kusursuz nanotüpler grafitten daha dayanımlıdır. Bunun nedeni σ bağlarının aksenal bileşeni bir grafit plakası bükülerek silindirik bir yapı ya da SWCNT oluşturulduğunda artış göstermektedir. Elastiklik modülü nanotüpün bükümünden (chirality) bağımsız; ancak tüp çapına bağlıdır. Çap büyüdükçe nanotüp grafitte benzemeye başlar ve küçük çaplar daha az mekanik kararlılığa sahiptir. Birçok SWCNT eş aksenli MWCNT'leri oluşturarak bir araya geldiğinde elastiklik modülü SWCNT'nin elastiklik modülüne tüpler arasında bağlanmaların van der Waals kuvvetlerinin katkı yapması ile artış gösterir. Bu nedenle MWCNT'lerin elastiklik modülleri SWCNT'lerden yüksektir. Ancak SWCNT'ler bir demet oluşturacak şekilde bir araya geldiklerinde zayıf van der Waals kuvvetleri paketlenmiş SWCNT'ler arasında kesme etkisine yol açar; bu durum elastiklik modülünü düşürür. SWNT demetinin çapı 3 nm'den 20 nm'ye (yaklaşık 7 (10,10) SWNT) çıktığında elastiklik modülünün 1 TPa'dan 100 GPa değerine kadar düştüğü deneysel olarak saptanmıştır.

3.4 Karbon Nanotüplerin Elektriksel Özellikleri

Nanotüplerin elektriksel özellikleri nanotüp uygulamalarında ve araştırmalarında en çok dikkati çeken bir konu olma özelliğini taşımaktadır. Aşırı küçük boyutları ve yüksek simetrideki yapısı elektronik, manyetik özelliklerinin meydana gelmesine yol açar.

Bükülme vektörüne bağlı olarak küçük çaplı karbon nanotüpler yarı iletken ya da metal özelliği gösterebilirler. Farklı iletkenlik özellikleri moleküler yapıları nedeniyle gerçekleşir. Bu durum da farklı band yapılarının ve band genişliklerinin meydana gelmesine neden olur. İletkenlikteki değişimler kolaylıkla grafen plakasının özelliklerinden türetilir. Tek bir grafen plakası yarı metaldir; dolayısı ile metal ile yarıiletken arasında bulunmaktadır. Ancak küçük çaplı nanotüplerin 1/3'ü metalik, geri kalanı ise çaplarına ve kiriş açlarına bağlı olarak yarıiletkenidir. Genel olarak (n,m) bir karbon nanotüp $n-m=3q$ (q tam sayı) olmak şartıyla metaliktir. Bütün “armchair” nanotüpler metaliktir, “zigzag” nanotüplerin 1/3'ü de metaliktir. İletkenliğe direnç kuvantum mekaniksel durumlar tarafından belirlenir ve nanotüpün boyundan bağımsızdır.



Şekil 3.11 Sırasıyla koltuk, zigzag ve bükük nanotüpleri göstermektedir [6]

Bu durumlara ek olarak farklı büküm vektörlerine sahip nanotüplerin birleştirilmesiyle farklı yarıiletkenlerin birleştirilmesiyle meydana gelen arayüzeyleri ifade eden “heterojunction” adını alan yapıların oluşturulması sağlanabilir. Bunlar da çeşitli nanoboyutlu moleküler elektronik cihaz bileşenleri olarak kullanılabilirler (Denen, vd., 2003).

3.5 Karbon Nanotüplerin Isısal Özellikleri

Grafit kristalinin düzlemi boyunca ısı iletkenliği (oda sıcaklığında $3080-5150 \text{ Wm}^{-1}$) çok yüksektir; ancak düzlemler arası ısı iletkenliği çok düşüktür. Bu durumun nedeni grafit plakalarının zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmış olmalarıdır. Grafitin ısı iletkenliği sıcaklık düşürüldüğünde kayda değer bir biçimde yükselir ve bu durum kafes vibrasyonlarına ve fononlara yakından bağlıdır. Grafitin düşük sıcaklıklardaki ısı iletkenliğine katkı akustik fonon sıçraması ile ilişkilendirilebilir.

Berber (2000) MD benzetimleri yardımı ile karbon nanotüplerin sıra dışı ısısal iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. SWCNT`lerin tahmin edilen iletkenliği oda sıcaklığında $6600 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bulunmuştur. Bu değer grafit ve elmasın ısısal iletkenliklerinden çok daha fazladır. SWCNT`lerin yüksek ısısal iletkenliği tek boyutlu yapıda geniş fonon ortalama serbest yolunun bulunmasının bir sonucudur. Çizelge farklı proseslerle sentezlenmiş karbon nanotüplerin ısısal iletkenliklerini özetlemektedir. Açıkça tek bir karbon nanotüpün ısısal iletkenliği ($3000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) yaklaşık olarak $400 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ değeri ile en yüksek ısısal iletkenliğe sahip metaller olan bakır ve gümüşten kayda değer bir biçimde yüksektir.

Çizelge 3.2 Farklı tekniklerle üretilmiş karbon nanotüplerin deneysel ve teorik ısısal iletkenlikleri (Tjong, 2009).

Malzeme	Üretim süreci	Ölçüm tekniği	Isısal iletkenlik ($\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
Tek bir SWCNT (Berber vd., 2000)	—	MD benzetimi	6600
Tek bir MWCNT (Kim vd., 2001)	—	Mikrofabrikasyonla üretilmiş cihaz	3000
MWCNT demeti (Yi vd., 1999)	CVD	(Kendinden ısıtmalı 3w yöntemi)	25
SWCNT örgüsü (Hone vd., 1999)	Ark deşarjı	Mukayeseli yöntem	35
MWCNT (balk numune) (Zhang vd., 2005)	SPS (2000°C , 50 MPa, 3 dk)	Laser ışıltısı	4.2
MWCNT (balk numune) (Qin vd., 2006)	SPS (1700°C , 50 MPa)	Laser ışıltısı	2.15

3.6 Karbon Nanotüplerin Yapısal Kusurları

Her malzemede olduğu gibi kusurlar malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Kusurlar atomsal boşluklar şeklinde meydana gelebilirler. Kusurların varlığı çekme dayanımının % 85

oranında azalmasına neden olabilir. Karbon nanotüplerde meydana gelen diğer bir kusur ise bağların yeniden düzenlenmesiyle pentagon ve heptagon çiftlerinin meydana gelmesiyle oluşur ve “Stone Wales defect ” olarak bilinmektedir. Bir karbon nanotüpün çekme dayanımı tek bir bağlantının bütün bir zincirin dayanımını düşürmesinde olduğu gibi en zayıf kısmına bağlıdır.

Kusurların varlığında karbon nanotüplerin elektriksel özellikleri de değişim göstermektedir. Kusurun bulunduğu bölgede iletkenliğin düşmesine neden olur. Koltuk tipi nanotüplerde (koltuk tipi nanotüpler metalik özellik gösterirler) bazı kusur oluşumları kusuru içeren bölgenin yarı iletken özellik göstermesine neden olur. Ayrıca tek atomal boşluklar manyetik özellikleri tetikleyici özellik gösterir.

Nanotüplerin termal özellikleri kusurların varlığından yüksek oranda etkilenir. Kusurlar fonon sıçramasına neden olarak, fononların gevşeme hızını artırır; bu durum serbest alanın (mean free path) azalmasına neden olur. Böylece termal iletkenlikte düşüş meydana gelir. Fonon transport simülasyonları göstermektedir ki boron ve azot gibi yeralan kusurları öncelikli olarak yüksek frekanslı optik fononların saçılmasına neden olmaktadır. Ancak “Stone wales” kusurları gibi büyük boyutlu hatalar geniş bir aralıktaki frekanslarda fonon saçılımına neden olmaktadır. Bu durum da daha büyük oranda termal iletkenlikte azalmalara neden olmaktadır [7]

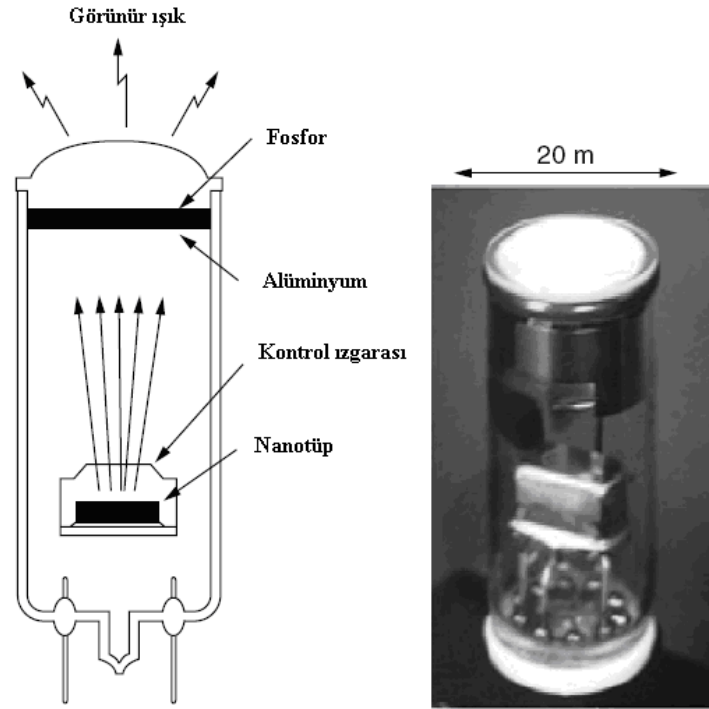
3.7 Karbon Nanotüplerin Potansiyel Ve Güncel Kullanım Alanları

Karbon nanotüplerin geniş bir aralıktaki ilgi çekici özellikleri birçok teknolojik uygulama için çekici fırsatlar sunmaktadır. Bazıları yakın gelecek zamanda ticarileşecek akla yatkın projelerdir. Bilhassa geçen son birkaç yılda birçok patentin alındığı ve prototip cihazın üretildiği rapor edilmiştir.

3.7.1 Elektron Emisyon Cihazları

Karbon nanotüplerin birçok potansiyel uygulaması mevcuttur. Bunlardan bir tanesi karbon nanotüplerin elektron akısı kaynağı olarak kullanılmasıdır. Tipik bir nanotüp sadece birkaç nanometre çapa sahiptir ancak; mikrometre uzunluğunda olabilir. Böyle bir nesneye uygulanacak olan voltaj elektronların nanotüplerin uç kısımlarında alan yayılımına neden olacaktır[8]. Bu etki yoğun bir elektrik alanın nanotüpün aşırı keskin ucunda yoğunlaşması sonucunda ortaya çıkar. Başlangıçta anizotropik dağlama ve biriktirme yapılarak üretilen Si ve W uçlar kullanılıyordu. karbon nanotüpler fiziksel olarak saçılmaya, kimyasal olarak bozunuma karşı tepkisiz olmaları ve 10^9 A.cm^{-2} gibi çok yüksek akım yoğunluklarını

taşıyabilmeleri dolayısı ile Si ve W tiplere nazaran daha avantajlıdır. Çok duvarlı ve tek duvarlı karbon nanotüplerin düz panel göstergelerde, lambalarda, gaz deşarj tüplerinde elektrik akımı veya gücünün süratle artması veya yükselip düşmesinin önlenmesi ve X ışınlarına karşı koruma için elektron yayınım kaynağı olarak kullanımı konusunda birçok araştırma yürütülmüştür. Örneğin; Nano lif ucunun küçük çapı ve uzunluğu nedeniyle karbon nanotüp kaplı yüzey ve bir anot arasına uygulanan voltaj yüksek yerel alanların oluşumuna neden olur. Yerel alanlar elektronların vakum ortamında nanotüplerden tünellenmesine neden olur. Elektrik alanlar yayınımına uğratılan elektronların anoda yönelmesine ve burada bulunan fosforun düz panel gösterge için ışık yaymasına yol açar. (Şekil 3.12) (Govindaraj ve Rao, 2005)



Şekil 3.12 Karbon nanotüp içeren alan yayınım katodu ihtiva eden alan yayınımı yapan floransan göstergenin şematik çizimi ve resimi (Govindaraj ve Rao, 2005).

3.7.2 Hidrojen Depolama

Karbon nanotüpler ile hidrojen depolama hala güncel ve tartışmalı bir konudur. Tek duvarlı karbon nanotüp içeren malzemelerde grafit nanofiberlerde sıra dışı bir şekilde yüksek oranda ve geri dönüşümlü olarak hidrojen emilimi gerçekleştiği rapor edilmiştir. Bu nedenle endüstride ve akademide kayda değer biçimde ilgi çekmiştir.

Hidrojen depolayabilme kapasitesine sahip malzemeler enerji depolama uygulamalarında arzu

edilmektedir. Metal hidrürler ve düşük sıcaklıkta soğurma (cryo- adsorbsion) yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında hidrojen depolamada kullanılan iki genel yöntemdir. Metal hidrürlerde hidrojen ana kafes içinde ara yer molekülleri olarak bulunur ve doğrudan elektrokimyasal dönüşüm sayesinde elektrik enerjisi üretilir. Metal hidrürlerde hidrojen aynı zamanda gaz halinde depolanabilir. Metal hidrürlerin düşük gravimetrik enerjisi metal hidrür baterilerin yapılmasını sınırlandırmaktadır. Karbon nanotüplerin silindirik içi boş olan geometrileri ve nanometre boyutlarındaki çapları nedeniyle sıvı ve gazları iç kısımlarında kılcal etkiler nedeniyle depolayabilecekleri öngörülmüştür ve karbon nanotüplerin hidrojen depolayabilme kabiliyetlerinin artırılması hususunda araştırmalar sürmektedir (Ajayan ve Zhou, 2001).

3.7.3 Sensörler ve Sondalar

Metalik olmayan nanotüplerin kimyasal sensörlerde kullanımı ilgi çekicidir. Zira nanotüplerin elektronik iletim ısısal kuvveti (bağlantılar arasında sıcaklık farklılıkları nedeniyle voltaj oluşumu) cisimlere karşı hassastır. Bu durum iletilen akımın miktarını etkiler. Avantajları nanotüp algılama elementinin küçüklüğü ve tepki için gerekli malzemenin miktarının az olmasıdır. Birçok grup saf karbon, SWCNT'ler ve MWCNT'lerin zararlı gazları ve diğerlerini saptamak için kullanılabilir. Zira küçük konsantrasyonlar nanotüplerin fermi seviyesini iletkenlik bandına öteleyerek iletkenliğinde büyük değişimlere yol açmaktadır (Meyyappan, 2008).

3.7.4 Karbon Nanotüp Destekli Nanokompozitler

Polimer malzemeler son yüz yıl içinde metallerin yerine birçok uygulamada kullanım alanı bulmuşlardır. Yapısal uygulamalarda polimerler iyi yalıtkan malzemeler olmaları dolayısı ile elektriksel iletkenliğin arzu edildiği uygulamalar dışında birçok kullanım imkânı bulmuştur. Polimerlerin bu noksanlığı siyah karbon ya da grafit gibi iletken malzemelerle katkılamaları suretiyle aşılmıştır. Yeterli iletkenliğin gerçekleşmesi için gerekli yükleme genellikle oldukça fazladır. Bu durum sonucunda ağırlıkta artış gerçekleşmesi ve yapısal özelliklerde azalma gerçekleşmesi kaçınılmazdır. Yapılan araştırmalar neticesinde katkı malzemesinin en boy arasındaki oran ne kadar yüksek olursa aynı oranda daha az katkı malzemesi ile arzu edilen iletkenliğe ulaşmanın mümkün olduğu saptanmıştır. Bu nedenle karbon nanotüpler iletken plastiklerde kullanım için uygunluk teşkil etmektedirler. Karbon nanotüp katkılı polimerler EMI/RFI muhafazaları, contalar, anti static malzemeler ve kaplamalar ve radar emici malzemeler gibi birçok uygulamada kullanım imkânı bulmaktadır [9].

Karbon nanotüp takviyeli seramik nanokompozitler iyi ısı iletimleri ve yüksek toklukları nedeniyle aşırı ısıl ve mekanik koşullarda çalışan gaz türbin motorlarının verimliliğini termal bariyer kaplamalar olarak kullanılarak türbin bıçaklarının performansını artırdıklarından özellikle teknolojiye en ileri ya da gelişmiş uygulamalarda kullanıma adaylık teşkil etmektedirler. Karbon nanotüp destekli nanokompozitlerin bir diğer potansiyel kullanım alanı ise boron karbürden yapılan hafif zırhlardır. Boron karbürün yapısal kırılabilirliği karbon nanotüplerin eklenmesi ile artırılarak balistik performans yükseltilebilir (Tjong, 2009).

havacılık ve uzay sanayi, otomotiv ve ulaşım sektörlerinde kapsamlı yapısal uygulamalarda karbon fiberler ve seramik malzemelerle desteklenmiş geleneksel metal matris kompozitler kullanım imkanı bulmaktadır. Seramiklerin ve karbon fiberlerin metal matrisi desteklemesi ile çekme dayanımı ve elastisite modülünde artış; ancak süneklikte düşüşe yol açar. Tokluk metal matris kompozitlerin birçok mühendislik uygulamasında kullanımı için anahtar bir unsurdur. PAN öncü malzemesinden üretilen karbon fiberler performans limitlerine ulaşmış bulunmaktadır. Üstün elastikiyetlikleriyle karbon nanotüpler karbon fiberlerin ve seramiklerin yapısal sorunlarının üstesinden gelebilirler; böylece mekanik, elektriksel ve termal özellikleri artırılmış çok fonksiyonlu kompozitler az miktarda karbon nanotüp eklenmesiyle elde edilebilir. Bu çeşit nanokompozitler MEMS'lerde kullanılan mikromekanik rezonatör cihazlarında kullanım imkânı bulabilmektedir (Tjong, 2009).

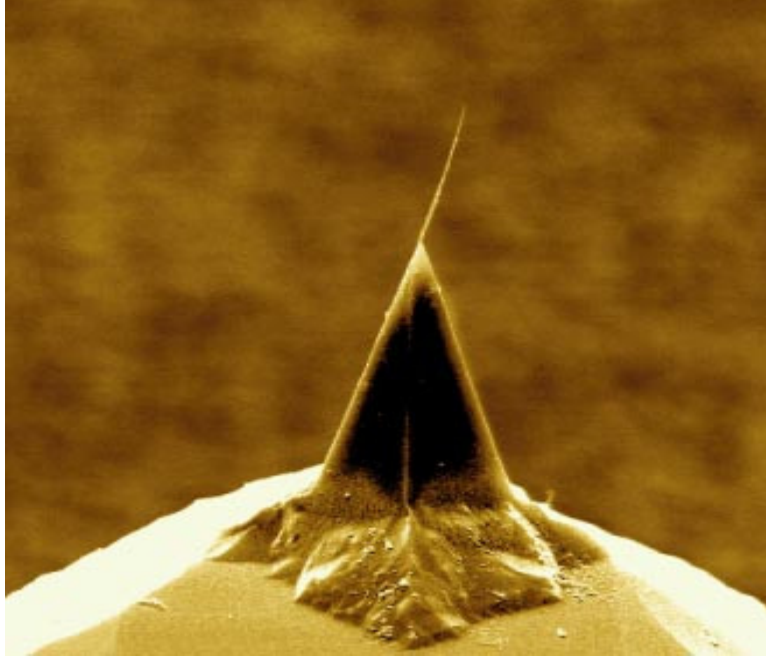
3.7.5 İlaç iletimi

Karbon nanotüplerin çok yönlü yapıları vücut içinde ve dışında birçok görevde kullanılabilirlerine izin vermektedir. Karbon nanotüpler vücuda ilaçların iletilmesi için damar benzeri yapılar olarak kullanılabilirler. Nanotüpler ilaçları iki şekilde taşıyabilirler: ilaçlar yanlara eklenebilir ya da nanotübün içine yerleştirilebilirler. Her iki metot da ilaç iletimi ve ilaçların vücut içinde dağıtımını için etkin yöntemlerdir [7].

3.7.6 Tarama Sonda Mikroskoplarındaki Uygulamalar

Uç ve incelenen numune arasındaki etkileşim TSM'lerde temel unsur olduğundan, manivelanın üstündeki uçun kalitesi görüntü kalitesiyle doğrudan ilişkilidir. Karbon nanotüpler mekanik ve kimyasal olarak sağlamdırlar. Tek duvarlı ve çok duvarlı nanotüpler bilinen en rijit malzemelerdir; böylece termal titreşimler nedeniyle meydana gelen görüntüdeki bozuklukların oluşumunu sınırlandırılabilir. Diğer malzemelerde olmadığı gibi karbon nanotüpler büyük yüklemeler altında elastik olarak bükülebilir; böylece deformasyona karşı direnç sağlanmış olur. Bu özellikleri nedeniyle karbon nanotüpler moleküler düzeyde

görüntülemenin sağlandığı TSM uygulamaları için eşsiz bir uygunluk arz eder (O'Connell, 2006). Şekil 3.13 bir manivelanın üzerine tutturulmuş karbon nanotüpün SEM resminini göstermektedir.



Şekil 3.13 Bir manivelanın üzerine tutturulmuş karbon nanotüpün SEM görüntüsüdür [10].

4. HİDROTERMAL SENTEZLEME

Hidrotermal terimi jeolojik bir kökene dayanmaktadır. İlk olarak Britanyalı jeolog Sir Roderick Murchison (1792–1871) tarafından yerkabuğundaki değişimler esnasında suyun yüksek basınç ve sıcaklık altındaki birçok kaya ve mineralin oluşumuna neden olduğunu açıklamak için kullanılmıştır. Doğada oluşmuş en büyük kütleli tek tane (beril kristali > 1000kg) ve tek bir deney esnasında üretilmiş insan yapımı en büyük kütleli tek taneler (kuvartz: birkaç 1000 kg) hidrotermal yöntemlerle oluşmuşlardır.

Hidrotermal sentezleme herhangi bir homojen (nanopartikül) ya da heterojen (büyük kütleli malzemeler) reaksiyonun sulu çözücülerin ya da mineralize edicilerin varlığında yüksek sıcaklık ve basınç altında normal koşullarda çözünmeyern malzemelerin çözünmesi ve rekristalize olması işlemidir.

Byrappa ve Yoshimura herhangi bir homojen ya da heterojen kimyasal reaksiyonun bir çözücünün varlığında (sulu ya da sulu olmayan) oda sıcaklığının ve 1 atm basıncın üzerinde kapalı bir sistemde meydana gelmesi olarak tanımlamışlardır (Byrappa ve Yoshimura, 2001).

Ancak hidrotermal teriminin kullanılışında karmaşa olduğu da gözlenmektedir. Örneğin kimyacılar; süperkritik ya da süperkritik koşulların yakınındaki koşullarda sulu ya da sulu olmayan bir çözücünün varlığında meydana gelen kimyasal reaksiyon anlamına gelen solvotermal terimini kullanmayı tercih etmektedirler. Benzer olarak glikotermal (glycothermal), alkotermal (Alcothermal), ammonotermal (ammonothermal), karbonotermal (carbonothermal), liyotermal (lyothermal) gibi terimler de kullanılmaktadır.

İleri teknoloji malzemelerinin üretilmesi için fiziksel buhar biriktirme (PVD), koloidal kimya, mekanik alaşımlama, mekanik öğütme, hidrotermal, biyomimitik, sol-gel, ateşle piroliz (flame pyrolysis), laser ablasyonu, ultrases teknikleri, elektro biriktirme prosesi, plazma sentezleme tekniği, mikrodalga tekniği gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler arasında hidrotermal yöntem %6'lık bir bölümü teşkil etmektedir. Arzu edilen fiziko kimyasal özelliklere sahip zor ve karmaşık malzemelerin üretilmesinin hidrotermal teknikle mümkün olduğunun farkına varılmıştır. Hidrotermal yöntemin diğer geleneksel yöntemlere göre düşük enerji tüketimi, basitlik, maliyetin düşüklüğü, daha iyi çekirdeklenme kontrolü, çevreye duyarlılık (reaksiyon kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir), yüksek dağılım, reaksiyon hızının yüksekliği, daha iyi şekil kontrolü, uygun bir çözücünün varlığında daha düşük sıcaklıkta işlem gibi birçok avantajlarının yanında sıvı ile katı arasındaki etkileşimi arttırması saf fazlı ve homojen malzemelerin elde edilebilmesi, reaksiyon kinetiğinin geliştirilebilmesi,

hidrotermal akışkanların yüksek yayınımla imkânı sunmaları, düşük ağırlıklılık (viskozite), yüksek çözünürlük imkânı suması gibi birçok yararlılara da sahiptir. En önemli özelliği ise kimyasal ortam isteğe bağlı olarak uyarlanabilir. İşlemin kimyasal buhar biriktirmeye kıyasla daha uzun reaksiyon süresine sahip olmasına rağmen boyut ve şekil kontrolünün daha iyi olması yüksek oranda kristalize olmuş patiküllerin üretimini mümkün kılar. Son yıllarda hidrotermal çözelti kimyasına termodinamik hesaplamalar yoluyla oldukça fazla oranda ilgi uyanmıştır; bu durum uygun solvent ve basınç-sıcaklık değerlerinin bulunmasını mümkün kılmış; sadece ürünlerin sentezlemesine yardımcı olmamış; boyut ve şekil kontrolünün kayda değer düzeyde deney süresinin kısalmasıyla mümkün kılınmasını sağlamıştır. Saf elementler, metal oksitler, hidroksitler, silikatlar, karbonatlar, tellüritler, nitratlar ve selenitler gibi parçacıkların ve nanotüpler, nanoteller, nanoçubuklar gibi nano yapıların üretimi hidrotermal metotla mümkündür (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

4.1 Hidrotermal Teknolojinin Geçmişi

E.T. Schafthual 1845 yılında hidrotermal metodu ilk kez kullanarak küçük kuvarz parçacıkları üretmiştir. Bu işlemi takiben çeşitli silikatların, killerin ve oksitlerin sentezlenmesine başlanmıştır. 1900 yılına kadar elmasın da içinde bulunduğu birçok mineral sentezlenmiştir. Hidrotermal tekniğin ticari uygulamaları 1908 yılında K.J. Bayer alüminyum elde etmek için boksit mineralini hidrotermal koşullarda çözeltiye alma (liç) işlemini gerçekleştirmesiyle başlamıştır. Bu işlem metalurjide hidrotermal araştırmalar için yeni bir sayfa açmış ve akabinde birçok mineral sentezlenmesi, 1940'lı yıllarda tek taneli kristal üretimi ve faz dengesi çalışmalarıyla takip edilmiştir. Günümüzde hidrotermal yöntem sadece tek kristallerin değil nano boyutlara ulaşabilen boyut ve morfolojilerinin kontrol edilebildiği birçok malzemenin üretimi için kullanılmaktadır.

4.2 Hidrotermal Akışkanların Özellikleri

Birçok inorganik katının hazırlanışı katının başka bir katıyla, bir sıvının gazla, genellikle yüksek sıcaklıklarda tepkimeleri sonucunda meydana gelir. Birçok katı\katı reaksiyonu aslen katı\sıvı reaksiyonudur, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında katı ergiyip sıvı faza geçebilir, çünkü belirli bir reaksiyonda fazların saptanması kolay değildir.

Katılar birbirleriyle genellikle oda sıcaklığında tepkimeye girmezler, uygun reaksiyon hızlarına ulaşmak için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur. Yüksek sıcaklıklara çıkılmanın ana nedeni başlangıç malzemesinin yapısıyla ürünün arasında büyük bir farkın olmasıdır. Başlangıç malzemesindeki bütün bağlar kırılmalı ve yeni bağlar oluşmadan atomlar hareket

etmelidir. Çok yüksek sıcaklıklar kullanılmadıkça yayınının az olması tepkimeyi yavaşlatır. Bir bileşenin ergime sıcaklığının 2/3'ü yayınımi etkin bir biçimde aktive etmek için yeterlidir ve böylece katı halde reaksiyon gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta elde edilen malzemelerin çoğu termodinamik olarak dengededir. Çünkü termodinamik olarak kararlı olan fazlardan kaçınılamaz. Yüksek sıcaklıklarda termodinamik olarak dengede olmayan yapıların sentezlenmesi zordur. Ancak kinetik olarak kararlı ya da yarı kararlı bileşimlerin sentezlenmesi uygun reaksiyon koşullarının sağlanmasıyla mümkündür. Hidrotermal çözücüler 100°C'nin ve 1 atm basıncın üzerinde özellikle kritik noktalarında farklı özelliklere sahiptir. Hidrotermal reaksiyonların anlaşılabilmesi için hidrotermal koşullarda çözücülerin özellikleri kapsamlı olarak bilinmelidir (Şahin, 2004).

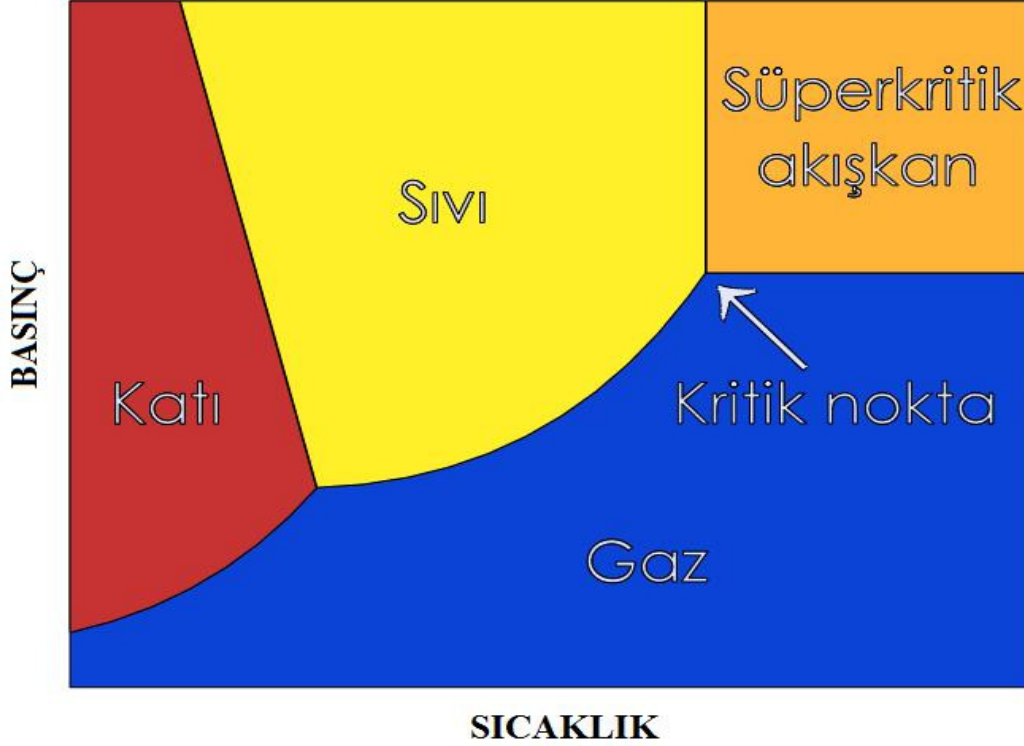
Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi faz diyagramındaki kritik nokta sıvı ve homojen bir maddenin sıvı-gaz fazları ayıran eğrisinin kritik sıcaklık ve basınç değerinde sona erdiği duruma işaret eder. Bir sıvı kritik sıcaklığın ve basıncın üzerinde olduğunda süperkritik akışkan olarak tanımlanır. Süperkritik akışkanların özellikleri basınca ve sıcaklığa bağlı olarak değişir ve sıvı ile gaz fazı arasında bir faz gibi tarif edilebilir. Bu fazın yoğunluğu sıvınıniki gibi yüksek ve ağırdalılığı(vizkozite) gazlarınki gibi düşüktür. Süperkritik akışkanlar gazlar gibi yayınabilir, sıvılar gibi çözücü olabilirler [11].

Çizelge 4.1 Gaz, süperkritik akışkan ve sıvının özelliklerinin karşılaştırılması [12].

	Yoğunluk (kg/m ³)	Ağırdalılık (cP)	Yayınabilirlik (mm ² / s)
Gaz	1	0.01	1–10
Süperkritik akışkan	100–1000	0.05–0,1	0.01–0,1
Sıvı	1000	0.5–1,0	0.001

Faz diyagramında sıvı gaz eğrisi üzerinde, çift fazlı bölgede sıcaklık yükseldikçe akışkan termal genişleme nedeniyle daha az yoğun olur; aynı zamanda gaz yoğunlaşır. Kritik noktada iki fazın da yoğunluğu birbirine eşit olur. Kritik noktanın ötesinde bileşim ne bir katı ne de bir sıvıdır. Hidrotermal çözücülerin en önemli avantajlarından biri yoğunluktaki değişimin çözme gücünü etkilemesidir. Süperkritik sıvıların çözücü özellikleri normal sıvıların çözücü özelliklerine benzer, basıncın değiştirilmesi (sabit sıcaklıkta) yoğunluğun değiştirilmesi anlamına gelir, bu durum da çözücünün özelliklerinin değişmesi demektir. Süperkritik

sıvıların çözücülükleri sabit sıcaklıkta yoğunluğun artırılmasıyla ve sabit yoğunlukta sıcaklığın artırılmasıyla artış gösterir. Bu durumda CO₂ gibi belli bir süperkritik akışkan çok fazla çözücü gibi kullanılabilir (Şahin, 2004).



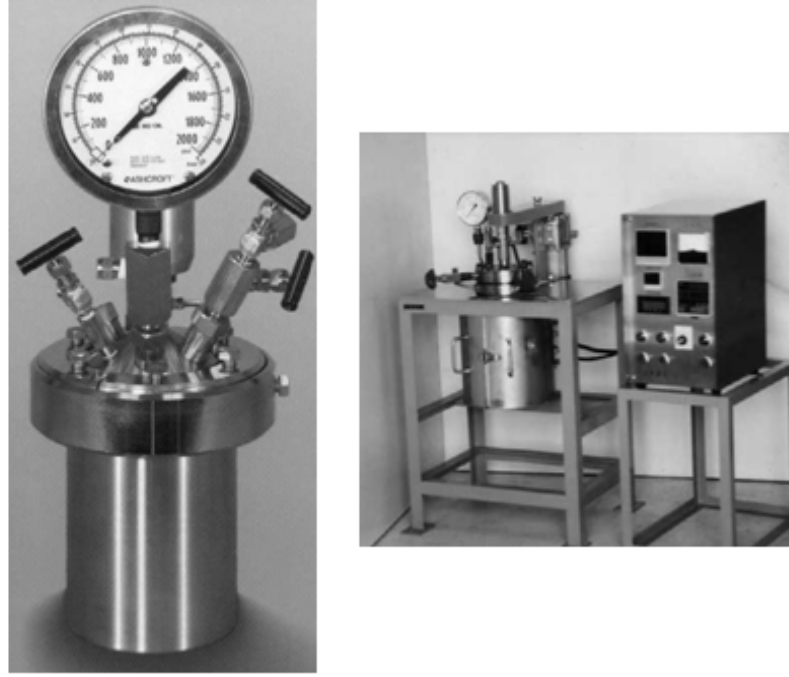
Şekil 4.1 Saf bir maddenin faz diyagramı.

Yayınım ve ağırlık kütle transferinin hızını etkileyen transfer özelliklerini sembolize eder. Sıvı çözücülerde gözlenen daha hızlı bir şekilde yayılım süperkritik akışkanlarda gözlenebilir. Böylece katılar süperkritik akışkanlarda daha hızlı bir şekilde çözünebilir. Yüksek yayılım hızı, düşük ağırlık ve orta düzey yoğunluk reaksiyon hızını artırır.

4.3 Hidrotermal Sentezleme Aparatları

Kristalizasyon amacıyla kullanılan kaplar otoklavlardır. Uzun sürelerle yüksek basınç ve sıcaklıklara dayanabilen sızdırmaz kapaklı kalın cidarlı çelik silindirlere dir. Buna ilaveten çözücü malzemeye karşı tepkisiz olunması zorunluluğu vardır. Otoklavların en önemli unsuru kapanış şeklidir. Mühürleme konusunda birçok tasarı yapılmıştır; bunların en ünlüsü Bridgman mühürüdür. Birçok hidrotermal deneyde çeliği yenime (korozyon) uğratan çözeltiler kullanılmaktadır. Bu nedenle otoklavın iç bölgelerinin yenime uğramasını engellemek için tepkisiz koruyucular kullanılır. Bu astarlar otoklavın iç boşluğuyla aynı şekilde olmalı ve bu boşluğa sığmalıdır. Karbonsuz demir, altın, bakır, gümüş, platinyum, titanyum, cam ve

kuvartz gibi çeşitli malzemeler sıcaklığa ve çözeltiliye bağlı olarak astar olarak kullanılırlar. Şekil 4.2 Ticari olarak elde edilebilen süreç esnasında sentezlenen malzemelerin örneğinin alınmasına imkan sağlayan otoklavları göstermektedir. Bu otoklavlar genel olarak Start Parr ya da Berghoff otoklavları olarak bilinirler.



Şekil 4.2 Ticari olarak elde edilebilen hidrotermal sentezleme otoklavları
(Byrappa ve Yoshimura, 2001).

4.4 Hidrotermal Teknolojide Güncel Yaklaşımlar

Geçtiğimiz yüzyılda yürütülen hidrotermal araştırmaları ile 21. yüzyılda sürdürülenler arasında büyük bir fark vardır. 20. yüzyılın ortalarında malzemelerin sentezlenmesi için hidrotermal teknolojide yüksek sıcaklık ve basınç rejimlerine odaklanılmıştı, bunun nedeni bir çok bileşiğin çözünürlüğü hakkında ve uygun çözücünün seçiminde karşılaşılan bilgisizlikti. 1982’de Tokyo Teknoloji Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen hidrotermal bilgi şöleni birçok farklı disiplinden uzmanları bir araya getirmişti. Bu bilgi şöleninin ardından fiziksel kimya hakkındaki ve hidrotermal sistemlerdeki basınç, hacim ve sıcaklık ilişkisi hakkındaki bilgi büyük gelişmeler gösterdi, bu durum işlem esnasında sıcaklık ve basınçta düşüşlerin gerçekleşmesine imkân sağladı. Benzer olarak solvotermal ve süperkritik sentezleme teknikleriyle malzeme sentezlenmesinde organik ya da organometalik kompleksler gibi çeşitli diğer solventler de kullanıldı, böylece bu teknoloji çevreye duyarlı bir kimyaya dönüştürüldü. 21. yüzyılda teknolojinin önemli bir konusunun çevre, kaynak ve

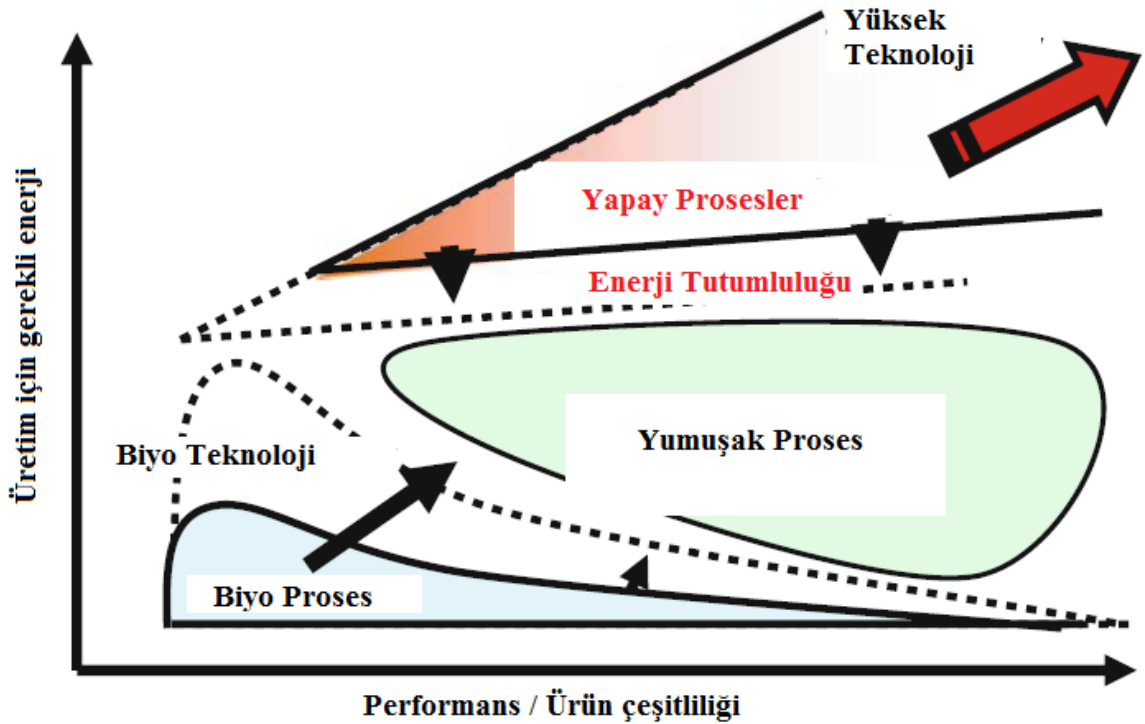
enerji problemlerinin dengesi olduğu düşünülebilir. Bu durum ileri düzey malzemelerin üretilmesinde yeni yaklaşımların geliştirilmesini sağlayacaktır. Hidrotermal yöntem detaylı bir şekilde anlaşılabilir ki böylece çevre dostu yaklaşımlarla malzemelerin sentezlenmesi gerçekleştirilebilir. Hidrotermal koşullarda çözücülerin kritik durumdaki yapıları, süperkritik ya da alt kritik (sub-critic) durumları, dielektrik sabitleri, pH çeşitlilikleri, vizkoziteleri, genleşme katsayıları ve yoğunlukları gibi davranışları basınca ve sıcaklığa bağlı olarak anlaşılmalıdır. Günümüzde birçok hidrotermal araştırma gerçek deneylerin temel alınmasıyla gerçekleştirilen zeki modellemelerle uygulanmaktadır. Bu durum kontrol edilen boyut ve şekil ile arzu edilen fazın elde edilmesi için deneysel koşulların tahmin edilebilmesini sağlamaktadır. Modelleme termodinamik prensiplere dayanmaktadır ve günümüzde termodinamik hesaplamalar için birçok ticari yazılım bulunmaktadır. Bu programlar işlem koşullarını tahmin edip bir sistem için kararlı alan diyagramlarını çizebilir (Byrappa ve Yoshimura, 2008).

4.5 Hidrotermal Teknolojide Yeni Konular

Mikrodalga enerjisi, sonar, mekanokimyasal, elektriksel ve manyetik gibi harici enerjiler hidrotermal yöntemle malzeme süreçlerinde yeni bir sayfa açmıştır. Bu durum malzemelerin çok enerjili süreçleri olarak işaret edilmektedir; çünkü bu güne kadar hidrotermal teknikte araştırmacılar 3 ana değişken olarak sadece sıcaklık, basınç ve kimyasal potansiyel ile ilgileniyorlardı. Ve birçok termodinamik sonuç aşağı yukarı bir kesinlikte anlaşılıyordu. Ama sisteme başka enerji değişkenlerin ilavesi ile termodinamik ilişkiler farklı ve daha karmaşık bir hale dönüştü. Bu durum malzemelerin geleceğini şekillendirmektedir; ayrıca ileri düzey malzeme proseslerinin yeni bir metodu olarak değerlendirilebilir. İleri düzey malzeme proseslerinde çok enerji kavramının birçok avantajı bulunmaktadır. Çok enerjili prosesin yaratıcıları hidrotermal reaksiyonları elektrokimyasal ve mekanik enerjili yöntemlerle gerçekleştirmeye kalkışan 1970 ve 80'lerde Tokyo Teknoloji Enstitüsü'ndeki araştırmacılar; bu süreç Penn State'deki malzeme araştırma laboratuvarı tarafından 1990'larda hidrotermal reaksiyonlarda mikrodalga ve sonar'ın olanaklarının keşfedilmesiyle izlenmiştir. Hidrotermal aktivitelerin deniz diplerinde keşfedilmesi deniz biyolojisi ve jeokimyası konularında yeni düşüncelerin ortaya çıkmasına ve bu durumun ileri düzey malzeme proseslerinde yeni yönelimlerin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Günümüzde biliniyor ki hayatın kökeni hidrotermal ekosistemlerde bulunabilir. Böylece organik sentezlenmelerin hidrotermal koşullarda gerçekleştiği onaylanmıştır. Organik ve inorganik melez malzemeler nanoteknolojinin çekirdeğini oluşturmaktadır. Nanoteknoloji nanoparçacıkların

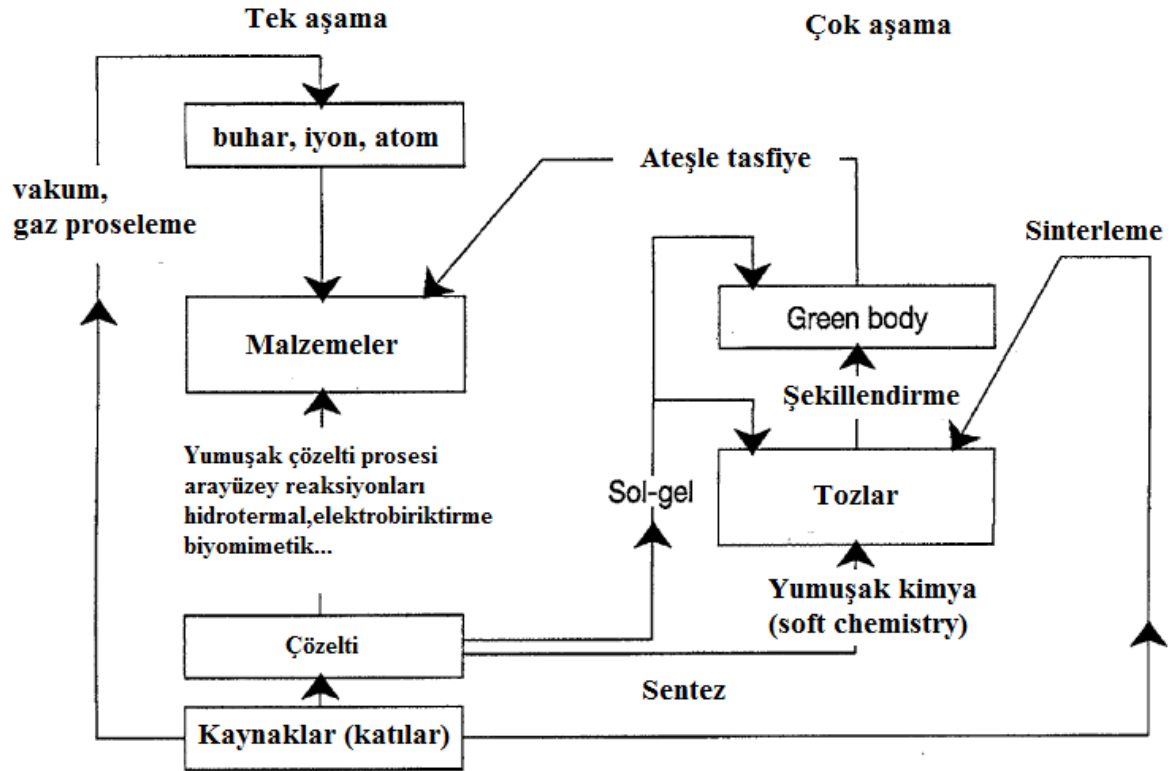
morfolojilerinin ve boyutlarının kesin olarak kontrolünü gerekli kılar; bunun nedeni boyut ve morfolojinin malzemelerin fiziksel özelliklerini doğrudan doğruya etkileyen bir unsur olmasıdır. Biliyoruz ki dünyamız suyun yaşam için önemli bir etmen olduğu mavi bir gezegen. Doğada malzemelerin oluşumunda suyun büyük katkısı vardır ve hidrotermal dolaşım bakteriler, fotokimyasal ve diğer aktiviteler tarafından sürdürülmektedir.

Bu yaklaşım İnorganik malzemelerin biyomoleküllerin yardımıyla sentezlenmesinin anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Örneğin proteinler ve inorganik ligandlar, DNA, aminoasitler v.b. birçok çeşitli biyomalzeme doğadan ilham alınan koşulların uygulanmasıyla imal edilebilir. M.Yoshimura yumuşak çözelti prosesi adındaki (soft solution processing) yeni bir kavramı beyan etmektedir; bu işlem temelinde doğaya ait süreçleri örnek almaktadır. Bu işlem bütün malzeme gruplarının süreçlerini kapsayabilir. İşlemler ortam koşullarının altında, yakınında ya da hemen üzerinde karmaşık ve yüksek ergime dereceli olanlarını da içine alan geniş çapta malzemelerin üretiminde gerçekleştirilebilir. Şekil 4.3 biyoproses ve yapay proseslerin çeşitliliğinin enerjiye göre performansı'nı göstermektedir. Yumuşak prosesleme yapay prosesler ile biyoprosesler arasında 3. sırayı almaktadır.



Şekil 4.3 Biyolojik proseslerde ve yapay proseslerde enerjinin performans ve ürün çeşitliliğine göre karşılaştırılması (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Biyoprosesler ile limitli türde, boyutta, şekilde ve konumda az enerji ile yararlı malzemeler üretilebilir. Yapay prosesler ile neredeyse bütün malzemeler üretilebilir; ancak çok enerji isteyen işlemlerdir. Yumuşak prosesleme ise çevreye duyarlı yöntemlerle yüksek performanslı malzemelerin üretilmesine odaklanılmıştır. Bu özellik şekillenmiş, boyutlanmış, yönlendirilmiş ve birikmiş parçacıkların ve seramiklerin tek adımda yumuşak çözelti yöntemi ile düşük enerji tüketimiyle üretimini içermektedir. Şekil 4.4 ileri düzey malzeme üretiminde tek adımlı ve çok adımlı prosesleri göstermektedir. Hidrotermal sentezleme yumuşak çözelti prosesinde en önemli tekniklerden birini teşkil etmektedir.



Şekil 4.4 İleri düzey malzeme proseslerinde tek aşamaya ile çok aşamanın kıyaslandığı diyagram (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

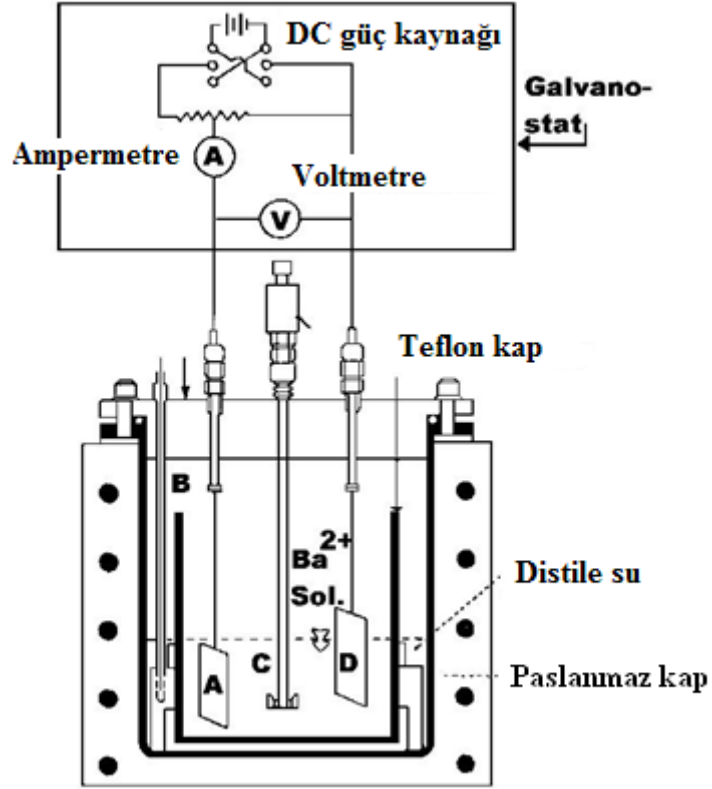
Çözelti prosesinde anahtar parametre çözücüdür. Hidrotermal proseste çözücü birçok rol oynar ve hidrotermal koşullarda malzemelerin proseslerinin mekanizmasının anlaşılması için çözücünün rolü açıkça anlaşılmalıdır. Bağlantılı olarak çözücüü uygun atmosferi sağlayan bunun yanında emici, reaktant bir yapı olarak düşünebiliriz. Hidrotermal reaksiyonlarda her davranış kendine özgü bir rol üstlenmiştir.

Hidrotermal teknoloji doğduğundan beri küçük boyutlu parçacıkların üretiminin mümkün olduğu bilinmekteydi. Bu metodla çeşitli seramik malzemeler günümüze kadar üretilmiştir. Yüksek kristallikte küçük boyutlu seramik parçacıkların üretilmesiyle hidrotermal tekniğin öneminin farkına varılmıştır. Bu hidrotermal tekniğin kalıplama, ateşle tasfiye, ısı işlem ve sıcak presleme gibi tekniklere göre avantajlarını göstermiştir. Çizelge 4.2 çeşitli toz üretim metotlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Hidrotermal teknik yüksek saflıkta, kontrol edilen sitokiyometride, yüksek kalitede, eş eksenli, az hata içeren, yoğun, yüksek kristallikte, kontrol edilen mikro yapıda, yüksek sinterlenebilirlikte çok küçük tozların üretilmesi sürecinde uygunluk arz eder.

Çizelge 4.2 Hidrotermal prosesin diğer toz sentezleme yöntemleriyle kıyaslanması (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

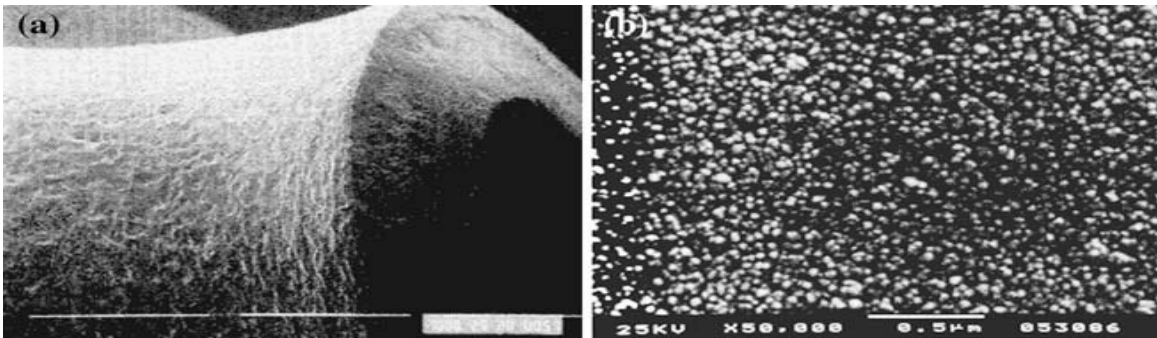
Parametre	Katı hal reaksiyonları	Kopresipitasyonu	Sol-Gel	Polimerize olabilir kompleks	Hidrotermal
Maliyet	Düşükten ortaya	Orta	Yüksek	Yüksek	Orta
Gelişim düzeyi	Ticari	Ticari	R & D	R & D	R & D
Bileşim kontrolü	Zayıf	İyi	Mükemmel	Mükemmel	İyi
Morfoloji kontrolü	Zayıf	Orta	Orta rate	Orta	İyi
Tozun tepkinliği	Zayıf	İyi	İyi	İyi	İyi
Saflık (%)	<99.5	>99.5	>99.9	>99.9	>99.5
Kalsinasyon basamağı	Çok	Var	Var	Var	Yok
Öğütme basamağı	Çok	Var	Var	Var	Yok

Bütün seramiklerin arasında PZT (lead zirconate titanate) seramiklerinin hidrotermal teknikle üretimi üzerine kapsamlı olarak çalışılmıştır. 1980'lerin başlarında bu seramik üretimi adına birkaç bin araştırmanın gerçekleştirildiği bilinmektedir. Bu sistemleri termodinamik hesaplamaları ve kinetikleri üzerine kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır. Bu seramiklerin üretiminde en göze çarpan işlemler 1980'li ve 90'lı yıllarda çok enerji kavramının (multi energy) ortaya çıkmasıyla başlamıştır. Bu hususta elektrokimyasal hidrotermal proses ileri düzey malzeme üretiminde önemli gelişmelerden biri olmuştur. Bu hidrotermal elektrokimyasal hücrenin temel tasarımı aşağıdaki Şekil 4.5`da gösterilmektedir. Bu yapıya benzer cihazlar kullanılarak oluşumlarında kesin kontrol sağlanan ileri düzey seramikler üretilmiştir.



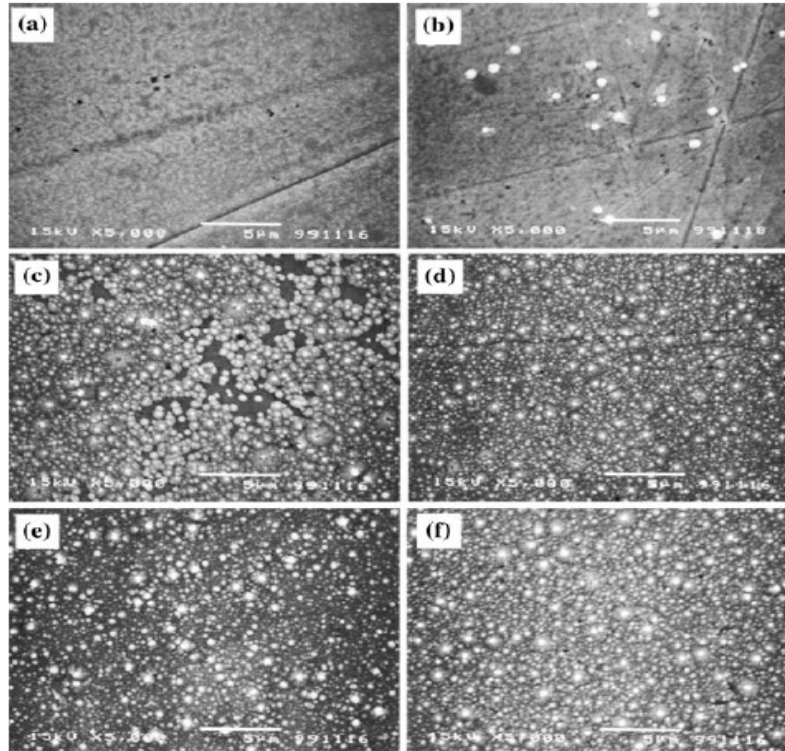
Şekil 4.5 Hidrotermal elektrokimyasal metodun şematik örneği (A) katot (Pt palaka); (B) thermocouple; (C) karıştırıcı; (D) anot (Ti plaka) (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Şekil 4.6'de elektrokimyasal hidrotermal metotla üretilmiş malzemeleri göstermektedir. Bu malzemelere uygulanan eğme gerilmelerine rağmen yüzeylerinden pul pul malzeme dökülmesi gerçekleşmemiştir.



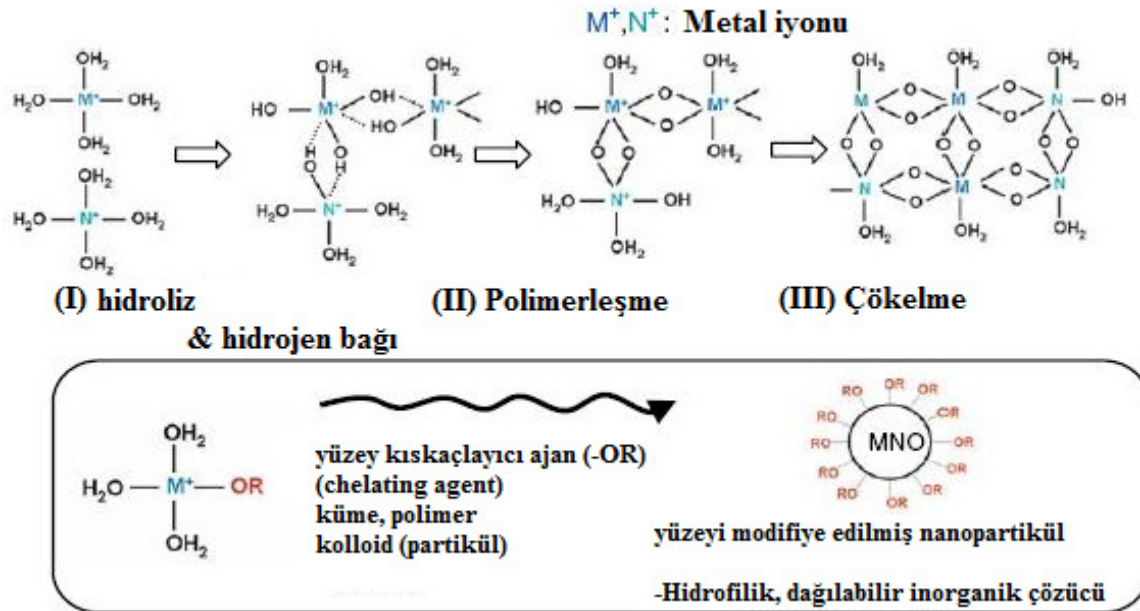
Şekil 4.6 Hidrotermal elektrokimyasal metod kullanılarak üretilen elektronik seramikler **a)** Ti substrat üzerine BaTiO₃ film T = 200°C'de 0.5 N Ba(OH)₂ çözeltisi 15 mA/cm² 30 dakika boyunca süren işlem, **b)** BaTiO₃ film Ti biriktirilmiş polimer substrat 150°C'de 3 N Ba(OH)₂ çözeltisi 1 saat boyunca süren işlem (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Bunu yanında yumuşak hidrotermal proses metodu ile elektronik seramikler, çeşitli karıştırılmış oksitler, titanatlar, tantalatlar, tungstatlar, vanadatlar ve bunların kompozitleri ince filmler olarak birçok substratın üzerinde kristalleştirilmiştir. 1980’li yıllarda yapılan bu çalışmalar çok enerji kavramı kullanılarak yumuşak hidrotermal koşullarda bu malzemelerin üretilebilirliği için delil oluşturmuştur. Yapılan bu çalışmaların akabinde mikrodalga, sonar ve mekanokimyasal gibi harici enerjilerin kullanımıyla takip edilmiş ve bu sayede hidrotermal teknikte diğer geleneksel yöntemlere nazaran hızlı kristalleşme ve geniş bir çeşitlilikte nanomalzeme üretimi gibi avantajlar ortaya çıkmıştır. Mikrodalga hidrotermal yöntemi ile Ni, Zn, Co, Mn, ferrit ve baryum titanat ince parçacıkların üretimi gerçekleştirilmiştir. Yüzyılın sonlarına doğru mikrodalga-hidrotermal sentezleme yöntemi yalnızca malzemelerin hızlı sentezlenmesinin bir aracı olmamış aynı zamanda prosesin kapsamlı bir şekilde anlaşılmasıyla ürünlerin istenen boyutta ve şekilde elde edilebilmesini sağlamıştır. Şekil 4.7 mikrodalga hidrotermal yöntemi ile düşük sıcaklıkta üretilen oksit filmlerin taramalı elektron mikroskobu resimlerini göstermektedir.



Şekil 4.7 Mikrodalga-hidrotermal yöntemle 100°C’de üretilen BaTiO₃ filmlerinin SEM fotoğrafları **a)** Ti-metal; **b)** 5 dakika; **c)** 10 dakika; **e)** 30 dakika; **f)** 60 dakika (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Küçük parçacıklı ileri düzey malzemelerin sentezlenmesindeki önemli bir adım sürfaktantların ve kelatların (chelate) arzu edilen fazların çekirdeklenmesinin kontrol edilmesi için kullanılmasıdır; böylece faz homojenizasyonu, boyut, şekil ve dağılım küçük parçacıkların kristalizasyonu sırasında sağlanabilir. Bu durum farklı sistemler için kapaklama ajanları (capping agents) , sürfaktantlar ve polimerleşmiş karmaşık kimyasallarla yüzey etkileşimi gibi süreçleri içinde barındıran öncü malzeme hazırlanışı çalışmalarının başlangıcı olmuştur. Parçacıkların yüzeyleri uygulamaya bağlı olarak hidrofilik ya da hidrofobik olarak değiştirilebilmiştir. Günümüzde bu yaklaşım yüksek oranda dağılımlı ve yönlendirilmiş parçacıkların hazırlanmasında nanoteknoloji için anahtar rol oynamaktadır. Şekil 4.8 yeni öncü malzeme hazırlanışındaki kimyasal yaklaşımı göstermektedir. Bu tür bir yaklaşım geniş oranda kontrol edilebilen ve kendi kendine oluşan parçacıklardan oluşmuş karmaşık ve çok bileşenli malzemelerin sentezlenmesine öncülük etmektedir. Bu uygulamaların kullanılmasıyla kurşun zirkonyum titanat (PZT) seramik ailesi, ferritler, fosfatlar, sülfidler, oksitler hidroksiapatitler ve uygulamaya bağlı olarak whisker, çubuk, iğne, tabak, küre v.b. istenen morfolojilerde küçük partiküller halinde teknolojik uygulamalar için sentezlenmiştir.



Şekil 4.8 Küçük boyutlu partikül hazırlanışında kullanılan kısıtlayıcılar ve modifiye ediciler (Yoshimura ve Byrappa, 2008).

Öncü malzemelere dayalı hidrotermal sentezleme son yıllarda çok büyük gelişim göstermiştir. Bu durum işlem gören malzemelerin sıcaklık ve basınç durumlarının düşmesine neden olarak sistemi yumuşak çözelti prosesine doğru yönlendirmektedir. Bu süreç sadece hidrotermal sentezlemeyi değil, biyomimitiği de içeren bütün ıslak kimyasal ve çözelti yaklaşımlarını içine alır. Yukarıda belirtilen bazı prosesler ortam koşullarında başarıya ulaşmıştır; bu nedenle yumuşak çözelti prosesi ve yumuşak kimya yöntemleri malzeme sentezlenmesinin geleceğini oluşturmaktadır.

4.6 Nanoteknolojik Uygulamalar için Hidrotermal Teknoloji

Nanomalzemelerin benzersiz fiziksel, kimyasal, elektriksel, mekanik ve özgül yüzey alanı özellikleri bilinmektedir. Son 10 yılda metaller, metal oksitler, seramikler, silikatlar, polimer tabanlı nanopartiküllerin üretimiyle geniş bir çeşitlilikte nanomalzemeler ve cihazlar üretilmiştir. Nanoboyutlarda malzemelerin sahip olduğu en önemli özelliklerden bir tanesi farklı fiziksel özelliklerdir. Nanoparçacıklar makro boyutlarda gözlenmeyen eşsiz optik ve elektronik özellikler göstermektedir. Kayda değer bir oranda yüzeyde bulunan atomların artışı sadece optik özellikleri değil malzemenin birçok karakteristik özelliklerini (elektron, enerji düzeylerinin yapısı, elektron ilgisi, iletkenlik, faz dönüşüm sıcaklığı, manyetik özellikler, ergime derecesi v.b.) nanopartiküllerin boyut ve şekillerine bağlı olarak etkiler. Nanomalzeme biliminde en önemli etmen boyut ve şekil kontrolüdür; bu durum proses yöntemleriyle doğrudan ilişkilidir. Nanomalzemeler katıdan katıya ya da sıvıdan katıya ya da gazdan katıya dönüşümleri içeren geniş bir çeşitlilikteki proseslerle elde edilebilir. Yukarıda belirtilen durumlar nedeniyle hidrotermal teknoloji son yıllarda değerli bir nanomalzeme fabrikasyon aracına dönüşmüştür. Uygun kısaltma ajanlarının (capping agents) seçilmesiyle nanopartiküllerin yüzey özellikleri kayda değer bir şekilde hidrofilik yada hidrofobik olarak değiştirilebilir. Çözelti içinde nanopartiküllerin dağılımı kendiliğinden meydana gelen (self assembly) yapıların elde edilmesiyle gerçekleşir. Hidrotermal çözeltilerde nanoparçacıkların büyüme, kristalleşme, çekirdeklenme ve kendiliğinden oluşma mekanizmaları karmaşıktır ve tam olarak anlaşılmamıştır.

Hidrotermal sentezlemede nanopartiküllerin sentezinde en çok kullanılan reaktörler: genel amaçlı otoklavlar, morey otoklavları, batch tipi reaktörler, tottle-roy tipi reaktörler v.b. Bu reaktörler birkaç bardan kilobarlar seviyesine kadar basınç erimine ulaşmaktadır. Küçük boyutlu parçacık hazırlanışında çeşitli malzemelerin hızlı kristalizasyonu konusunda mikrodalga, elektrokimyasal ya da mekanokimyasal gibi harici enerjilerin kullanımı geleneksel hidrotermal tekniğe oranla büyük avantajlar sağlamıştır.

Karbon nanotüplerin 1991 yılında S. İjima tarafından keşfedilmesinin ardından melzeme bilimi ve nanoteknoloji araştırmaları konusunda yeni bir devir başlamış oldu. CNT'ler eşsiz mekanik ve elektriksel özellikler göstermektedir. Mikroelektronik ve makroelektronik cihazlar için yapı malzemesi olarak potansitel teşkil etmektedirler. Bu uygulamaların büyük bir bölümü alan etki transistörleri (field effect transistors) elektron alan yayınımcıları (electron field emitter) olarak kullanımları amacıyla CNT'lerin diziler halinde bulunmasına gerek duyar. İlgi çekici elektriksel ve fotonik özelliklerin sıra dışı moleküler simetrileriyle birleşmesi tek moleküler transistörler, taramalı sonda mikroskobu uçları, gaz ve elektrokimyasal enerji depolama, katalizörler, protein/DNA destekleri, moleküler filtrasyon zarları ve yapay kasları da içine alan birçok potansiyel uygulama için karbon nanotüpleri çekici kılmaktadır. Suda dağılılabilen karbon nanotüpler DNA'ların hücrelere enjekte edilmesi amacıyla nano iğneler olarak kullanılabilir.

İki çeşit karbon nanotüp vardır: tek duvarlı (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT). MWCNT'ler güçlü bağ özellikleri gösterdiklerinden biyoyumlu kompozitlerin üretiminde idealdir. CNT'ler üstün yüzey enerjilerine sahiptirler, nanometre mertebesinde nöral protezler için yeni nesil biyomalzemeler olarak kullanılabilirler. Çapları snirlerin boyutlarına uygun olan CNT'lerle araştırmacılar bazı grişimlerde bulunmuşlardır. Embriyonik beyin hücrelerini MWCNT'ler üzerinde büyütme yöntemini geliştirmişlerdir.

Nanoyapıların üretiminde uygulanan en ünlü yöntem katalizör metallerin kullanıldığı CVD yöntemidir. Ancak hidrokarbonların pirolizi de kullanılmaktadır. Hidrotermal koşullar yapı ve morfolojilerinin kontrol edildiği kristalize karbon nanoyapıların fabrikasyonuna öncülük edebilir. Hidrotermal sentezleme çözelti proses yöntemlerinden biridir. Buharların, moleküllerin, atomların ve iyonların bulunduğu seyreltik yüksek enerjili gaz ortamları içeren proseslerden daha kolaydır. Gazlı sistemler açık sistemler olduklarından gazların ve sıcaklığın bir bölümü israf edilmektedir. Ayrıca gazların geri dönüşümü kendi kendilerine yoğuşmadıklarından zordur. Hidrotermal yöntemler ise kapalı sistemler olduklarından çözeltilerin geri dönüşümü kolaydır. Karbon nanotüplerin ve nanoyapıların süperkritik hidrotermal koşullarda üretimi için araştırmalar yapılmaktadır. Herhangibir sıvı, gaz ve katı karbon hammaddenin süperkritik hidrotermal koşullarda kullanılabileceği Yoshimura ve grubu tarafından öne sürülmektedir. Karbon nanotüpleri de içine alan geniş bir çeşitlilikte karbon nanoyapıların elde edilmesi sağlanmıştır. Bu grup tafından kullanılan deneysel koşullar T: 550°C ve P: 100 Mpa'a kadar olan basınçlardır. Ayrıca CNT'lerin süperkritik hidrotermal koşullardaki davranışları yaygın bir şekilde aynı grup tarafından incelenmiştir.

Sonuçlar gösteriyor ki SWCNT'ler MWCNT'lere ve polihedral nanopartiküllere dönüşmektedir. Bu durum hidrotermal koşullarda SWCNT'lerin ve fullerenlerin kararlı olmadığına işaret etmektedir. Suyun ya da nemin varlığında 500 ve 700°C'lerde SWCNT'lerin bozunumu gerçekleşebilmektedir. Halbu ki MWCNT'ler yıkıcı korozif koşullarda kararlıdır. Bundan ötürü mekanik parçalar, termal dayanıklılık, mikrodalga kalkanları ve elektriksel iletkenlik için kullanılan kompozitlerin fabrikasyonunda MWCNT'ler SWCNT'lerden daha uygundur.

5. ELEKTROKİNETİK BİRİKTİRME

Elektrokinetik kaplama tekniği ileri düzey seramik malzemelerin ve kaplamaların üretiminde yakın geçmişte, hem akademide hem de sanayide sadece farklı malzemeler ve onların bileşimleriyle kullanımındaki çok yönlülüğe sahip olmasıyla değil; ayrıca maliyet etkinliğine sahip olmasıyla artan oranda ilgi çekmiştir. Elektrokinetik biriktirme 1808 yılında rus bilim adamı Ruess'in bir elektrik alanın tetiklemeyle su içindeki kil partiküllerinin hareketini gözlemesinden beri bilinmektedir; ancak bu tekniğin uygulamalı kullanımı 1933 yılında torya (thoria) partiküllerinin platinyum katod üzerine bir elektron tüpü için yayını yapıcı olarak kullanılması amacıyla biriktirilmesi sayesinde patentinin alınmasıyla gerçekleşmiştir (Besra ve Liu, 2007).

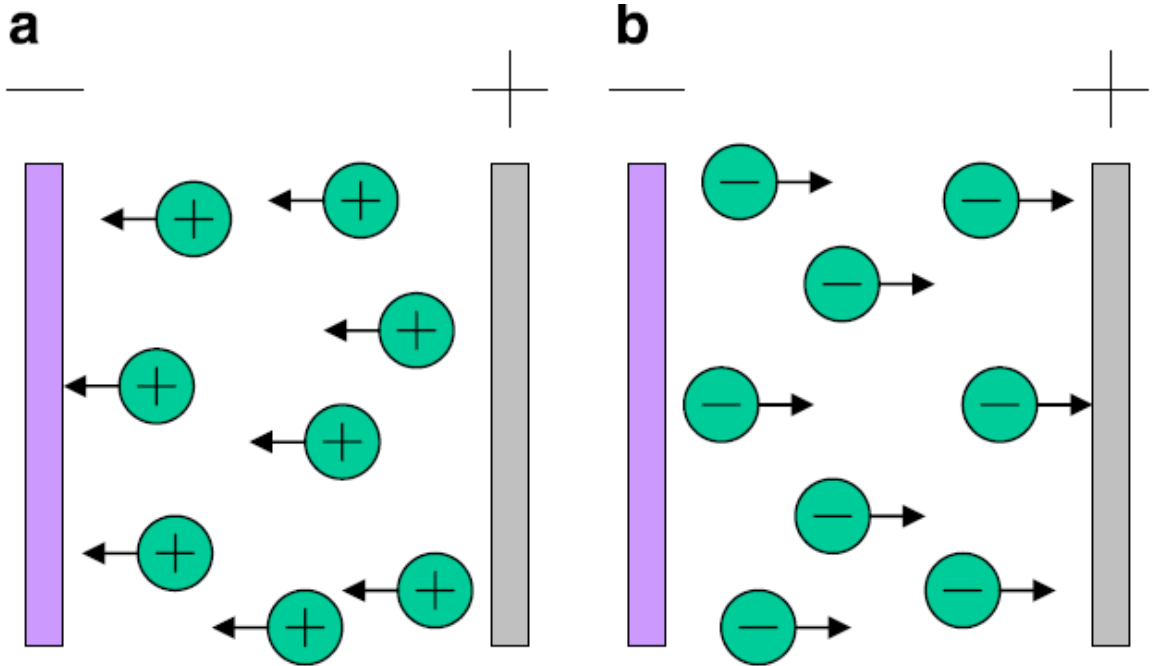
5.1 Elektrokinetik Biriktirmenin Tanımı

Elektrokinetik kaplama seramik üretiminde kullanılan ve kısa oluşum süresine sahip, basit cihazlar gerektiren, substratın şeklinde sadece küçük kısıtlamalara ihtiyaç duyan, bağlayıcıların ortadan kaldırılmasına gerek duyulmadığı kolloidal yöntemlerden biridir. Diğer şekillendirme teknikleriyle kıyaslandığında, EKB yöntemi çok yönlü olduğundan arzu edilen uygulama için kolaylıkla düzenlenebilir. Örnek olarak: biriktirme düz, silindirik ve herhangi bir şekildeki substrat üzerinde elektrod tasarımında ve yerleşiminde küçük değişimlerin yapılmasıyla gerçekleştirilebilir. Özellikle, ıslak bir işlem olmasına rağmen, EKB birikme süresinde ve uygulanan potansiyel farkta basit ayarlamaların yapılmasıyla biriken filmin kalınlık ve morfolojisinin kolaylıkla kontrol edilmesini mümkün kılar. EKB'de sıvı bir ortam içinde dağılmış ve asılı kalmış yüklenmiş toz partikülleri karşıt elektriksel yükteki iletken bir substrat üzerine doğru akımın kaynağından sağlanan elektriksel alanının varlığında çekilir ve birikir. "electrodeposition" terimi genel olarak hem EKB yöntemi hem de "electroplating" için kullanılır. Çizelge 5.1, bu iki işlem arasındaki farkları ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.1 Elektrodeposition karakterizasyon teknikleri (Besra ve Liu, 2007).

Özellikler	elektroplating	elektrokinetik biriktirme
Hareket eden türler	iyonlar	katı partiküller
Birikmede yük iletimi	iyon indirgemesi	yok
Sıvı ortamdaki iletkenlik	yüksek	az
Tercih edilen sıvı	su	organik

Elektrokinetik biriktirme(EKB) ile elektrolitik biriktirme(ELD) arasındaki temel fark EKB tekniği bir solvent içindeki partiküllerin süspansiyonudur; diğeri ise tuz çözeltilerinden meydana gelmektedir. Hangi elektroda birikmenin gerçekleştiğine bağlı olarak iki çeşit EKB tekniği vardır. Partiküller artı yüklendiklerinde birikme katot üzerinde oluşur ve bu sistem katodik elektrokinetik biriktirme yöntemi adını alır. Eksi yüklü partiküller anot üzerine biriktiğinde işlem anodik elektrokinetik biriktirme adını alır. Partiküllerin yüzeylelerinin uygun bir şekilde yüklenmesinin değiştirilmesiyle her iki yönteminde uygulanması mümkündür. Şekil 5.2 EKB tekniğinin şematik örneğini göstermektedir.

**Şekil 5.1** EKB'nin şematik örnekleri a) Anodik EKB b) Katodik EKB (Besra ve Liu, 2007).

EKB'nin geleneksel uygulamalar için kullanımının yanında kompozitlerin ve medikal implantlar için biyoaktif kaplamaların üretimi için olduğu kadar aşınma dayanımlı ve anti oksidan seramik kaplamaların, ileri düzey mikroelektronik cihazlar için fonksiyonel filmlerin ve katı oksit yakıt hücrelerinin üretimi amacıyla kullanılabilir. Nano boyutlarda ileri düzey fonksiyonel malzemelerin üretimi için de bu yönteme ilgi uyanmaktadır. Elektrokinetik biriktirme karmaşık bileşimler ve seramik laminelerin biriktirilmesinde önemli avantajlar sergilemektedir. EKB'deki sitokiyometrisinin derecesi kullanılan tozun sitokiyometrisinin derecesiyle kontrol edilir. EPD'nin oluşumundaki ana itici güç partiküllerin yüzeylerinin yüklenmesi ve uygulanan elektrik alanın etkisiyle partiküllerin solvent içindeki hareketliliğidir. EPD tekniği kalın silika filmlerin, nanoboyutlu zeolit zartların, biyomedikal uygulamalar için metal substratlar üzerine hydroxyapatite kaplamaların, ışık saçan malzemelerin, yüksek sıcaklık süperiletken filmlerin, gaz yayılımı yapan elektrot ve sensörlerin, çok tabakalı kompozitlerin, fiber örgülerin üzerine seramik partiküllerin sızdırılması yöntemi ile üretilen cam ve seramik matris kompozitlerin, oksit nano çubukların, karbon nanotüp filmlerin, süperiletkenlerin, piezoelektrik malzemelerin üretiminde başarıyla kullanılmaktadır. EPD tekniğinin diğer koloidal süreçlere (çamur kaplama: slurry coating v.b) göre tek dezavantajı sıvı ortam olarak suyun kullanılmasının bir voltaj uygulandığında elektrotlarda oksijen ve hidrojen gazlarının oluşmasının meydana gelerek kaplamanın kalitesini düşürmesi nedeniyle mümkün olmamasıdır.

5.2 Elektrokinetik Biriktirmeyi Etkileyen Unsurlar

EPD mekanizması uygulanan bir elektrik alanın etkisiyle süspansiyon içindeki yüklenmiş partiküllerin elektrot üzerine birikmesidir. İki grup parametre işlemin niteliğini belirler; (i) süspansiyona bağlı parametreler ve (ii) elektrotların elektriksel doğası gibi fiziksel parametreleri içeren, elektriksel koşullara (voltaj, yoğunluk ilişkisi, birikme süresi v.b.) bağlı işlem parametreleri.

5.2.1 Süspansiyona Bağlı Parametreler

Süspansiyon özelliklerinde asıltı halindeki parçacıkların fizikokimyasal doğası ve sıvı ortam, tozun yüzey özellikleri ve katkıların konsantrasyonunun ve türünün etkisi; özellikle dispersantlar gibi birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır.

5.2.1.1 Partikül Boyutu

Elektrokinetik biriktirme için uygun olan parçacık boyutu için genel bir kural bulunmasa da

birçok seramik ve kil sistemlerde iyi biriktirmelerin sağlanması için 1–20 µm aralığında parçacık boyutlarının uygun olduğu edilmiştir; ancak bu durum bu belirtilen boyutların dışında parçacık boyutlarında biriktirmenin uygun olmaması anlamına gelmemektedir. Homojen bir biriktirmenin gerçekleşmesi için parçacıkların dağılımı ve kararlı olmaları çok önemlidir. Büyük boyutlu parçacıklar yerçekimi nedeniyle çökme eğilimi gösterirler. İdeal olarak parçacıkların elektroforez nedeniyle gerçekleşen hareketliliği yerçekiminin yol açtığı hareketlilikten daha büyük olmalıdır. Çökelmekte olan parçacıklardan muntazam bir biriktirmenin gerçekleşmesi zordur. Çökelmekte olan bir süspansiyonla gerçekleşen EPD işleminde sürekli değişim gerçekleşir; ek olarak EPD işleminin daha büyük boyutlu partiküllerle gerçekleşmesi için çok kuvvetli yüzey yüklenmesi sağlanmalıdır ya da elektriksel çift tabaka (electrical double layer) bölgesinin boyutu artmalıdır. Parçacık boyutunun kurutma esnasında birikimdeki çatlamanın kontrolüne etkisi büyüktür. Küçük parçacıklardan meydana gelmiş birikimlerin çatlama eğilimi daha azdır.

5.2.1.2 Sıvının Elektriksel Yalıtkanlık (Dielektrik) Sabitesi

Çok düşük dielektrik sabitine sahip sıvılarda yetersiz çözülmenin gerçekleşmesiyle birikme gerçekleşmez; çok yüksek dielektrik sabitine sahip sıvılarda ise sıvıdaki yüksek iyonik yoğunlaşma çift tabaka bölgesinin boyutunu küçülttürek sonuçta elektrokinetik hareketliliğin azalmasına yol açar; böylece sıvının iyonik yoğunluğu düşük kalmalıdır; bu durum düşük dielektrik sabitine sahip sıvılarda öne çıkan bir durumdur. Çizelge 5.2 bazı solventlerin göreceli dielektrik sabitleri ve ağdalılıkları gibi fiziksel özelliklerini göstermektedir.

Çizelge 5.2 Solventlerin fiziksel özellikleri (Besra ve Liu, 2007).

Solventler	Ağdalılık (cP) = 10^{-3} N.s.m ⁻²	Görelî Dielektrik Sabiti
Methanol	0.557	32.63
Ethanol	1,0885	24.55
n-Propanol	1.9365	20.33
Iso-propanol	2,0439	19.92
n-Butanol	2.5875	17.51
Ethylene glycol	16.265	37,7
Acetone	0,3087	20,7
Acetylacetone	1.09	25,7

5.2.1.3 Süspansiyonun İletkenliği

Dikkatli araştırmalar neticesinde EPD deneylerinde süspansiyonun iletkenliğinin anahtar bir unsur olduğu ve göz önünde bulundurulması gerektiği öne sürülmüştür. Eğer süspansiyon çok iletkense parçacık hareketi yavaşlar; çok dirençli ise parçacıklar elektronik olarak yüklenir ve kararlılık kaybedilir. Süspansiyonun iletkenliğinin sıcaklık ve dispersant (polielektrolit) yoğunluğu ile arttığı gözlenmiştir; fakat bütün iletkenlik değerleri EPD için yararlı değildir.

5.2.1.4 Süspansiyonun Ağdalılığı (vizkozite)

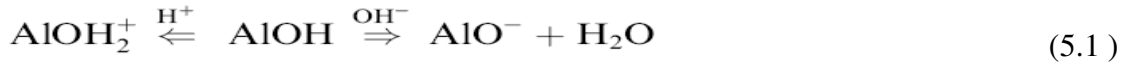
EPD yönteminde süspansiyondaki dağılım durumunu geliştirmek için ağdalılık kullanılamaz; fakat EPD için arzu edilen ağdalılığın düşük olduğu durumdur.

5.2.1.5 Zeta Potansiyeli

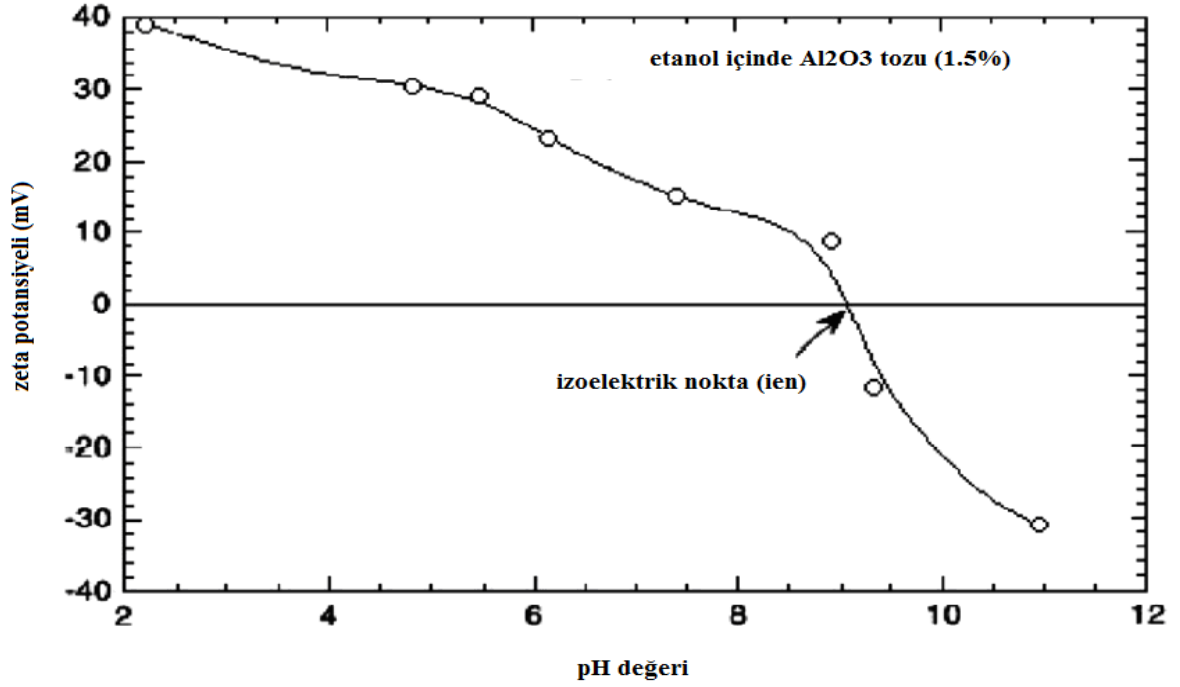
EPD işleminde parçacıkların zeta potansiyeli önemli bir faktördür. Asılı haldeki bir parçacıkta yüksek ve tekbiçimli yüzey yüklenmesinin gerçekleşmesi mecburidir. Zeta potansiyelinin oynadığı rol: (i) parçacıkların arasındaki itici etkileşimi belirleyerek süspansiyonu istikrarlı bir hale getirmek, (ii) EKB sırasında parçacığın yönelimini ve hareket hızını belirlemek, (iii) birikmenin yoğunluğunu tayin etmektir. Bir sistemin kararlılığı süspansiyon içindeki parçacıkların etkileşimine bağlıdır; bu etkileşime elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri etki eder. Dağılmış bir sistemdeki pıhtılaşma ihtimali bu kuvvetler sonucunda meydana gelen etkileşim tarafından belirlenir. Partiküllerin yüksek oranda

yüklenmesi ile gerçekleşen yüksek elektrostatik itiş parçacıkların topaklaşmasını engellemek için gereklidir. Ayrıca birikmenin gerçekleşmesi esnasında parçacıklar birbirleriyle artan çekim kuvvetleri ile yakınlaşırlar. Eğer parçacıkların yüzey yüklenmesi düşük ise parçacıklar arasındaki görelî mesafe büyük olsa bile pıhtılaşırlar; bu durum poroz, süngersi bir yapı oluşumuna neden olur. Bu duruma karşıt olarak, eğer parçacıklar birikme esnasında yüksek yüzey yüklenmesine sahiplerse birbirlerini iterler; bu durum parçacıkların paketleme yoğunluğunun artmasına neden olur (Krueger, vd., 2004). Bu nedenle katı yüklenmesinin katkı malzemelerinin ve solventlerin konsantrasyonunun mümkün olan en yüksek birikim yoğunluğuna ulaşılması için kontrol etmek çok önemlidir. Zeta potansiyeli asitler, bazlar, özellikle emilen iyonlar ya da polielektrolitler gibi birçok yüzey yüklenmesi sağlayıcı etkenler ile ayarlanabilir. Bu suretle birçok yüklenmenin büyüklüğüne ve kutupluluğuna etki eden katkı maddesi vardır. Bu katkılar farklı mekanizmalarla etki ederler. Yükleyici etkenin seçiminde ana ölçütler tercih edilen kutupluluk ve parçacıkların birikim süresidir.

Chen vd., (1999) etanol içindeki alümina süspansiyonunun pH'ının 2.2 olduğunda zeta potansiyelinin maksimum değerine ulaştığını, kararlılık ve birikme hızının da maksimum değerde bulunduğunu rapor etmişti (Şekil 5.2); ancak yaklaşık 11 gibi yüksek pH değerlerinde süspansiyonun daha az kararlı olduğunu bildirmiştir. Bu durumun nedeni alümina yüzeyinde gerçekleşen yüklenme mekanizmasıdır.



pH değerinin 11 olduğu gibi bazı koşullarda AlOH molekülü AlO⁻ oluşturma eğilimindedir. Suyun varlığında yukarıdaki tepkime AlO⁻ oluşturmak yerine AlOH₂⁺ oluşumuna yönelir. Böylece zeta potansiyeli pH 2,2 değerinde pH 11 değerinden yüksektir.



Şekil 5.2 Al₂O₃ tozunun etanol içindeki zeta potansiyeli (Besra ve Liu, 2007).

Birikme hızı doğrudan zeta potansiyeli ile ilgilidir. Zeta potansiyeli yükleyici katkılarla kontrol edilir. Ayrıca bu durum süspansiyonun iyonik iletkenliğinde de belirleyici bir unsurdur. İyonik iletkenlik süspansiyondaki potansiyel düşüşünü tayin eder; bu da parçacıkların süspansiyon içinde elektroda aktarımının arkasındaki itici güçtür.

5.2.1.6 Süspansiyonun Kararlılığı

Elektroforez koloidal bir çözeltide ya da süspansiyonda elektrik alan etkisinde parçacıkların hareketi hadisesidir. Partiküller elektrik alan uygulandığında sıvıya göre hareket gerçekleştirirler. Boyutları 1µm ya da daha küçük olan koloidal parçacıklar süspansiyon içinde uzun süre kalma eğilimindedirler. Boyutları 1µm'den büyük olan parçacıkların süspansiyon içinde kalması için sürekli çalkalama gerçekleşmesine ihtiyaç vardır. Süspansiyonun kararlılığı tortulaşma hızı ve ayrışma (flokülasyon) kaçınma ya da sürdürme eğilimi ile tanımlanır. Kararlı süspansiyonlarda flokülasyon adını alan seyrek topaklaşmaların oluşmasına eğilim yoktur; kabın tabanında yavaşça tortulaşır, yoğun kuvvetle tutunan birikintiler oluşturur. Flokülasyona uğrayan süspansiyonlar hızlıca tortulaşır, düşük yoğunluklu, zayıfça tutunan birikintiler oluşturur. Eğer süspansiyon aşırı kararlıysa elektrik alan parçacıklar arasında gerçekleşen itici kuvvetlerin üstesinden gelemez ve birikim oluşmaz. Bazı modellere göre EPD için süspansiyonun elektrotların civarında kararsız olması gerekir, Bu bölgesel kararsızlık elektrolizden dolayı iyonların oluşumu ve partiküllerin deşarji ile

gerçekleşebilir; Bu iyonlar elektrot yüzeyine yakın bölgelerde flokülasyona neden olur. Çoğu araştırmacı süspansiyonun birikebilirliğe uygunluğunu ayarlamak için zeta potansiyelini ve elektrokinetik hareketliliği kullanır. Fakat bu şekilde tam bir saptama gerçekleşmez. Örnek olarak alüminyum içeren alkol süspansiyonuna elektrolit katılmasıyla zeta potansiyelinde kayda değer bir değişim gerçekleşmez; ancak birikim sadece elektrolitin varlığında gerçekleşebilir.

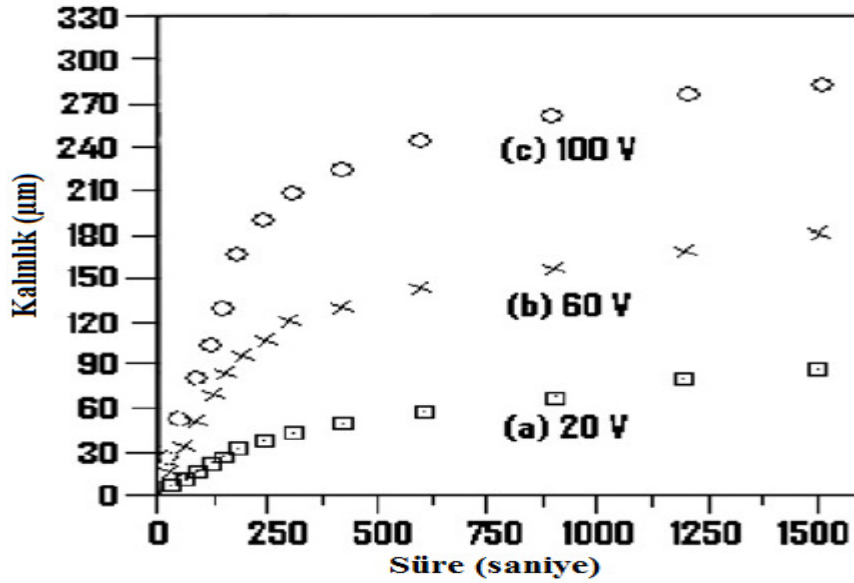
5.2.2 Prosele Bağlı Parametreler

Elektrokinetik biriktirmeyi etkileyen unsurlar içinde süspansiyon parametreleri kadar olmasa da proses parametreleri (voltaj, birikim süresi v.b.) göz önünde bulundurulması gereken unsurlardır.

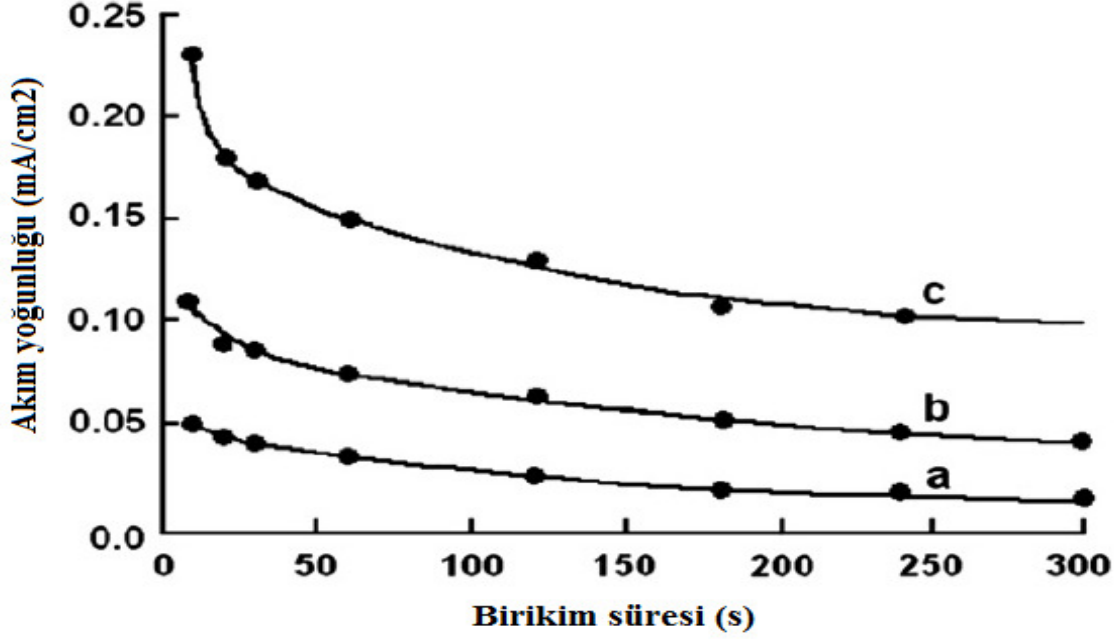
5.2.2.1 Birikme Süresinin Etkisi

Sabit elektrik alan içinde uzatılmış sürelerle birikme işleminin gerçekleşmesiyle birikim hızı azalır. Şekil 5.3 uygulanan farklı potansiyeller neticesinde artan süre ile birlikte ZnO'nun bakır elektroda birikmesinin davranışını göstermektedir. Birikmenin ilk anlarında birikme işlemi doğrusal ilerlemektedir; fakat artan süreyle birlikte birikme hızı azalır.

EPD'de elektrotlar arasında sabit voltaj uygulandığında elektroforezi etkileyen elektrik alan azalır; (Şekil 5.4) bunun nedeni elektrot yüzeyinde seramik partiküllerden yalıtkan bir tabaka oluşmasıdır; EPD'nin ilk anlarında biriken kütle ile süre arasında doğrusal bir ilişki vardır.



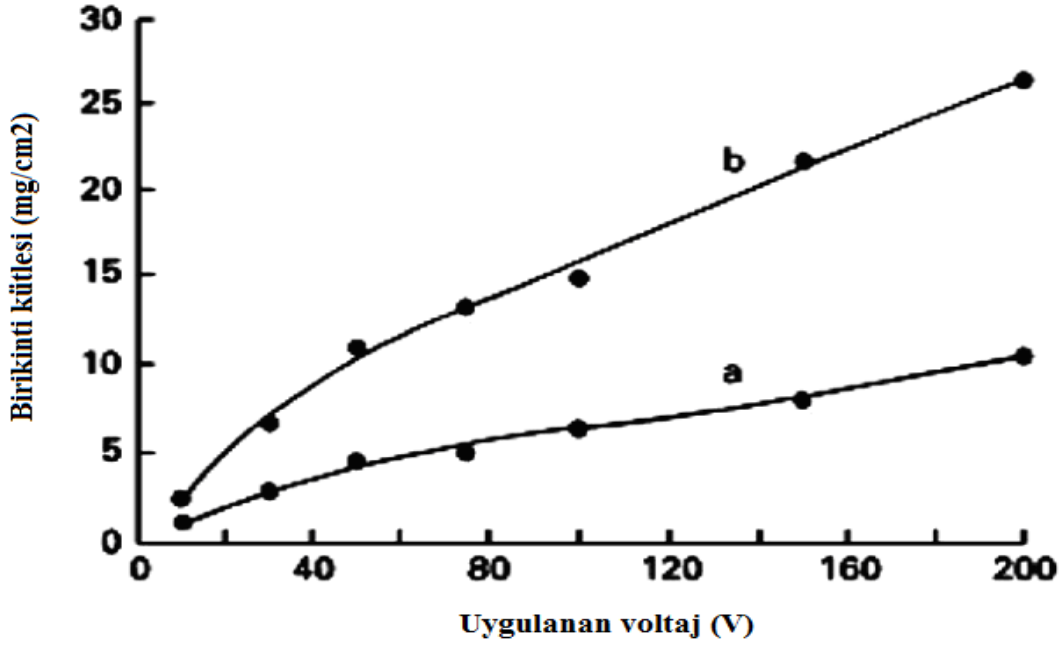
Şekil 5.3 Farklı potansiyellerde ZnO kaplamanın bakır elektrotta birikim kalınlığı ve birikim süresi arasındaki ilişki (Besra ve Liu, 2007).



Şekil 5.4 farklı voltajlarda: a) 50 V; b) 100 V; c) 200 V hidroksiapatitin birikiminde akım yoğunluğu ile birikim süresi arasındaki ilişki (Besra ve Liu, 2007).

5.2.2.2 Uygulanan Potansiyel Fark

Uygulanan potansiyelle normalde birikme miktarı artar. Şekil 5.5 Ti6Al4V substrat üzerine isopropyl süspansiyonunda biriken hidroksiapatite ağırlığını göstermektedir. Tozların kolaylıkla birikmesine rağmen, eğer yüksek voltaj kullanılırsa birikimin kalitesi düşer. Orta düzey elektrik alanlar uygulandığında (25–100 V/cm) daha eş dağılımlı filmlerin biriktiği gözlenmiştir; ancak film kalitesi göreceli yüksek elektrik alanlar (>100 V/cm) uygulandığında bozulmaktadır. Çünkü pariküllerden oluşan filmlerin elektrod üzerinde oluşması kinetik bir vakadır. Partiküllerin yığılma hızları kaplama üzerindeki paketlenme davranışlarını etkilemektedir. Yüksek bir voltaj süspansiyonda burğaça neden olur; kaplama da birikme esnasında bile kendisini çevreleyen ortamdaki akıntıdan zarar görür. Buna ek olarak parçacıklar o kadar hızlı hareket eder ki en sıkı paket yapıyı oluşturmak için en iyi pozisyonlarda bulunacak zaman bulamazlar.



Şekil 5.5 Ti6Al4V substrat üzerinde hydroxyapatite birikiminin kütlesinin farklı birikim zamanlarında a) 30 s b) 120 s uygulanan voltaja göre değişimi (Besra ve Liu, 2007).

5.2.2.3 Süspansiyondaki Katının Konsantrasyonu

Katının süspansiyondaki hacim yüzdesi özellikle çok bileşenli EKB işlemi için önemli bir rol oynar. Bazı durumlarda parçacıkların yüzeylerinin yüklenmiş olmasına rağmen süspansiyon içindeki katının hacim oranına bağlı olarak farklı hızlarda birikim gerçekleşir. Eğer katıların hacim oranları yüksekse tozlar eşit hızlarla birikir. Hacim oranlarının düşük olduğu durumda ise kendilerine özgü elektrokinetik hareketlilikleriyle doğru orantılı olarak birikirler.

5.2.2.4 Elektrodun İletkenliği

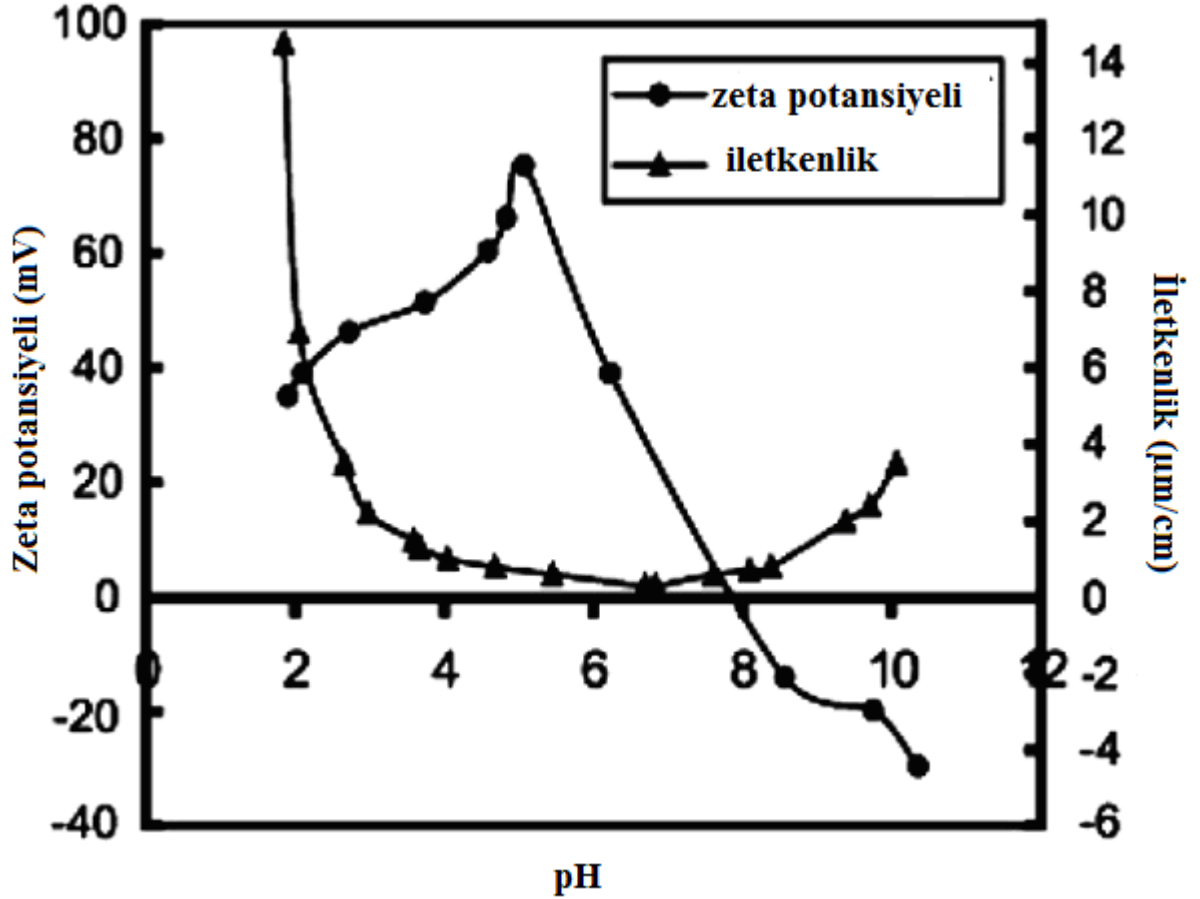
Substrat elektrodun iletkenliğinin tek biçimliliği ve iletkenliği EPD ile biriken film açısından kritik bir unsurdur. Düşük elektriksel iletkenlikteki bir substrat tekbiçimli olmayan bir film oluşumu ve düşük hızlarda birikime neden olur.

Elektrokinetik kaplama ve birikimin kalitesi birçok parametreye bağlıdır. Bu parametreler kendi aralarında da ilişki içindedirler. Belirtilmelidir ki EKB işlemi ağırlıklı olarak süspansiyon koşullarından etkilenir. Genel olarak iyi dağılımlı kararlı bir süspansiyon kararsız ve topaklaşmaların gerçekleştiği bir süspansiyona oranla daha iyi bir birikimin gerçekleşmesini mümkün kılar.

Zeta potansiyeli süspansiyonun kararlılığına ve hareketliliğine bağlı olan önemli bir unsurdur. Zeta potansiyeli parçacığın sahip olduğu çift tabaka ile bağlantılıdır. Bu nedenle süspansiyon içindeki parçacıkların topaklaşması hakkında bilgi verir. Zeta potansiyeli ne

kadar yüksek olursa süspansiyon içindeki parçacıkların dağılımı o kadar yüksek olur. Bunu yanında EPD esnasında elektrik alan uygulandığında akımın büyük bir bölümünü süspansiyon içindeki iyonlar taşımaktadır; Bunun sonucunda süspansiyonun elektriksel iletkenliği işlemede önemli bir rol oynar. Şekil 5.6'da zeta potansiyeli ve elektriksel iletkenlik kursun zirkonat titanat (PZT) süspansiyonunda pH'nın fonksiyonu olarak gösterilmiştir. pH değeri 7.5 (izoelektrik potit) değerinden 4.5 değerine düştüğünde zeta potansiyeli yükselmektedir. Bu durum elektrostatik itme kuvvetine yol açan H⁺ iyonlarının yüzeylere çekilmesine atfedilmektedir; Ancak süspansiyona daha çok H⁺ iyonlarının katılmasıyla pH 4.5'den 2 değerine düştüğünde büyük miktardaki pozitif iyonların varlığı çift tabakanın kalınlığını küçültür ve böylece partiküller arasındaki itme kuvveti azalır. Bu durum parçacık topaklaşmasını teşvik eder. Birikimin zayıflamasına neden olur. Bazik ortamlarda aynı durum OH⁻ iyonlarının adsorpsiyonuyla gerçekleşir; Ancak zeta potansiyeli bazik bölgede mutlak nicelik olarak asidik bölgedekinden daha küçüktür.

İyonik konsantrasyonun yükselmesi sadece topaklaşma hızını artırmaz ayrıca daha büyük ve düşük hareketliliğe sahip topakların oluşmasına neden olur. Serbest iyonların artması ana akım taşıyıcı mekanizmanın iyonlar tarafından gerçekleştirilmesini sağladığından parçacıkların elektrokinetik hareketliliğini azaltır. Süspansiyonun iletkenliği dielektrik sabitiyle ilişkilidir ve artan dielektrik sabitiyle birlikte artış gösterir.



Şekil 5.6 PZT süspansiyonunda değişen pH'a göre zeta potansiyeli ve iletkenliği gösterir diyagram (Besra ve Liu, 2007).

5.3 Elektrokinetik Biriktirmenin Modellenmesi

Elektrokinetik biriktirme yönteminin kinetiği üzerine, uygulanan elektrik alanının biriken malzemenin ağırlığına etkisini modellenmeye çalışıldığı oldukça az sayıda araştırma bulunmaktadır. Bazı kinetik modeller Hirata (Hirata vd., 1991), Susman (Sussman ve Ward, 1981) ve Zhang (Zhang vd., 1994), tarafından öne sürülmüştür. Hirata'nın modeli elektroliz sırasında biriken kütlenin uygulanan gerilimle doğrudan ilişkili olduğunu açıklayan Faraday'ın elektroliz yasasından geliştirilmiştir. Süre ile birlikte değişen birikimin kütlesi aşağıdaki eşitlikte ifade edilmiştir:

$$w = \frac{2}{3} C_i \epsilon_0 \epsilon_r \zeta \frac{1}{\eta} \frac{E}{L} t \quad (5.2)$$

Elektrotun birim alanına birikmiş yüklü parçacıkların ağırlığını w ; birim hacimdeki

parçacıkların ağırlığını C_i , vakumun geçirgenliğini ϵ_0 , solventin dielektrik sabitini ϵ_r , parçacıkların süspansiyon içindeki zeta potansiyellerini ζ , süspansiyonun viskozitesini η , uygulanan potansiyel farkı E , iki elektrot arasındaki mesafeyi L , birikim süresini t ifade etmektedir. bu parametrelerin sabit olduğu farz edilirse bu model birikim süresi ve birikim ağırlığı ile doğrusal bir ilişki olduğunu öngörür. Bu modelin ana mahzuru süspansiyon içindeki parçacıkların konsantrasyonunun gerçekte parçacıklar birikime uğradıkça azalmasına rağmen sabit kaldığını varsaymasıdır. Gerçekte C_i zamanla azalma gösterir ve birikimin ağırlığının tahmin edilenden daha az olmasına neden olur, akabinde doğrusallık ilişkisi kaybedilir. Doğrusallığın kaybedilmesinin hızı başlangıçta uygulanan potansiyel farka bağlıdır. Bunun nedeni yüksek voltajlar düşük voltajlardan daha hızlı bir biçimde C_i 'nin azalmasına yol açar. Bu eşitlikten, bir süspansiyondaki zeta potansiyeli, dielektrik sabiti, viskozite ve konsantrasyonun elektrokinetik davranışı etkileyen kritik unsurlar olarak görev yaptığı anlaşılmaktadır.

Sussman ve Ward'ın modeli birikim hızının koloidal parçacık yoğunluğuyla ve koloidal parçacıkların hızıyla doğru orantılı olduğunu varsayar. Koloidal süspansiyon içindeki parçacıkların sonsuz olduğu farz edilir ve sabit voltaj koşullarında birim alanda gerçekleşen parçacık birikiminin n ile ifade edildiği bir ilişki elde edilir.

$$n = \left[\left(\frac{R_s v}{2A\sigma} \right)^2 + \frac{R_s v N\mu}{A\sigma d} V_0 t \right]^{1/2} - \frac{R_s v}{2A\sigma} \quad (5.3)$$

R_s sol'un ya da solvent ve parçacıklardan oluşmuş ortamın elektriksel direncini, v parçacık hacmini, N parçacık yoğunluğunu, μ parçacıkların elektrokinetik hareketliliğini, σ birikimin iletkenliğini, A biriken tabakanın alanını, d elektrotlar arasındaki mesafeyi, V_0 başlangıçtaki voltajı ifade eder. Hirata'nın modelinde olduğu gibi parçacık konsantrasyonu bu modelde de sabit bulunmaktadır. (5.3) eşitliği zamanla birim alana biriken parçacıkların sayısının birikim tabakasının iletkenliğine bağlı olduğunu söyler. Zamanla birikim tabakası kalınlaştıkça iletkenliği (σ) azalır. Ayrıca katı parçacık konsantrasyonu da zamanla azalarak elektriksel iletkenliği (R_s) etkiler. (5.3) eşitliği R_s dikkate alınmasa birim alana biriken parçacık sayısına aşırı değer biçer. Bu durum yüksek voltajlarda R_s 'nin daha hızlı azalması ile daha belirgin tezahür eder.

Zhang elektrot üzerine biriken katı parçacıkların (w) süspansiyondaki kayıpla eşit olduğunun ve parçacıkların hızının hesaba katıldığı yeni bir kinetik model öne sürer:

$$w = w_0(1 - e^{-kt}) \quad (5.4)$$

$$k = \frac{A}{V} \frac{\epsilon_r \zeta}{4\pi\eta} (E - \Delta E) \quad (5.5)$$

w_0 süspansiyondaki parçacıkların ağırlığını, A iletkenlik alanını, V süspansiyonun hacmini, η sıvı ortamın viskozitesini, ϵ_r solventin dielektrik sabitini, ζ süspansiyondaki parçacıkların zeta potansiyelini, E uygulanan voltajı, ΔE birikim tabakası boyunca E 'deki düşüşünü ifade eder. Daha önceki iki modele kıyasla sabit hacim kullanımı tahmin edilen değerlerin gerçeğe daha yakın olmasına yol açar.

5.4 EKB için Süspansiyonun Özellikleri

Partiküller/yüzeyler arasındaki kuvvetler süspansiyon davranışını önemli bir ölçüde etkiler. Koloidal kararlılık parçacıklar arası toplam potansiyel enerji tarafından belirlenir. Seramik malzemelerde parçacıklar arası baskın olan kuvvetler: (i) van der Waals çekim kuvvetleri, (ii) çift tabaka (elektrostatik) itici kuvvetler, (iii) sterik (polimerik) kuvvetlerdir. Yüksek kararlılıkta bir süspansiyon elde etmek için ortamda asılı halde bulunan dağılıma uğramış parçacıklar van der Waals çekimlerini engelleyecek kadar yeterlikte itici kuvvet göstermek zorundadır. Bu kuvvetler elektriksel çift tabaka ve etkileşimlerinin irdelenmesiyle daha iyi anlaşılabilir.

5.4.1 Elektriksel Çift Tabaka ve Elektrokinetik Hareketlilik

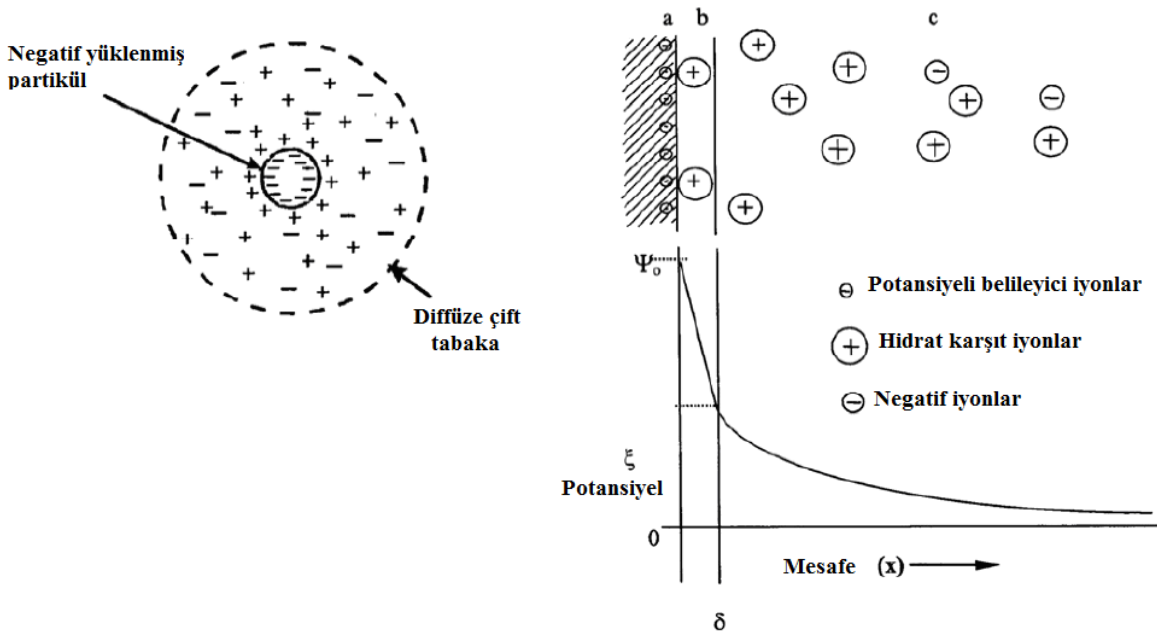
Birçok malzeme polar bir ortamla etkileşime girdiğinde yüzeyleri elektriksel olarak yüklenir. Bu yüzey yüklenmesi durumu ortam sıvısının içindeki yakında bulunan iyonların dağılımını değiştirir. Zıt yöndeki iyonlar yüzeye çekilir; benzer iyonlar ise itilir.

Elektriksel çift tabaka sıvı bir ortama konulduğunda bir nesnenin yüzeyinde oluşan yapıdır. Bu nesne bir katı parçacık, gaz baloncuğu, sıvı damlası ya da poroz bir yapı olabilir. Bu yapı iki paralel iyon tabakasından oluşmuştur. Bir tabaka (pozitif ya da negatif) nesnenin yüzeyiyle çakışır. Bu durum yüzey yüklenmesidir. Diğer tabaka sıvı içindedir. Diğer tabakayı elektriksel

olarak perdeler; sıvı içindeki serbest iyonların elektriksel çekim ve termal hareketleri sonucu oluşur. Bu tabakaya diffüze (saçılmış) tabaka denir.

Şekil 5.7 yüklerin dağılımını ve çift tabaka boyunca Stern modeline göre potansiyel düşüşünün şematik gösterimini şekilde ifade etmektedir.

Koloidin kararlılığında çift tabakanın kalınlığı önemlidir. Çift tabaka etkileşimin erimini belirler. Kalınlık çözeltilerdeki iyonların konsantrasyonu ile belirlenir. Ortamdaki yüksek iyon konsantrasyonu (yüksek iyonik kararlılık) çift tabakanın kalınlığının azalmasına yol açar ve sonucunda potansiyelde düşüş gerçekleşir.



Şekil 5.7 Çift tabakanın ve çift tabaka boyunca potansiyel düşüşünün şematik gösterimi **a)** yüzey yükü, **b)** stern tabakası, **c)** diffüze tabaka (Besra ve Liu, 2007).

Elektroforez için bilinen ve en yaygın kullanılan teori Smoluchowski tarafından 1903 yılında öne sürülmüştür. Smoluchowski elektriksel çift tabakaya sahip rijit küresel bir partikülün akışkan bir ortamda bir elektriksel potansiyel uygulandığında hareket etmeye zorlandığı bir durumu öngörmüştür.

$$\mu_e = \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\eta}, \quad (5.6)$$

Ortamın elektriksel yalıtkanlık (dielektrik) sabiti ϵ , ϵ_0 boşluğun geçirgenliği ($C^2 N^{-1} m^{-2}$), η ortamın dinamik vizkozitesi (Pa s), ζ zeta potansiyelini ifade etmektedir.

Smoluchowski'nin teorisi herhangi bir konsantrasyonda ve şekildeki dağılmış parçacıklar için

kullanılabildiğinden kullanışlıdır; ancak geçerliliğinin sınırları vardır, Debye uzunluğunu κ^{-1} (çift tabakanın kalınlığı) içermez. Smoluchowski'nin teorisinin çift tabakanın kalınlığının partikülün kalınlığından çok daha küçük olduğunda geçerli olduğu görülmüştür [13].

5.4.2 DLVO Torisi ve Süspansiyon Kararlılığı

Parçacık biriktirme işleminin izahının önemli bir etmeni dağılımın durumu ve süspansiyonun kararlılığıyla tanımlanır. Partiküllerin süspansiyon içindeki dağılım durumu parçacıklar arası kuvvetler ve onların etkileşiminin idare edilmesiyle kontrol edilir.

5.4.2.1 DLVO Teorisi

Herhangi bir koloidal sistemdeki van der Waals kuvvetleri süspansiyonlarda gerçekleştirilen (elektrolit eklenmesi) değişimlerden bağımsız olarak varlığını sürdürür. Partikül yüzeyine sürfaktan oluşturan bir tek katman yapıştığında bile van der Waals etkileşiminde ancak küçük bir değişime neden olabilir. Bu durumun ışığında bir koloidal sistemin kararlılığını değiştirmek için sistemdeki elektrostatik çift tabakanın değiştirilmesi gerekir. Partiküllerin topaklaşması van der Waals kuvvetlerinin, itici elektrostatik kuvvetlere galip gelmesiyle gerçekleşir. Partiküller arası kuvvetler hakkında süspansiyonun kararlılığının nicel bir tahmini ve koloidal partikülleri ve diğer yüzeylerin sıvı içindeki etkileşim enerjileri Derjaguin, Landau, Verwey ve Overbeek tarafından onaylanmış olan klasik DLVO teorisiyle tanımlanmıştır. Bu teoriye göre süspansiyonun kararlılığı perikinetik olguya dayanmaktadır. Sıvının durağan olduğu ve Brown hareketleri dolayısıyla çarpışmaların olduğu farz edilmiştir. Bu teoriye göre koloidal sistemin kararlılığı bütün etkileşimlerin enerjisiyle belirlenir. Elektriksel çift tabakanın itici kuvveti (V_R) ve van der Waals çekici kuvveti ise (V_A) olarak tanımlanırlar.

$$V_{\text{TOTAL}} = V_R + V_A \quad (5.7)$$

Elektrostatik itici kuvvet (V_R) aşağıdaki formülle tanımlanır:

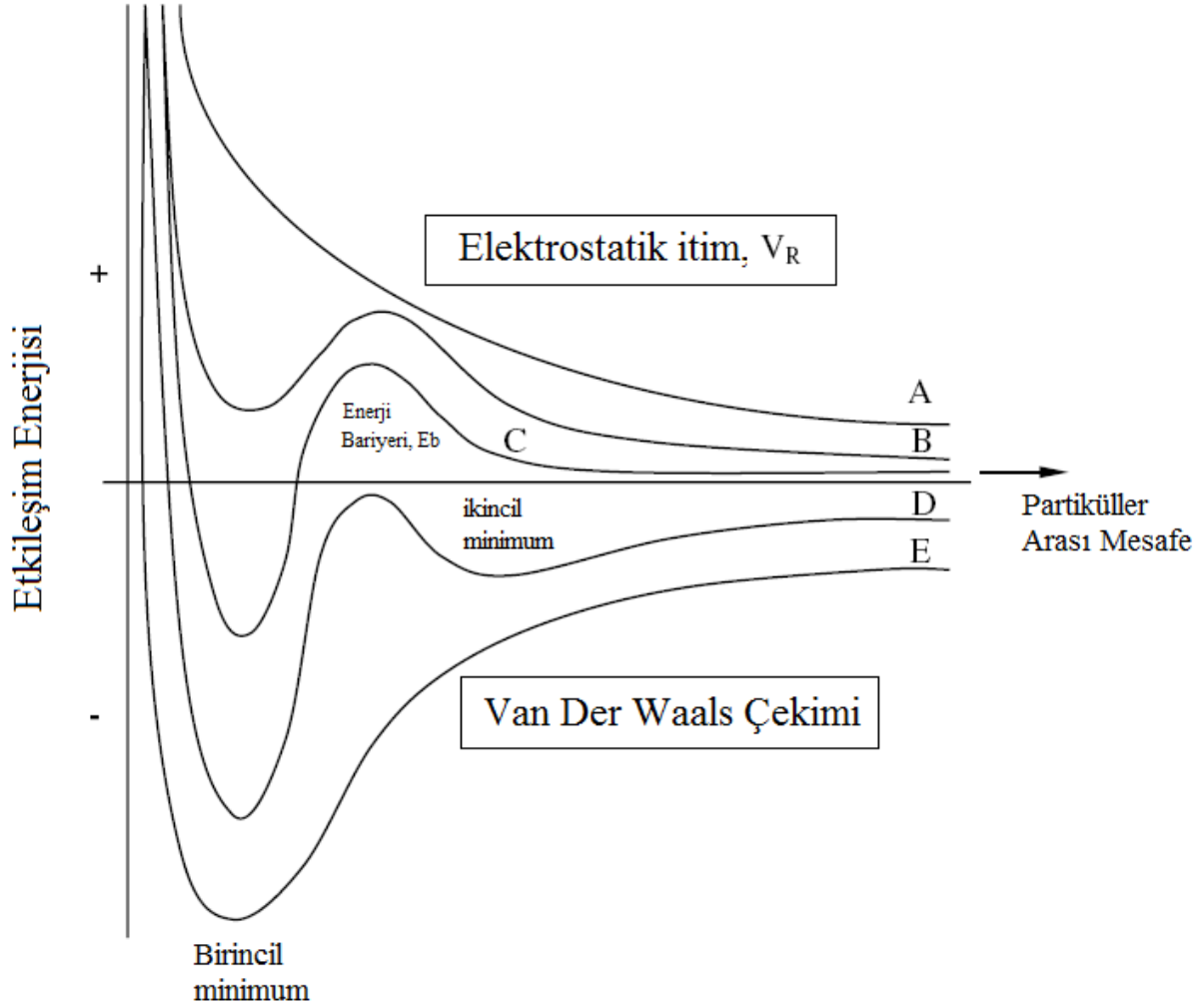
$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_\delta}{2} \ln\{1 + \exp(-\kappa D)\} \quad (5.8)$$

ϵ sıvının dielektrik sabitini, aparçacıkların çapını, ψ γ zeta potansiyeli ile ifade edilen yüzey potansiyelini K çift tabakanın kalınlığını, D ise etkileşim içindeki iki partikülün arasındaki uzaklığı ifade etmektedir. van der Waals çekim enerjisi ise aşağıdaki formül ile tanımlanır.

$$V_A = -\frac{aA_{131}}{2D}f(P) \quad (5.9)$$

A₁₃₁ Hamaker sabitini göstermektedir. Benzer malzemelerin arasındaki etkileşimin her zaman birbirlerini çekmeye yönelik olacağı (pozitif hamaker sabiti) farklı malzemelerde ise hamaker sabitinin negatif olacağı ve dolayısıyla van der Waals itiminin artış göstereceğini ifade eden bir sabittir.

Orta düzey parçacık ayrımlarında etkileşim davranışı ortam sıvısının iyonik kuvvetine (serbest iyon konsantrasyonu) ve böylece elektrolit konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. İyonik kuvvete bağlı olarak etkileşimin toplam potansiyel enerjisinin partiküller arası uzaklığa göre davranışı Şekil 5.8'de tasvir edilmiştir; bu diyagram dört çeşit şekil ile kararlılıktaki değişkenliği göstermektedir. Oldukça düşük iyonik kuvvetlerde, potansiyel enerji eğrisi (eğri A) tamamen dağılmış (disperse olmuş) bir sistemi meydana getiren sadece güçlü ve uzun mesafe itim kuvvetlerini ifade etmektedir. Hafifçe daha yüksek; ancak yeterince düşük iyonik kuvvetlerde, bütün etkileşim enerjisi grafiğinde (eğri B) birincil minimum ve maksimum ortaya çıkar; ancak enerjinin doğası hala itici durumdadır.



Şekil 5.8 Toplam potansiyel enerjinin partiküller arası mesafeye göre değişimini gösteren eğri; iki parçacığın 4 farklı çeşit etkileşimini izah etmektedir. A= Partiküllerin rasgele dağılımı; B= Yüksek enerji bariyeri sayesinde birincil topaklaşmanın olmadığı durum; C,D = Zayıf ikincil minimum topaklaşma; E= Hızlı topaklaşma. (Stoll vd., 1995).

Enerji eğrisinde maksimum iki parçacığın yaklaşmasına karşı meydana gelen potansiyel enerji bariyerini temsil eder ve koloidin kararlılığında büyük bir etkisi vardır. Göz önünde bulundurulması gereken önemli noktalar: (i) enerji bariyerinin yüksekliği ve (ii) kısa mesafelerde birincil minimumun derinliğidir. Şekil 5.8 açıklamaktadır ki partiküllerin yaklaşması muhtemel olsa da çarpışan iki partikül enerji bariyerini aşarak topaklaşmak için etkili düzeyde enerji harcamak zorundadırlar. Enerji bariyerinin yüksekliği zeta potansiyelinin (ζ) büyüklüğüne ve itim kuvvetlerinin erimine bağlıdır. Yüksek oranda yüklenmiş yüzeylerde (kalın Debye uzunluğu) kuvvetli ve uzun mesafe itimi meydana gelerek yüksek bir enerji bariyeri oluşmasına yol açar. Partiküllerin termal enerjisine (kBT) kıyasla maksimum potansiyel enerji yeteri kadar büyükse sistem kararlı olacaktır. Polimerik flokulantlar enerji

bariyerini düşürür ve böylece partiküllerin birbirlerine yaklaşmalarının kolaylaşmasını sağlar ya da süspansiyonu destabilize eden etkileşimler oluştururlar. Bariyerin bir kez üstesinden geldiğinde geri dönüşün pek mümkün olmadığı birincil minimuma doğru yönelir. Prensipite van der Waals çekimleri sonsuz kuvvetlidir ve bu nedenle birincil minimum sonsuz derinlikte olmalıdır.

Orta düzey iyonik kuvvetlerde (C,D eğrileri) birincil minimum, birincil maksimum ve ikincil minimum oluşur. Potansiyel enerji eğrilerindeki ikincil minimum oldukça konsantre elektrolit çözeltilerinde, görelî yüksek partiküller arası mesafelerin varlığında karakteristik bir özelliktir. Minimum termal enerjiyle kıyaslandığında yeteri kadar derinse geri dönüşümlü flokulasyon kolaylıkla meydana gelebilir. İkincil minimumdan yeniden dağılım (dispersiyon) elektrolit çözeltilisini seyreltmekle gerçekleştirilebilir. Küçük partiküller için maksimum potansiyel enerjideki yüksek değer; birincil minimumda topaklaşmanın oluşmasını engeller. İkincil minimum topaklaşmanın oluşması için asla yeteri kadar derin değildir; ancak büyük çaplı ve düzensiz şekilli parçacıklar için ikincil minimum nedeniyle gerçekleşen topaklaşma mükemmel küresel partiküllere kıyasla daha belirgindir.

Koloid parçacıkları yüksek iyonik kuvvetli bir ortamda itim kuvvetlerine maruz kalmazlar ve doğrudan birincil minimuma (E eğrisi) düşme eğilimi gösterirler; bu durumda sistem tamamen kararsızdır.

Orijinal DLVO teorisinde sadece Van Der Waals ve elektrostatik etkileşimleri göz önünde bulundurulur. Bu kuvvetlere ek olarak, fiziksel etkileşimin farklı bir kategorisi koloidal kararlılığın bütün teorisini anlamak için göz önünde bulundurulmalıdır. Süspansiyonların kararlılığı sterik stabilizasyondan ve yapısal kuvvetlerden de etkilenir. Bu mekanizmalar hidrofilik (su seven) makromoleküller partikül yüzeyine yapışarak bağlanınca önemli bir hale gelir; bu durumda stabilizasyon bu adsorbe edilen makromoleküller arasındaki itim vasıtasıyla gerçekleşir.

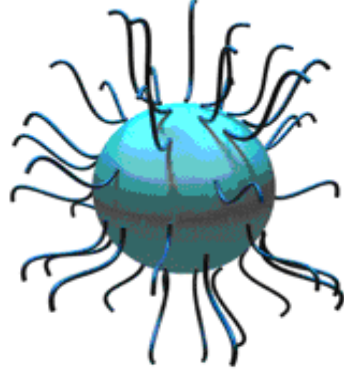
5.4.3 Süspansiyon Kararlılığı

Bir ortamdaki koloidal parçacıklar Brown hareketleri yaparlar ve bu nedenle sürekli birbirlerine çarpma eğilimi gösterirler. süspansiyonun kararlılığı çarpışmalar esnasındaki etkileşimle saptanır. Van der Waals dayanımleri parçacıklar arasındaki çekimin birincil nedenidir. Süspansiyonun kararlılığı Van Der Waals dayanımlerini aşan itici kuvvetlerin varlığında mümkündür. Süspansiyonun kararlılığı 3 mekanizma ile mümkün olabilir:

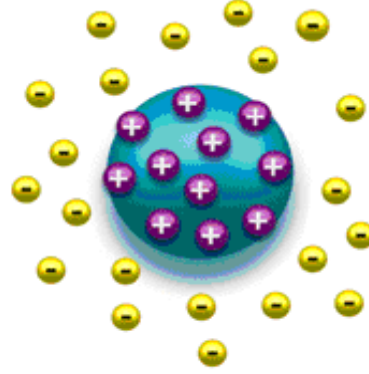
1. elektriksel çift tabaka (elektrostatik stabilizasyon)

2. yüzeye yapışan polimerik moleküller (sterik stabilizasyon)
3. ortamda serbest halde bulunan polimerler (deplesyon stabilizasyonu)

ilk iki stabilizasyon tekniğinin birleşimi elektrosterik stabilizasyon adını alır .



Sterik Stabilizasyon



Elektrostatik Stabilizasyon

Şekil 5.9 Sterik ve elektrosterik strabilizasyonların şematik gösterimleri [14].

5.4.3.1 Elektrostatik Stabilizasyon

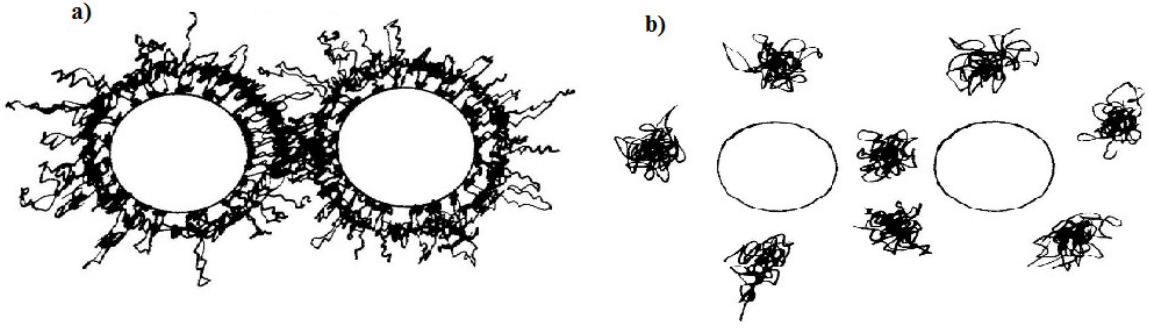
Sıvı bir ortamda iyonik gruplar koloidal partiküllerin yüzeylerine farklı mekanizmalarla yapışarak yüklenmiş bir tabaka oluştururlar. Yüksüzlüğün sağlanması için aynı sayıda karşıt elektriksel yükteki iyonlar koloidleri sararak bir çift tabakanın oluşmasına neden olurlar. Çift tabakanın sağladığı itim ise kararlılığın gerçekleşmesine neden olur (Shi, 2002).

Çift tabakanın kalınlığı ortamın iyonik dayanımına bağlı olarak değişim gösterir. Düşük iyonik dayanımlarda çift tabakanın kalınlığı 5-10nm civarındadır. İyonik dayanımın artmasıyla çift tabakanın kalınlığı düşer. Bu durumda çift tabakanın yarattığı itim van der Waals çekim kuvvetlerini telafi edemez ve topaklaşma meydana gelir. Bu duruma ek olarak elektrostatik stabilizasyon sadece elektrolitlerin çözünebildiği polar sıvılarda gerçekleştirilebilir (Shi, 2002).

5.4.3.2 Polimerik Stabilizasyon

Süspansiyonlar içindeki parçacıklar arasında itim yaratan süspansiyonların kararlılaştırılması için kullanılabilir. Süspansiyonların stabilizasyonunun sağlandığı iki polimerik stabilizasyon çeşidi vardır:

- Sterik stabilizasyon
- Deplesyon stabilizasyonu



Şekil 5.10 a) sterik stabilizasyon, b) deplesyon stabilizasyonu (Shi, 2002).

Sterik stabilizasyon polimerlerin süspansiyon içindeki partiküllerin yüzeylerine yapışarak partiküller arasında itim oluşturmasıyla kararlılığın sağlandığı durum olarak nitelendirilebilir. Bu durumda yaklaşan partiküllerin yüzeylerine yapışmış polimerler yaylar gibi davranış göstererek itime neden olurlar. Elektrostatik ve sterik stabilizasyonlar aynı anda etki gösterdiğinde elektrosterik stabilizasyon adını alırlar. Ayrıca deplesyon, sterik ve elektrostatik stabilizasyonların da kombinasyonları mümkündür. Ortam sıvısı içinde yüksek konsantrasyonda polimer bulunduğu durumda deplesyon ve sterik stabilizasyonların kombinasyonları sıkça karşılaşılan durumlardır.

Deplesyon stabilizasyonu süspansiyon içindeki polimerlerin serbestçe bulunduğu durumlarda gerçekleşir.

5.5 Elektrokinetik Biriktirmenin Mekanizması

Elektrokinetik biriktirmenin literatürde geniş bir şekilde çoğunlukla Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek (DLVO) teorisi kapsamında betimlenmiştir. Ancak birçok başka teori de (partikül yığılması nedeniyle flokülasyon, partikül yük nötralizasyonu, elektrokimyasal partikül pıhtılaşması, elektriksel çift tabakanın distorsiyonu ve incilmesi mekanizması) partiküllerin etkileşimleri ve birikimin kinetiğinin anlaşılması için öne sürülmüştür (Corni vd., 2008).

5.4.4 Partikül Yığılması Nedeniyle Flokülasyon

Hamaker and Verwey birikim oluşumunun yerçekimine benzerliğini gözlemlemişlerdir. İki işlemde de yaklaşan partiküller birikime yakın olan diğer partiküllerin partiküller arası itimlerin üstesinden gelmelerini sağlar, bu nedenle uygulanan elektrik alanın en önemli işlevi partikülleri yığılması için elektroda hareket ettirmesidir. Bu mekanizma birikim elektrodu olmayan zarlar üzerine birikimin gerçekleşmesini açıklar (Corni vd., 2008).

5.4.5 Partikül Yük Nötralizasyonu

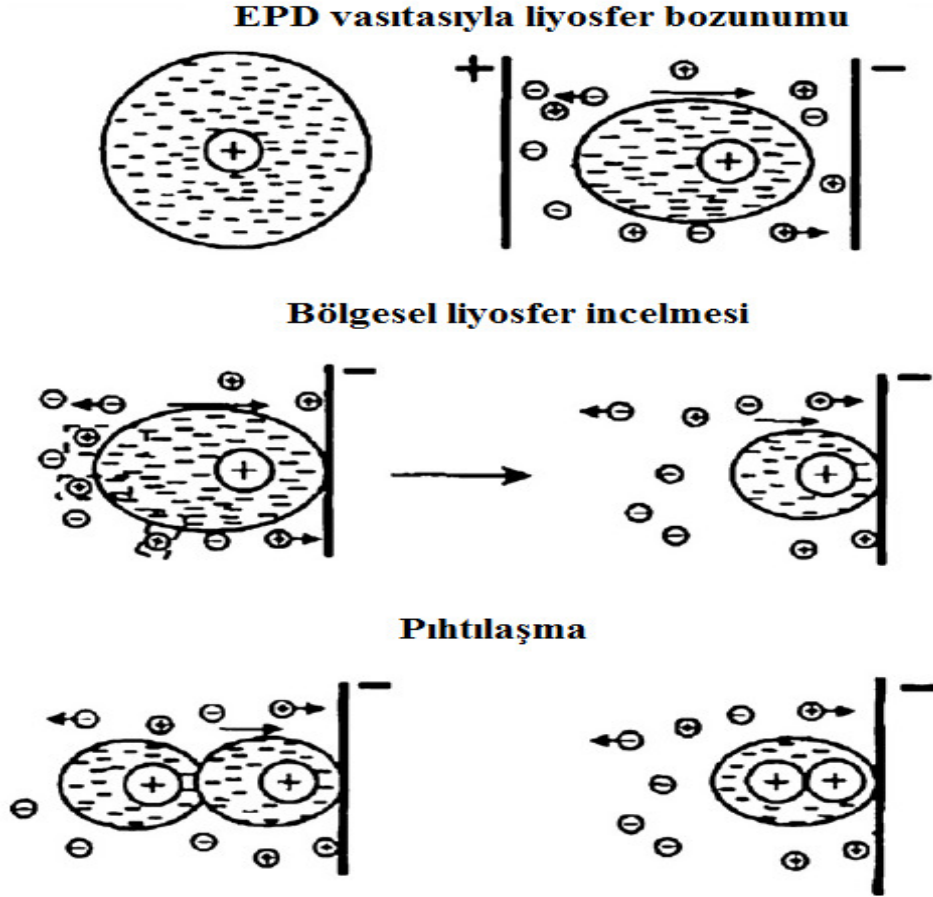
Bu mekanizma yüklenmiş partiküllerin elektroda ulaştıklarında nötralize olduklarını öne sürer. Ancak bu mekanizma uzun sürelerle gerçekleştirilen birikimleri ve elektrodlar arasında var olan kısmi geçirgen bir zar (membran) üzerinde gerçekleşen birikimleri açıklayamaz (Corni vd., 2008).

5.4.6 Elektrokimyasal Partikül Pıhtılaşması

Bu mekanizma süspansiyon içindeki partiküllerin itim kuvvetlerini dikkate alır. Koelmans potansiyelde bir değişim uygulandığında elektrodun yakınlarındaki iyonik kuvvetteki yükselişi hesaplamıştır. Bu durumun nedeni partiküllerin yakınlarındaki elektrolit konsantrasyonundaki artıştır. Bir süspansiyonun iyonik kuvvet değerinin flokülasyon için gerekli olan değere benzer olduğunu keşfetmiştir. Bu durumdan yola çıkarak elektroda yakın bölgelerde elektrolit konsantrasyonundaki artışın itimde bir azalmaya neden olacağını ve sonucunda partiküllerin pıhtılaşacağını öne sürmüştür. Bu mekanizma su içeren süspansiyonlarda elektrot tepkimeleri OH^- iyonları meydana getirdiğinde akla yatkındır fakat elektrot yakınlarında elektrolit konsantrasyonunda artım olmayan süspansiyonlarda anlamlı değildir (Corni vd., 2008).

5.4.7 Elektriksel Çift Tabaka Distorsiyon ve İncelme Mekanizması

Sarkar'ın (1996) öne sürdüğü bu mekanizmada pozitif bir partikül ve onun kabuğu katoda doğru ilerlemektedir. Bu esnada çift tabaka Şekil 5.11`de görüldüğü gibi bozunuma (distorsiyon) uğrayarak önde daha ince arkada daha geniş olan bir şekil alır. Çift tabakanın böyle bir geometrik şekil almasının nedeni akışkan mekaniği ve uygulanan elektriksel alanın etkisidir. Bu durumun bir sonucu olarak uzayan kuyruktaki karşıt iyonlar (negatif) daha düşük çekme kuvvetlerine maruz kalırlar ve elektroda doğru ilerleyen diğer katyonlarla daha kolay etkileşime girebilirler. Bu işlem çift tabakanın kalınlığını düşürür; bu nedenle yaklaşan ince çift tabakalı diğer bir partikül ile ilk partikül wan der Waals çekim kuvvetlerin etkisiyle etkileşime girer ve pıhtılaşır.



Şekil 5.11 Elektriksel çift tabakanın bozunumu ve incelmesi nedeniyle gerçekleşen birikimin şematik gösterimi (Corni vd., 2008).

5.5 Birikimlerin Kurutulması

Metal bir substrat üzerinde (iletken bir substrat) seramik tozların biriktirilmesi göreceli olarak kolay bir işlemdir. Ancak en önemli faktör çatlamayı kurutma ve sinterleme esnasında engellemektir. Sinterleme ve kurutma esnasında birikimin sıyrılması substrattan belirgin biçimde farklı olabilir. Bu durumun sonucunda çekme ve basma gerilimleri substrat ve birikim üzerinde oluşarak çatlakların oluşumunu tetikler.

Kurutma esnasında çatlamayı engellemek için uyarlanan birçok yöntem vardır. Sarkar (2004), sinterleme esnasında birikimin çatlamasının engellemesi için yöntemler geliştirmiştir. Bir ıslak kaplama kurumaya başladığında üzerindeki gerilimlerin nedeni kılcal kuvvetlerdir. Bu nedenle düşük yüzey gerilimli bir solvent kullanımı çatlamayı engelleyebilir.

5.6 EPD Uygulamaları

EPD, mikron ve nano boyutlu partiküller kullanılarak mikro ve nano yapının kontrol

edilmesiyle eşsiz karmaşık malzeme kombinasyonlarını da barındıran çeşitli makroskobik ve mikroskobik boyutlarda ve dizilimlerde yapıların üretimini mümkün kılar, bu nedenle bir malzeme işleme tekniği olarak çeşitli teknik uygulamalar için giderek artan oranda ilgi görmektedir (Corni vd., 2008).

Katı oksit yakıt hücreleri için seramik tabakaların, seramik kompozitlerin, fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemelerin. Lamine seramiklerin ve tribolojik ve fonksiyonel uygulamalar için ileri düzey kaplamalar için olduğu kadar nanotüpler gibi nano partiküllerin üretiminde EPD uygulamaları kullanılmaktadır. Bunun yanında; EPD diğer üretim teknikleriyle kıyaslandığında düşük sıcaklıkta gerçekleşen bir işlem olması, ucuz gereçlere ihtiyaç duyulması nedeniyle belirgin bir teknik avantaja sahiptir. EPD tekniğinin kullanım alanlarından birkaçı aşağıda sıralanmıştır (Corni vd., 2008):

- Katı oksit yakıt hücreleri için üretilen filmler
- Katı substratlar üzerine yapılan kaplamalar
- Membranlar, fiberler ve gözenekli substratlar üzerine yapılan kaplamalar
- Fiber takviyeli seramik kompozitler
- Lamine ve kademeli seramikler
- Nanomalzemeler ve nano yapılar

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar karmaşık şekilli küçük boyutlu parçalar olan mikro dişlilerin imalatının elektrokinetik biriktirme yöntemi ile gerçekleştirilmesi, bir karbon polimorfu olan karbon nanotüplerin hidrotermal koşullarda fonksiyonelleşmesinin sağlanması ve aynı zamanda karbon nanotüplerin fonksiyonelleşmesine eşlik eden nano boyutlu küresele yakın morfolojide seramik ana faz üretimi, nihai ürün eldesi için gerçekleştirilen sinterleme işlemleri ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu olarak özetlenebilir.

6.1 Deneylerin amacı

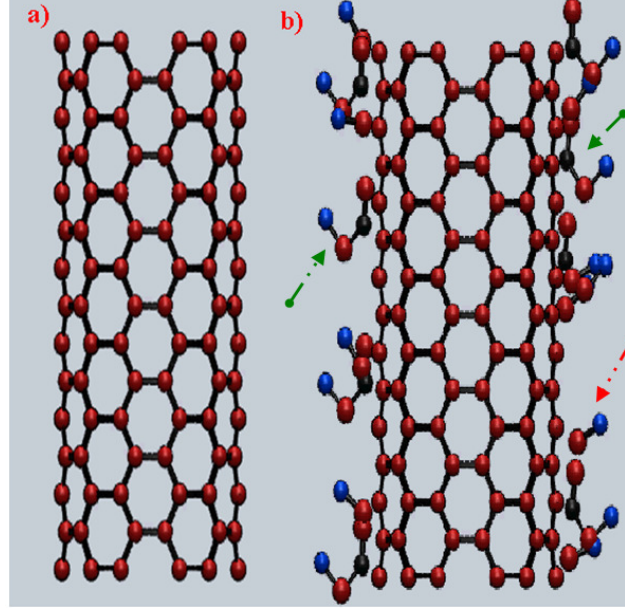
Karbon nanotüpler ile katkılanmış seramik, polimer ya da metal matris kompozitlerin üretiminde basit toz karıştırma yöntemleri ile kompozit hazırlama süreçleri gerçekleştirildiğinde mekanik, elektriksel ve ısıl özelliklerde artış gözlenmediği bunun yanında bazı çalışmalarda aynı zamanda özelliklerde düşüş gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Etkin özelliklere sahip kompozit üretiminde destek fazının ana faz içinde homojen dağılımının gerçekleşmesi ve bunun yanında ana faz-destek ara yüzeyinde yeterli bağlanmaların gerçekleşmesi gerekmektedir (kırılgan matriste tokluk artırıcı mekanizmaların gerçekleşmesi için). Karbon nanotüplerin homojen dağılımının gerçekleşmesi için fonksiyonelleşme işlemi olarak tanımlanan bir süreçten geçirilmeleri gerekmektedir.

Fonksiyonelleşme işlemi Şekil 6.1'de gösterildiği gibi fonksiyonel grupların nanotüplerin duvarlarıyla etkileşime girip ortaklaşım bağlı bileşikler oluşturması olarak tanımlanır. Geleneksel fonksiyonelleşme hacimce 3'e 1 oranında konsantre H_2SO_4 ve HNO_3 karışımı ile nanotüplerin belirli sürelerle (ultrasonik banyoda ~6 saat) maruz bırakılması ile gerçekleştirilmektedir. Nanotüpler baş ve gövde olarak iki kısımdan oluşmaktadırlar; baş kısmı gövdeye göre çok daha tepkin olması dolayısı ile kuvvetli asitlere maruz kaldığında yok olmakta ve gövde kısmında da çeşitli kusurlar meydana gelmektedir. Hatalar nanotüplerin özelliklerini büyük oranda etkilemekte ve destek olarak kullanıldıkları kompozitin özelliklerinde de azalmaların gerçekleşmesine neden olmaktadır.

Bu deney kapsamında geleneksel fonksiyonelleşme yöntemine bir alternatif olarak nanotüplerin hidrotermal koşullarda fonksiyonelleşmesi ile edilen CNT/böhmit ve sinterlemenin ardından meydana gelen CNT/alümina nanokompozitlerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek nanotüplerin fonksiyonelleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında elektrokinetik biriktirme yönteminin karmaşık şekilli küçük boyutlu parça üretimine uygun olabilirliği araştırılmıştır.

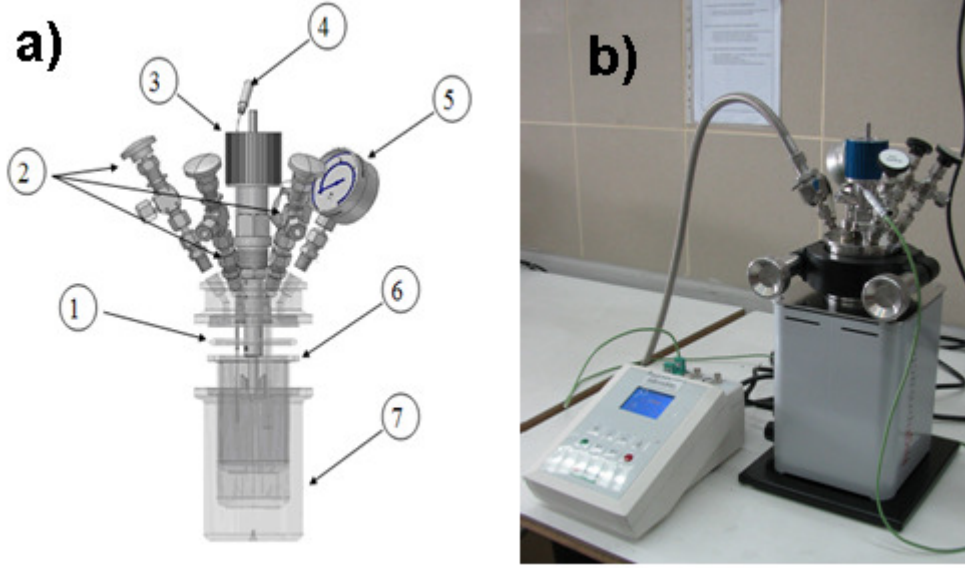


Şekil 6.1 a) Tek duvarlı karbon nanotüplerin sembolik çizimi, **b)** kırmızı okla işaret edilen hidroksil ve yeşil oklarla işaret edilen karboksil gruplarının nanotüp duvarlarıyla etkileşime girmesini ifade eden şematik çizim.

6.2 Hidrotermal Sentezleme

6.2.1 Hidrotermal Sentezlemede Kullanılan Cihazlar

Berghof firmasında üretilmiş BR-300 cinsi yüksek basınçlı otoklav ile hidrotermal sentezleme işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Yüksek basınçlı otoklavın a) şematik ve b) gerçek gösterimleri. Şematik gösterimde numaralar sırası ile PTFE bilezik, örnek alımı ve gaz besleme vanaları, karıştırıcı, termokupol, basınç göstergesi, PTFE reaksiyon haznesi ve koruyucu paslanmaz çelik kabı işaret etmektedir.

Nihai ürün olan %1 karbon nanotüp takviyeli alumina seramik kompozit üretimi için hidrotermal sentezleme cihazının 500ml'lik haznesinin %80'inin doldurulması uygun görülmüştür. Böylece 400ml'lik karışım ile 200°C'de gerçekleştirilen tepkimler 1Mpa (10 atm) basınç altında meydana gelmiştir.

6.2.2 Hidrotermal Sentezleme Öncesi Karışım Hazırlama İşlemi

Yüksek basınçta karbon nanotüp takviyeli böhmit üretimi için kullanılan öncü malzemeler:

1. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs, 20 nm çap, 10–25 mikron boy)
2. Alüminyum asetat $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$
3. Distile su
4. Amonyak (%35'lik)

Monolitik ve karbon nanotüp takviyeli alümina üretimi için böhmit ve CNT takviyeli böhmit üretimi gerçekleştirilmiştir. 20gr alüminyum asetat 380gr distile su içinde ilk olarak manyetik karıştırma ile karıştırılmış akabinde 0.063gr çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) eklenmesi ile makro boyutlarda homojen bir karışım elde edilmiştir. Karıştırma esnasında

kademeli olarak amonyak eklenerek pH 9'un üzerine çıkarılmış ve bu sayede sentezleme işlemi esnasında mümkün olduğu kadar enleri ve boyları arasındaki oranları küçük olan küresele yakın biçimli nano boyutlu partiküller üretilmeye çalışılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda bilindiği üzere pH'nın düşük olduğu sentezleme koşullarında karmaşık şekilli partiküllerin oluşumu paketlenabilirliği düşürdüğünden elde edilen malzemenin içinde sinterleme sonrası istenmeyen oranda porozite oluşumuna neden olmaktadır.

20gr alüminyum asetat $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$ ile hidrotermal sentezleme sonrası 7,4 gr böhmit ($AlOOH$) oluşmaktadır ve kalsinasyon sonrasında böhmit bileşiğinden 6,2907 gr $\alpha-Al_2O_3$ meydana gelmektedir. Karbon nanotüp ilavesi ile elde edilecek ürünün %1'inin CNT olması amaçlanmış bu nedenle karışıma 0,06354 gr CNT eklenerek uygun bileşim elde edilmiştir.

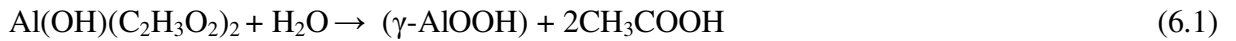
Manyetik karıştırmanın ardından kritik bir işlem olan ultrasonik karıştırma gerçekleştirilmiş böylece gözle görülebilen büyüklükteki CNT topakları ortadan kaldırılmıştır.

CNT-alüminyum asetat karışımının manyetik karıştırma ardından (Şekil 6.3a) ve ultrasonik karıştırma sonrası (Şekil 6.3b) resimleri gösterilmektedir. Ultrasonik karıştırma büyük boyutlu (gözle görülebilecek boyutlu) karbon nanotüp topaklarının ayrışmasını sağlayarak makro boyutlarda nispeten homojen karışımın oluşumunu sağlamaktadır. Ayrıca ultrasonik karıştırma ardından ilk aşamada başlangıçta beyaz olan karışımın renginde meydana gelen koyulaşma karbon nanotüplerin yapıda dağılımının gerçekleştiğinin bir göstergesi ve bu sayede topaklaşmaların bozulması sürecinin CNT yüzey alanının artmasına yol açıp sıvının daha soğurucu bir özellik kazanarak siyahlaşmasına neden olmasının kanıtıdır.



Şekil 6.3 a) Manyetik karıştırma sonrası CNT/alüminyum asetat karışımı, **b)** ultrasonik karıştırmanın ve amonyak ilavesinin ardından CNT/alüminyum asetat karışımı.

Hidrotermal sentezleme işlemi yüksek basınçlı otoklavda 200°C'de 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 6.1'de hidrotermal sentezleme esnasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar gösterilmektedir. 1 mol alüminyum asetat'ın $\text{Al(OH)(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ bozunuma uğraması sonucu 1 mol böhmit (AlOOH) ve 2 mol asetik asit ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) meydana gelmektedir.



Hidrotermal koşullarda böhmit oluşumu esnasında alüminyum asetatın bozunumu sonucunda meydana gelen asetik asit karboksil fonksiyonel grubunun yapıya dâhil olmasına yol açmıştır; ayrıca olağan olarak yapıda bulunan ve aynı zamanda alüminyum asetatın, amonyağın ve suyun bozunumları sonucunda meydana gelen hidroksil grupları da karbon nanotüplerle etkileşime girerek fonksiyonelleşmelerini sağlamış ve nanotüplerin modifiye olmaları sayesinde topaklaşma eğilimleri engellenmiştir. Karboksil ve oksijen içeren diğer gruplar nanotüplerin çeperlerine yapışarak kovalent bağlı bileşikler oluştururken nanotüplerin grafit plakaları arasında da gözlenen van der Waals çekim kuvvetleri ile bir araya gelmesi eğilimi ortadan kalkmasına yol açmıştır. Yüzeyleri fonksiyonel gruplar sayesinde negatif yüklenen nanotüpler böhmit parçacıklarını yüzeylerine çekerek destek matris arayüzeyinde

bağlanmaların gerçekleşmesiyle işlevsel seramik kompozit parçacıklarının oluşumunun gerçekleşmesini mümkün kılmıştır. Şekil 6.4'de hidrotermal sentezlemenin ardından elde edilen CNT/böhmit (Şekil 6.4a) ve böhmit (Şekil 6.4b) içeren karışımlar gösterilmektedir. Karışımlarda faz ayrışmalarının gözlenmemesi fonksiyonelleşmenin gerçekleşmiş olabileceğinin kanıtıdır.



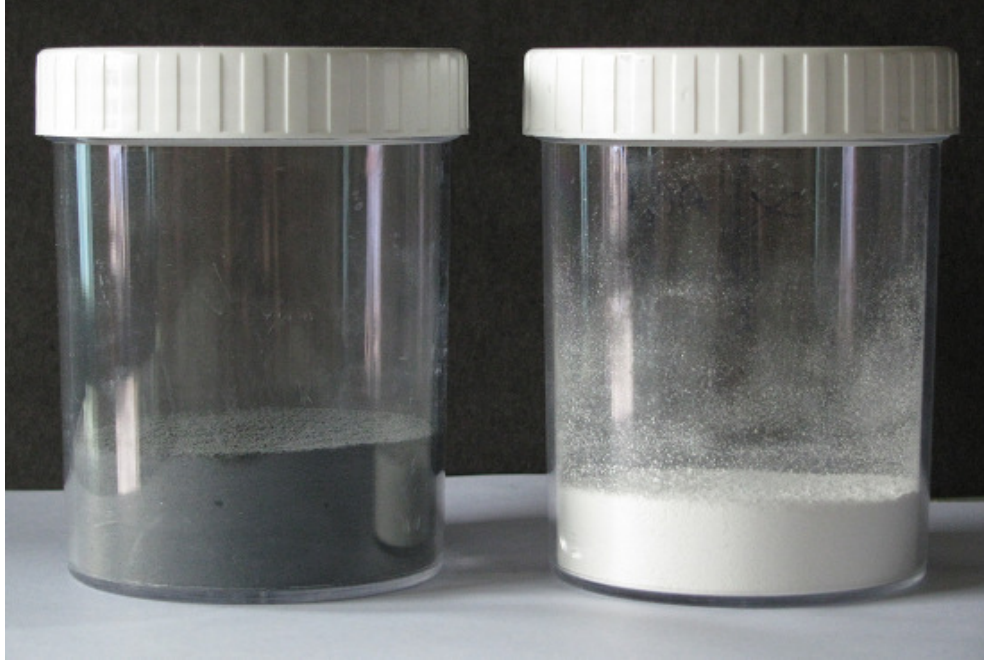
Şekil 6.4 Hidrotermal sentezlemenin ardından **a)** CNT/böhmit ve **b)** böhmit süspansiyonları.

Hidrotermal sentezleme işleminin ardından suda çözünebilen empüritelerin giderilmesi amacıyla süspansiyonlar 4 kez vakum filtrelemesine tabi tutulmuştur (Şekil 6.5).



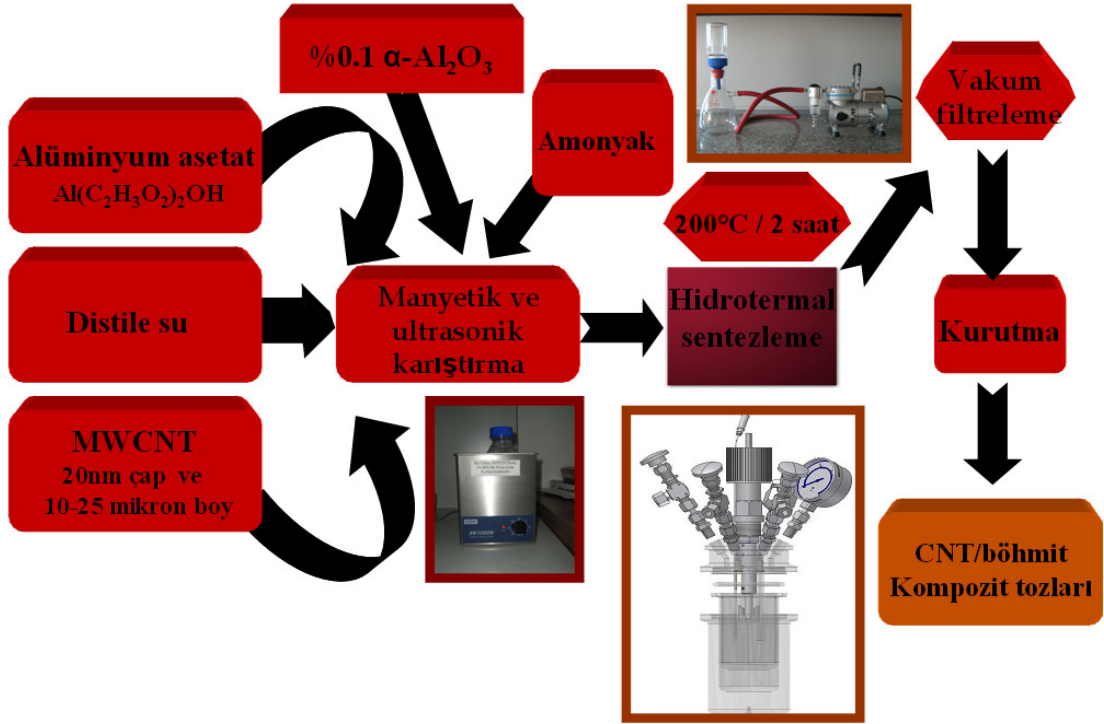
Şekil 6.5 Vakum filtresi aparatları.

Vakum filtrelemesinin ardından süspansiyonlar 110°C’de kurutularak CNT/böhmit ve böhmit tozları elde edilmiştir (Şekil 6.6).



Şekil 6.6 Kurutma işleminin ardından CNT takviyeli ve takviyesiz seramik tozlar.

CNT takviyeli böhmit tozlarının sentezleme aşamaları aşağıdaki gösterimde bir bütün olarak izah edilmiştir (Şekil 6.7).



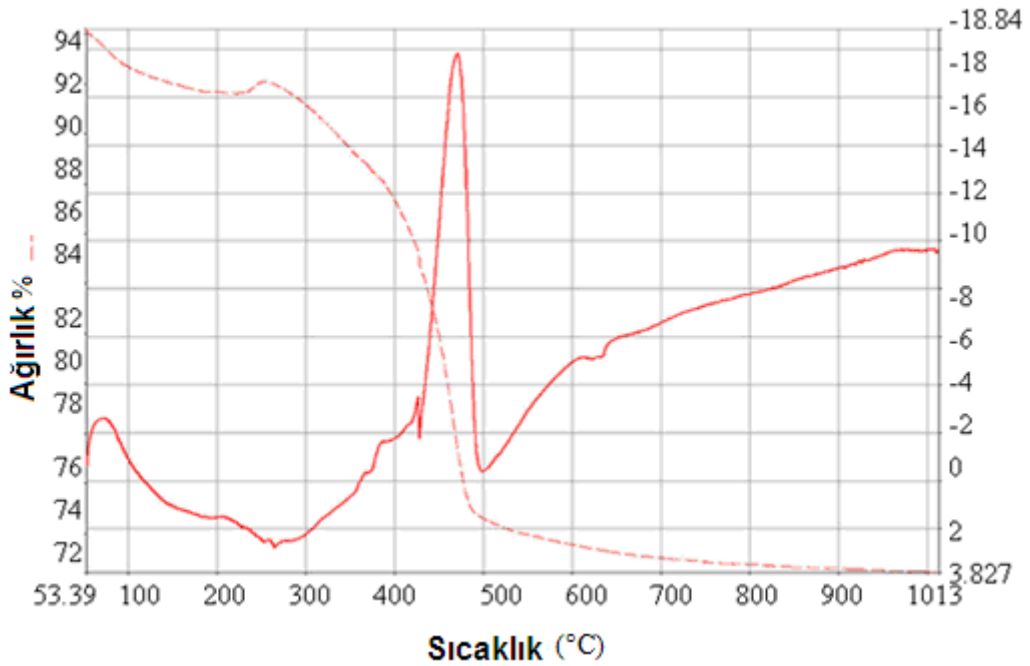
Şekil 6.7 Kompozit toz üretiminin aşamaları.

6.3 Kompozit Tozların Karakterizasyonu

Böhmit tozlarına alüminanın farklı sıcaklıklardaki faz dönüşümleri ve bu sürece eşlik eden kütledeki azalmanın anlaşılması amacıyla DTA (diferansiyel termal analiz) ve TG (termogravimetrik analiz) analizleri yapılmıştır. Faz saptamasının gerçekleştirilmesi amacıyla XRD (Cu K α radiation) kullanılmıştır. FT-IR spektrometrisi kullanılarak hem faz analizleri yapılmış hem de karbon nanotüplerin etkileşme girmesinin beklendiği fonksiyonel grupların varlığı araştırılmıştır. SEM ile yapılan görüntülemelerle yukarıda izah edilen toz sentezi sürecinden sonra gerçekleştirilecek olan EKB yöntemi ile elde edilen şekillendirilmiş yapıların parçacıklarının boyutları ve şekilleri saptanmış; ayrıca CNT katkısı ile sağlanan tokluğu artırıcı mekanizmaların varlığı ortaya çıkarılmıştır. Partikül boyutu analizleriyle böhmit ve CNT/böhmit partiküllerinin boyutları bulunmuştur. Yüzey alanı analizleri BET yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. CNT/böhmit etkileşimleri, tanelerin boyutları ve şekilleri TEM analizleri ile de saptanmıştır.

6.3.1 DTA ve TG Analizleri

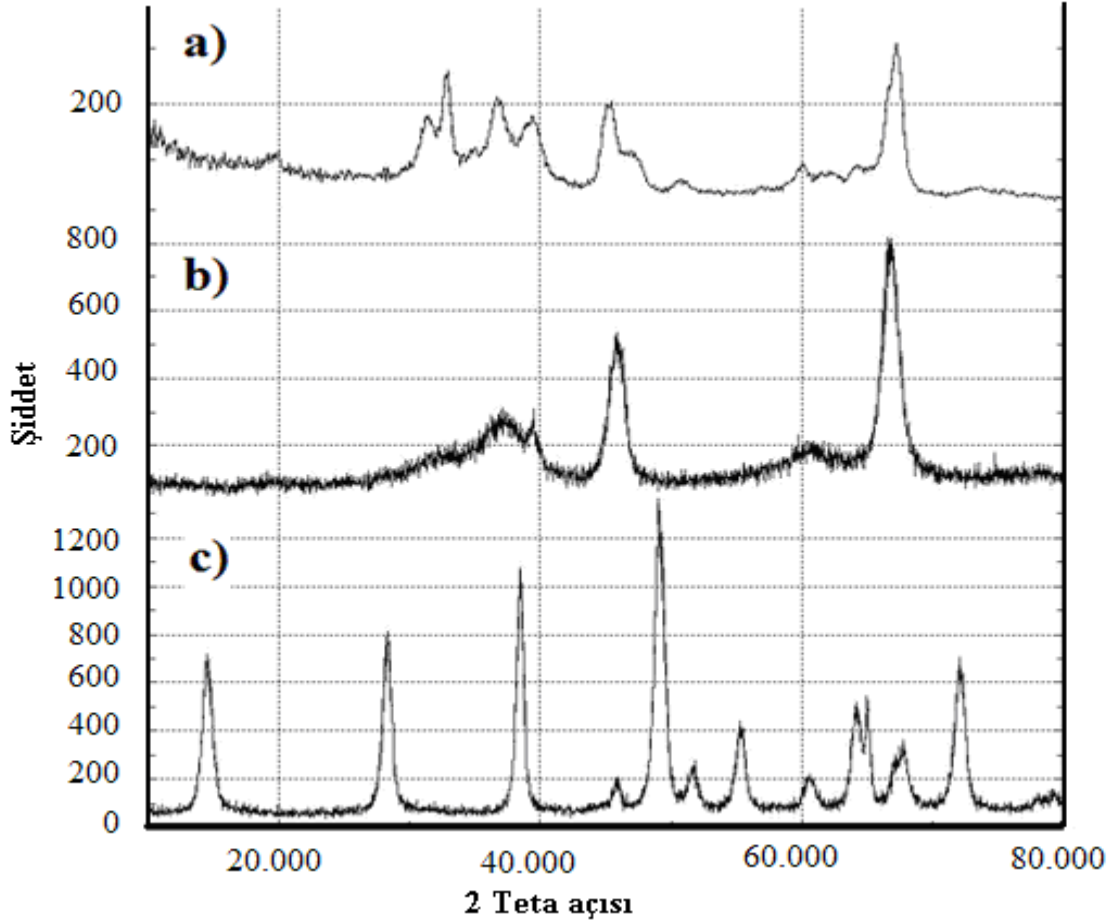
Şekil 6.8’de HT ile üretilmiş böhmit’in DTA ve TG analizleri gösterilmektedir. 100–200°C arasında ilk aşamada gerçekleşen %8’lik kütle kaybı fiziksel olarak bağlı suyun yapıdan uzaklaşması sonucu gerçekleşmiştir. 400 ve 500°C arasındaki kütle kaybı ise böhmitin gama alüminaya dönüşümü ve kristal bağlı suyun uzaklaşması sonucu oluşmuştur. Daha ileri sıcaklıklardaki pikler (640 ve 1000 °C) yarı kararlı alümina fazlarının oluşması sonucu meydana gelmiştir.



Şekil 6.8 Hidrotermal sentezlemeyle üretilmiş böhmitin DTA ve TG eğrileri.

6.3.2 XRD Analizleri

Şekil 6.9 950°C (teta alümina, JCPDS Kard no. 35–0121) ve 550°C (gama alümina, JCPDS Kard no. 29–0063) sıcaklıklarında kalsine edilmiş böhmit ile ısı işlem görmemiş böhmitin (JCPDS Kard no. 21–1307) XRD analizlerini göstermektedir. Böhmit ve alüminaların XRD analizleri standart verilerle uyum göstermekte ve yabancı maddelere işaret eden artık pikler görülmemektedir.

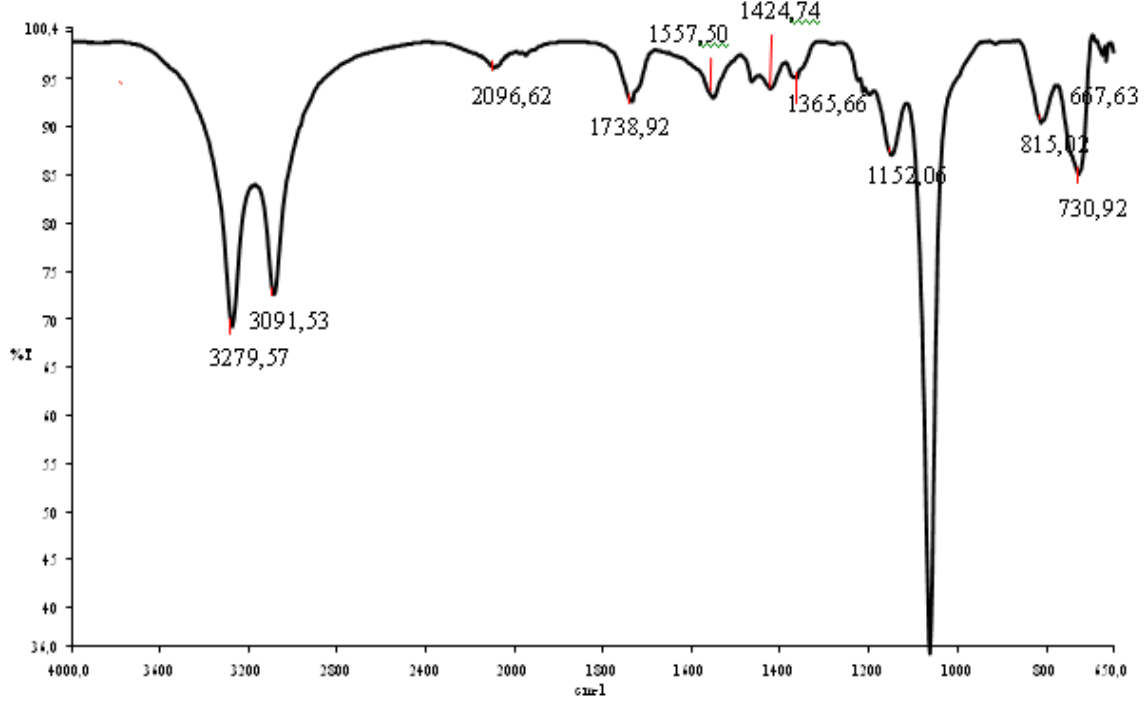


Şekil 6.9 a) Teta alümina (950°C’de kalsinasyon edilen böhmit, JCPDS Kard no. 35–0121), b) gama alümina (550°C’de kalsine edilen böhmit, JCPDS Kard no. 29–0063) ve c) sentezlendiği gibi analiz edilen böhmit’in (JCPDS Kard no. 21–1307) XRD eğrileri gösterilmektedir.

6.3.3 FT-IR Analizleri

Faz analizlerinin ve karbon nanotüplerin fonksiyonelleşmesi için gerekli olan fonksiyonel grupların tespiti amacıyla FT-IR spektrometresi kullanılmıştır. Şekil 6.10 MWCNT/böhmit tozlarının FT-IR analizlerini göstermektedir. 3279, 3091, 2096, 1152, 815, 730, 667 cm^{-1} değerinde olan bütün adsorbsiyon bantları böhmitin varlığına işaret etmektedir (Frost, vd., 1999 ve Zhang, vd., 2008). 3279 cm^{-1} ve 3091 cm^{-1} dalga numaralarında bulunan adsorbsiyon bantları absorblanmış olan suyun gerinim titreşimleri nedeniyledir. 1557 cm^{-1} değerindeki dalga numarası absorblanmış olan suyun eğme modudur aynı zamanda bu dalga numarası protonunu kaybetmiş karboksil grubunun (COO^-) varlığına işaret ediyor olabilir. 1424 cm^{-1} değerindeki pik $\text{AlO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ağısı yapısının absorblanması nedeniyledir (Li, vd., 2006). 667,730 ve 815 cm^{-1} değerindeki dalga numaraları AlO_6 yapısının titreşim modudur (Ma, vd.,

2009 ve Zhang, vd., 2008). 2096 ve 1152 cm^{-1} değerindeki pikler Al-O yapısının eğilme ve gerinme titreşimleri sayesinde oluşmuştur. 1738 cm^{-1} değerindeki sinyal yapısında karbonil grubu ($\text{C}=\text{O}$) içeren karboksil grubunun (COOH) varlığına işaret etmektedir.

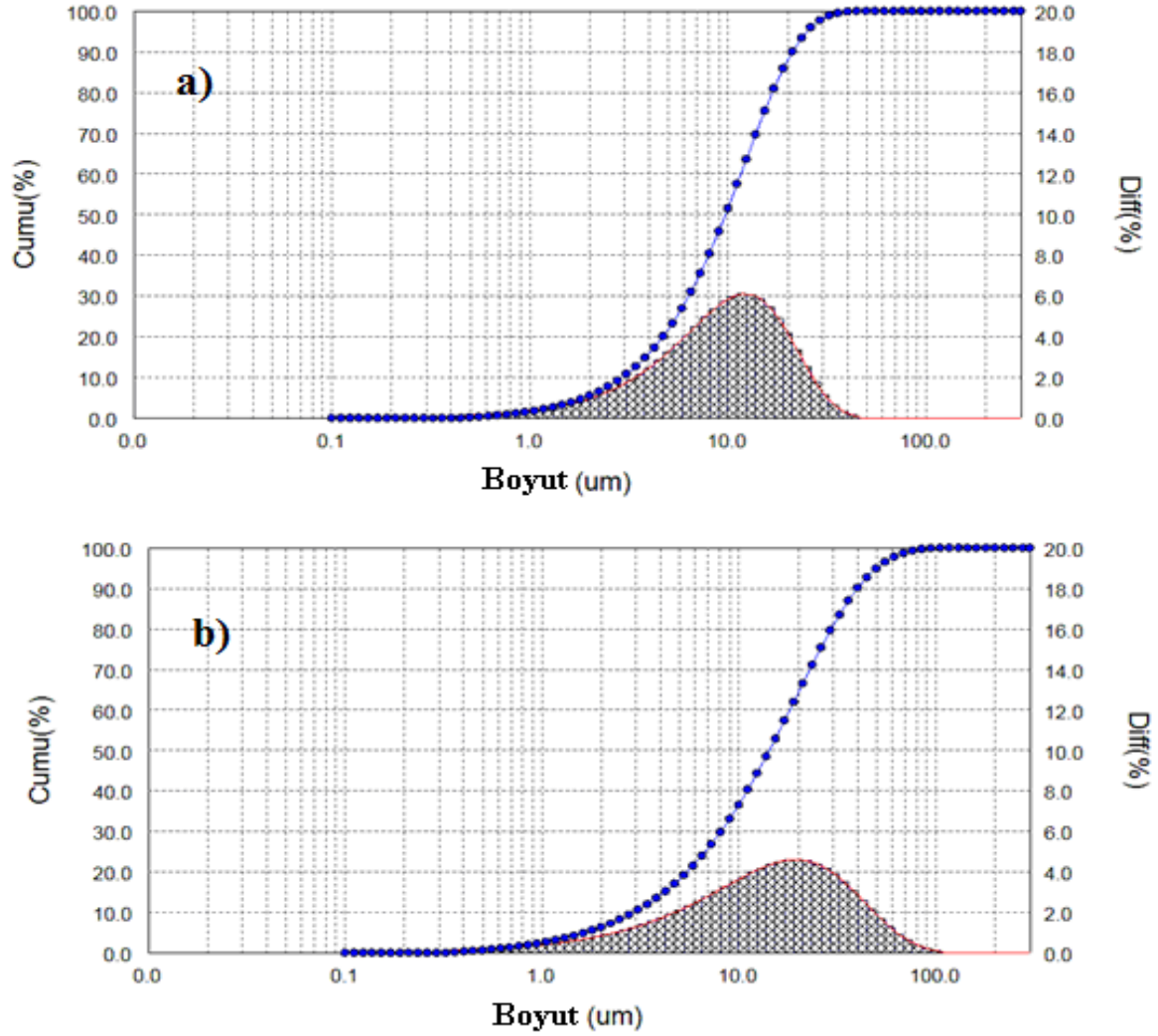


Şekil 6.10 MWCNT/boehmite tozlarının FT-IR spektrumu.

6.3.4 Parçacık Boyutu ve Yüzey Alanı Analizleri

Böhmit'in parçacık boyutu analizleri gerçekleştirilerek solventlerin içinde bulunan böhmit parçacıklarının tane boyutu ve süspansiyon içindeki topaklaşma eğilimleri tespit edildi. Ayrıca partikül boyutu analizleri yapı içinde bulunan partiküllerin boyut dağılımları konusunda bilgi vermekte ve böylece kalsinasyon işleminin ardından elde edilecek yapının yüksek yoğunluğa ulaşabilirliği konusunda bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Böhmitin partikül buyutu ortalaması 9.71 μm (Şekil 6.11a) iken CNT/böhmitin parçacık boyutu 14.30 μm (Şekil 6.11b) olarak ölçülmüştür. BET metodu ile böhmit ve CNT/böhmit'in yüzey alanları ölçülmüştür; bu değerler böhmit için 114,33 m^2/g ve CNT/bohmit için 101,85 m^2/g olarak bulunmuştur. CNT/böhmit parçacıklarındaki yüzey alanının daha az olması CNT'lerin varlığından kaynaklanmaktadır. CNT'ler modifiye olmaları sayesinde negatif yüklenip pozitif yüklü böhmit parçacıklarını etraflarına çekerek daha büyük tane boyutu oluşumuna ve böylece parçacık yığınlarının yüzey alanının küçülmesine neden olmaktadır. Daha güvenilir parçacık boyutu analizleri yapılması amacıyla SEM ve TEM görüntülemeleri

gerçekleştirilmiştir.



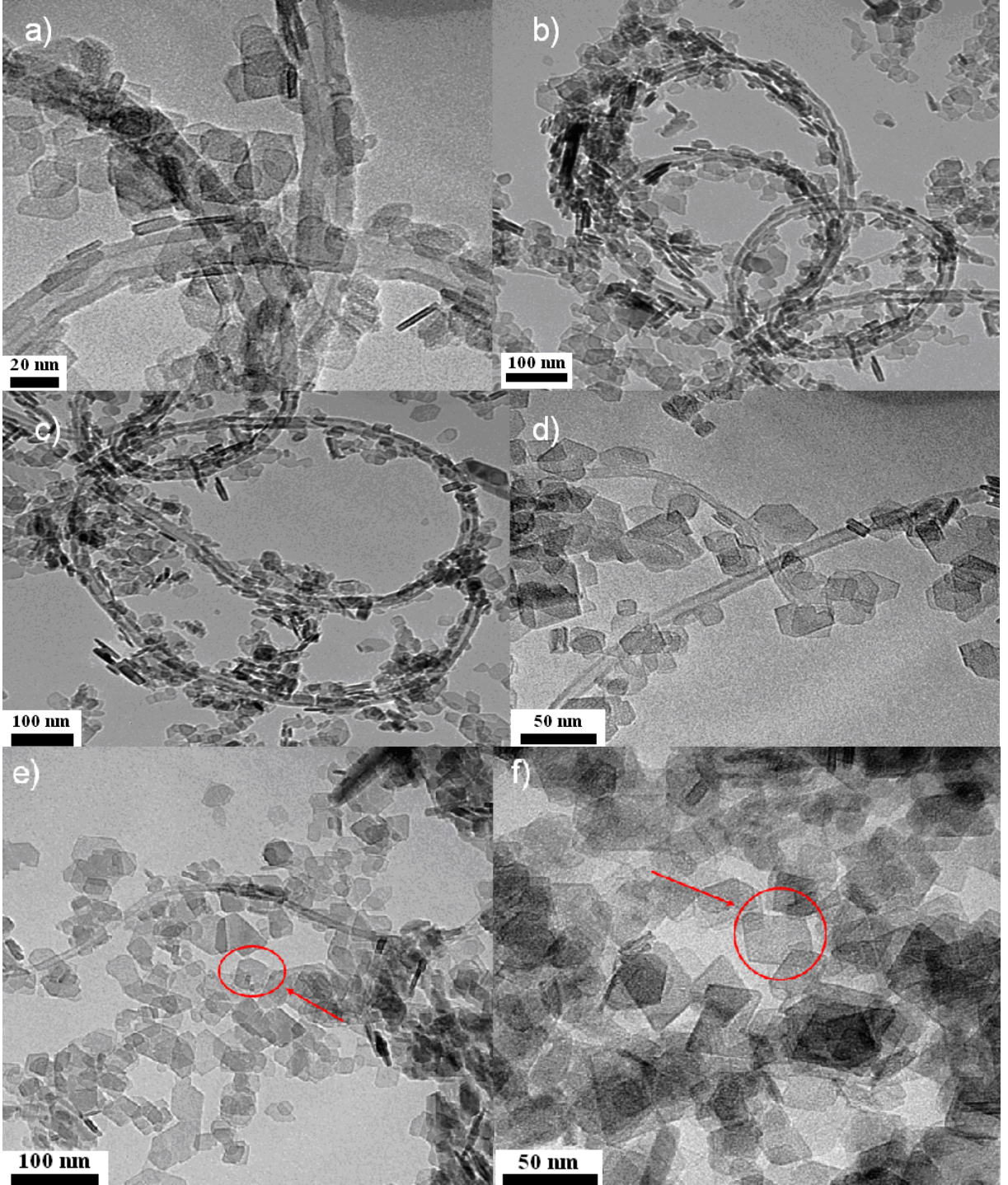
Şekil 6.11 a) Topaklaşmış halde sıvı içinde böhmit ve **b)** CNT/böhmit'in parçacık boyutu dağılımı.

6.3.5 TEM Analizleri

TEM analizleri ağırlıkça %0.5 ve daha az katı parçacık (böhmit ve CNT böhmit) içeren bütanol süspansiyonları oluşturularak TEM analizleri için standart numuneler olan karbon kaplı bakır filtrelerin (copper grid) süspansiyonların içlerine belirli bir müddet daldırılması ve kurutulması işlemlerinin ardından kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.12a,b,c,d ve e'de görüldüğü gibi karbon nanotüplerin etrafının böhmit partikülleri ile çevrelendiği; böylelikle fonksiyonelleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır; ayrıca nanotüplerin yapısal hatalara sahip olmadıkları gözlenmekte ve böylece uygulanan

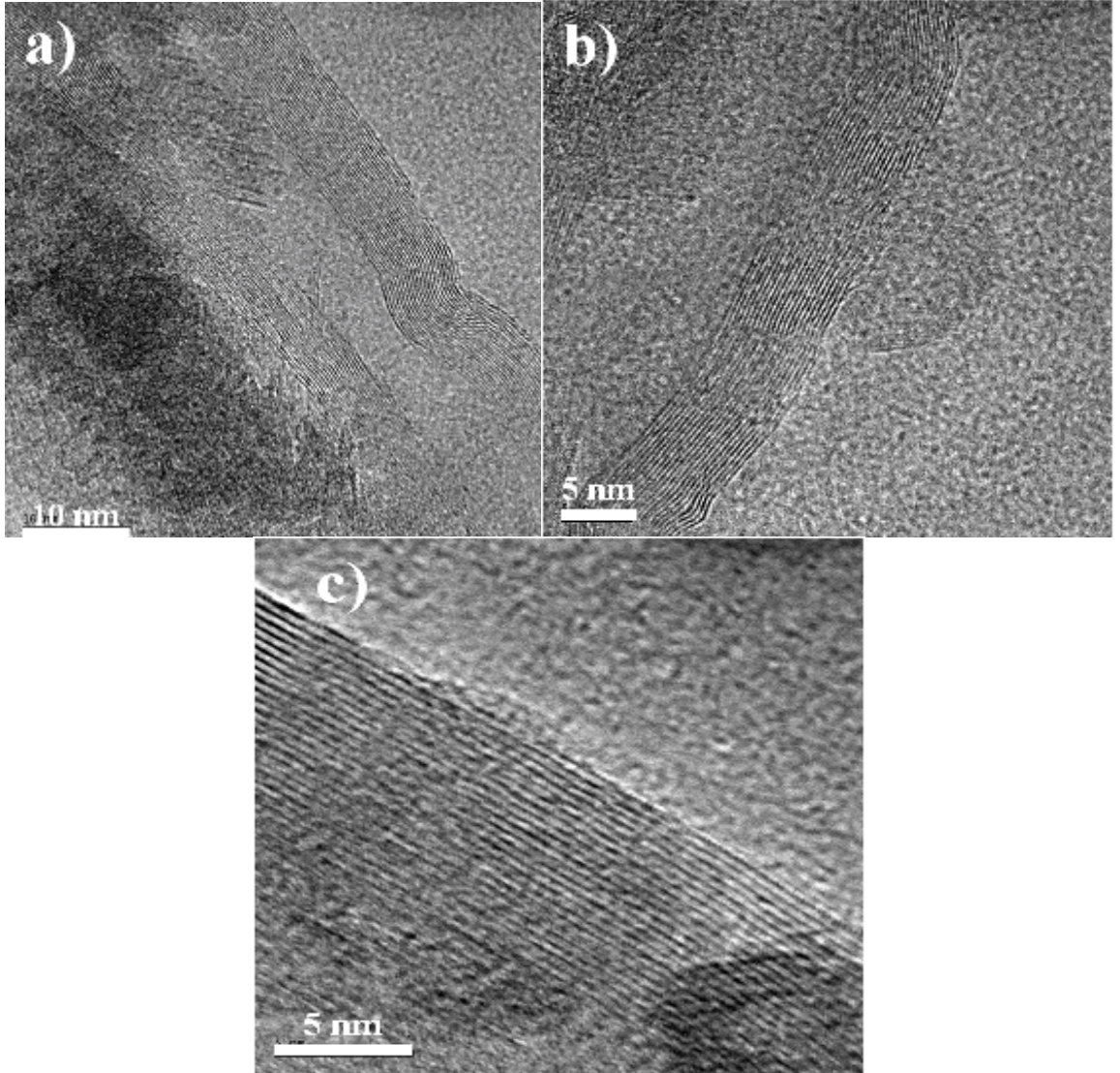
hidrotermal koşullarda karbon nanotüplerin hasara uğramadıkları anlaşılmaktadır. Elde edilen görüntüler nanotüplerin sentezleme esnasında yapıda bulunan fonksiyonel gruplar ile etkileşime girerek elektriksel olarak yüklendikleri ve böylelikle birbirlerini iter ve böhmit partiküllerini yüzeylerine çeker hale geldiklerine kanıt oluşturacak niteliktedir. Şekil 6.11e ve f'de böhmit parçacıklarının boyutlarının 30–40 nm arasında olduğu ve küp şeklinde morfolojilere sahip olan ve dolayısıyla en boy aralarındaki oranın çok düşük olduğu bir yapıda oldukları saptanmıştır.



Şekil 6.12 a), b), c), d), e) CNT'lerin böhmüt partikülleri tarafından çevrelendiğini böylelikle CNT'lerin fonksiyonelleştiğini ve büyük boyutlu topaklaşmaların meydana gelmeyecek yapıda disperse olduğunu ve ana faz ile CNT'ler arasında bağlanmaların gerçekleştiğini gösteren TEM görüntüleri e) ve f) Hidrotermal sentezlemeyle üretilmiş küp şekilli (kırmızı çemberlerle gösterilmektedir.) 30–40 nm boyutlu böhmüt parçacıkları.

Geleneksel fonksiyonelleşme yöntemi olan yoğunlaştırılmış nitrik ve sülfürik asit bileşimleri ile karbon nanotüplerin işlem görmesi yapılarında hataların oluşmasına ve aynı zamanda karbon nanotüplerin yapılarından kayıpların gerçekleşmesine neden olmaktadır; bu nedenle

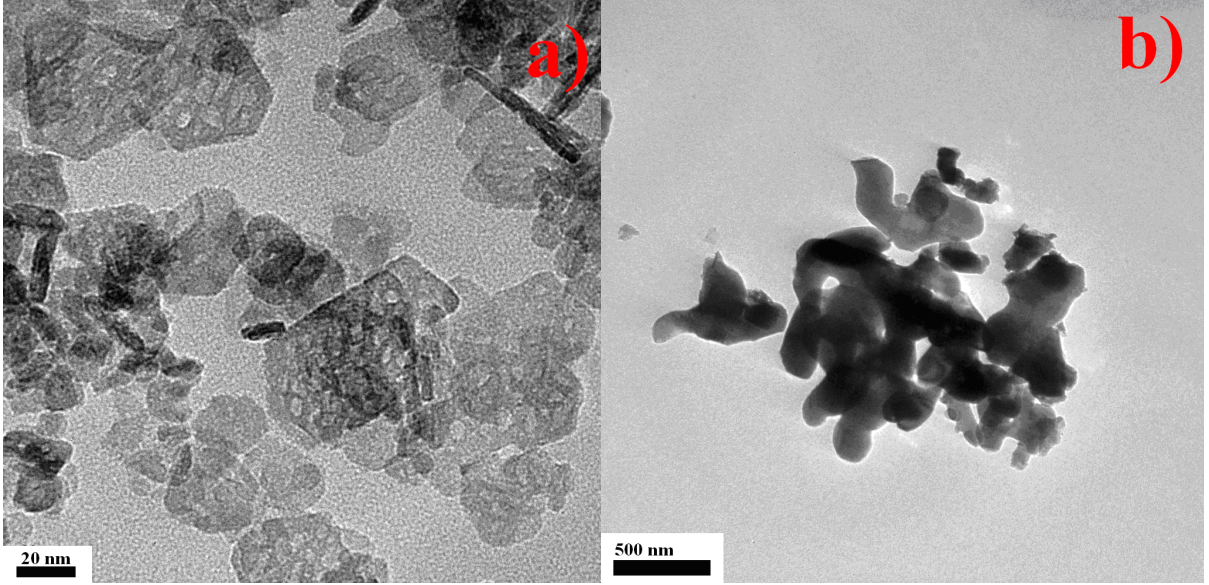
geleneksel fonksiyonelleşme yöntemine bir alternatif olarak öne sürülen karbon nanotüplerin hidrotermal koşullarda fonksiyonelleşmesi işlemi sonucu yapılarında hata barındırıp barındırmadıkları saptanmaya çalışılmıştır. Bu nedenle karbon nanotüplerin duvarlarının TEM ile yüksek büyütmelelerde görüntülenmesi ile modifikasyonu sonucu meydana gelen durum saptandı (Şekil 6.13). Yapılan detaylı gözlemler neticesinde Şekil 6.13 a,b ve c'deki TEM görüntülerinin her birinde olduğu gibi karbon nanotüplerin duvarlarında hataların varlığına dair herhangi bir veri bulunmamıştır.



Şekil 6.13 a), b), c) Karbon nanotüplerin yüksek büyütmelelerde görüntülenmiş duvarları.

Böhmitin 550°C'de 1 saat ve 1200°C'de 1 saat sinterlenerek elde edilen, sırası ile γ -Al₂O₃ ve α -Al₂O₃'ün TEM resimleri Şekil 6.14'de görülmektedir. Gama alümina kristalleri (Şekil 6.14)

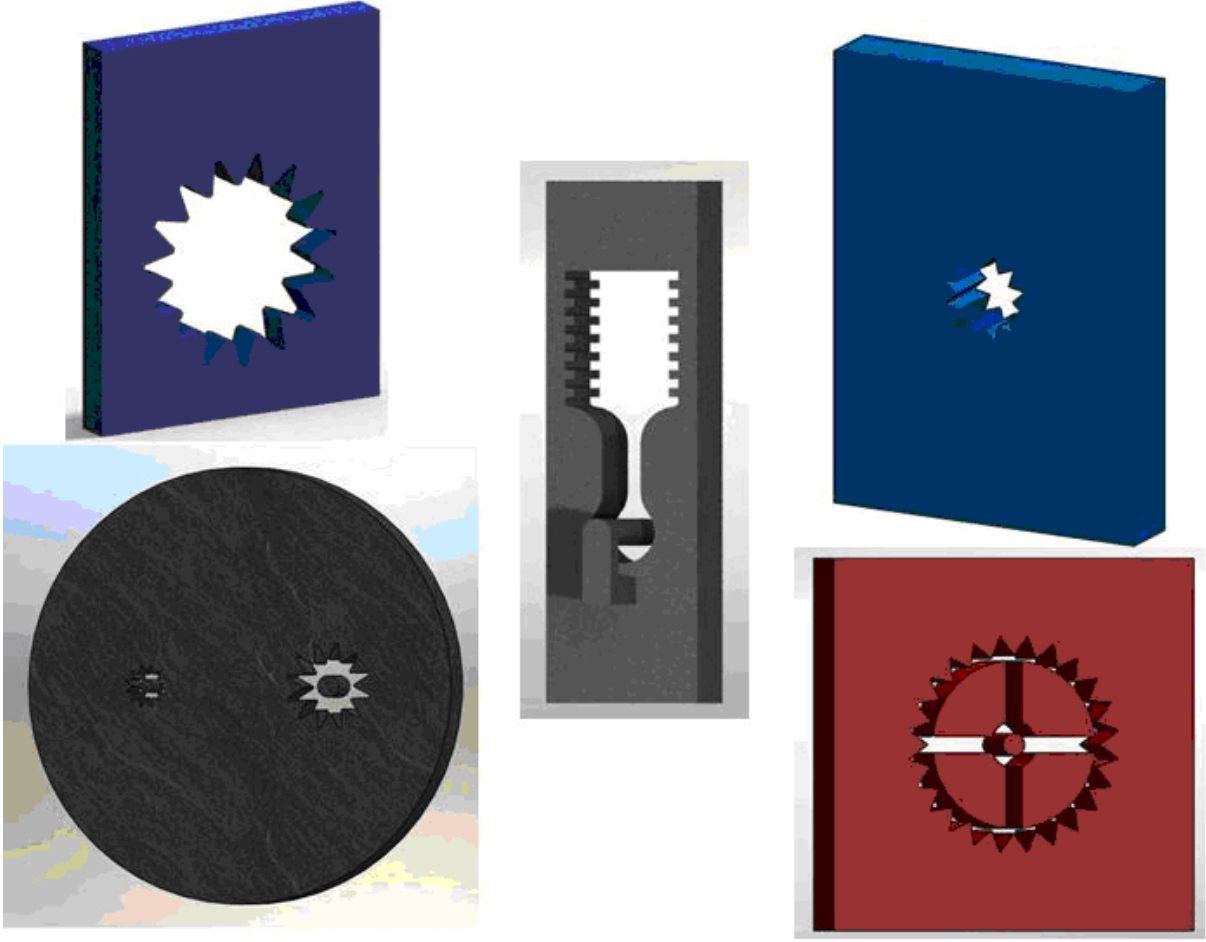
dönüştükleri böhmit kristallerinin kübik ya da eşkenar dörtgen olan morfolojilerini korumakla birlikte, özellikle kristal ve fiziksel bağlı suyun yapıdan uzaklaşması ve böhmit-gama alümina faz dönüşümü nedeniyle gözenekli bir yapıya büründüğü; bu nedenle muhtemelen böhmite göre daha yüksek bir yüzey alanına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Alfa alümina partikülleri yüksek sıcaklıkta gerçekleşen sinterleme nedeniyle kaynaşan böhmit partiküllerinin karmaşık şekilli yapılar oluşturmasıyla meydana gelmiştir.



Şekil 6.14 a) 550°C’de sinterlenen böhmit ile elde edilen Gama alümina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), **b)** 1200°C’de sinterlenen böhmit ile elde edilen alfa alümina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

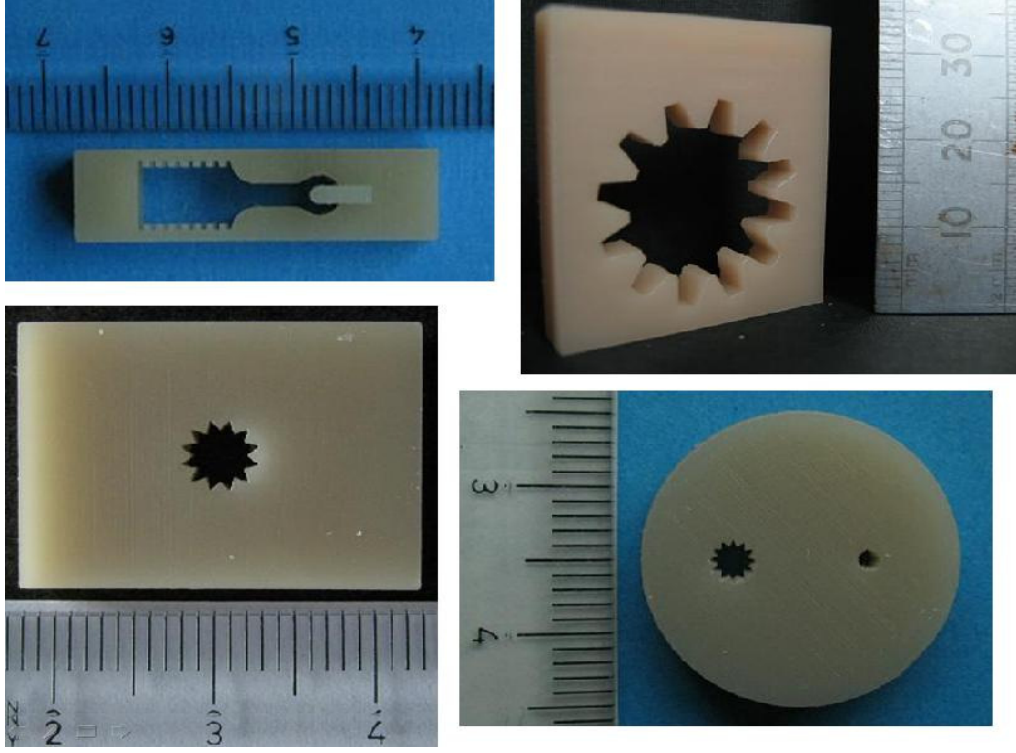
6.4 Kalıp Tasarımı ve Üretimi

EKB işlemi esnasında birikim elektrodunun önüne bağlanan kalıplar vasıtasıyla şekillendirme gerçekleştirildi. Solidworks çizimleri sayesinde kalıp tasarımları yapıldı (Şekil 6.15) ve hızlı prototipleme cihazı ile kalıplar üretildi.



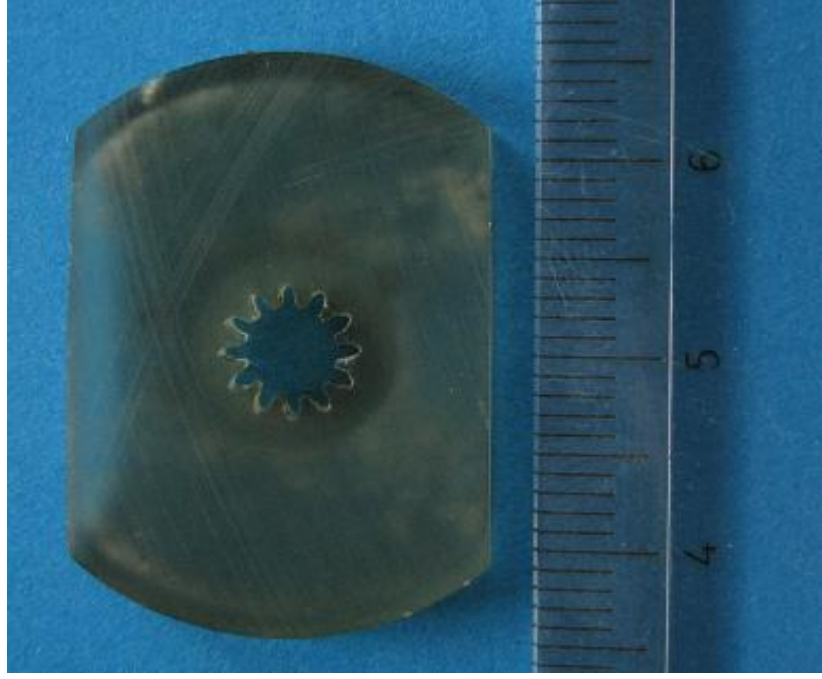
Şekil 6.15 Çeşitli kalıpların solidworks çizimleri.

Solidworks çizimleri STL formatına çevirilerek hızlı prototipleme cihazı ile polimer kalıplar çeşitli boyutlarda üretildi (Şekil 6.16).



Şekil 6.16 Hızlı prototipleme ile üretilmiş polimer kalıplar.

Hızlı prototipleme ile üretilen polimer kalıplar üretim yöntemi gereğince yüksek oranda porozite içerdiğinden EKB işlemi esnasında kullanılan alkolik solventlere maruz kaldıklarında alkollerini emerek şekil bozukluğu oluşması ve polimer malzemenin alkol içinde bozunuma uğraması nedeniyle bu kalıplar ilk kullanımlarının ardından kullanılamaz hale gelmekteydi. Bu nedenle el yapımı polimer kalıplar, plastik ve metal dişliler polyester reçine kullanılarak elde edilmiş ve deneylerde tekrar tekrar kullanılmıştır (Şekil 6.17).



Şekil 6.17 Polyester reçine kalıplanarak elde edilmiş el yapımı kalıplar.

6.5 Elektrokinetik Biriktirme

Seramik kompozit tozlarının şekillendirilmesi için elektrokinetik biriktirme yöntemi (EKB) kullanıldı. Bir koloidal süreç olan EKB işleminden önce seramik tozlarından çeşitli süspansiyonlar hazırlanarak çatlak oluşumu meydana gelmeyen uniform birikimlerin eldesi için süspansiyon parametrelerinin en uygun duruma getirilmesi sağlandı. Süspansiyon parametreleri çeşitli solventler, katkı malzemeleri ve kullanılan tozun cinsi ile değişeceğinden yapılan deneme yanılmalarla en uygun süspansiyonların elde edilmesine çalışıldı, akabinde EPD işlemi esnasında işlem parametreleri de (konsantrasyon, süre, voltaj) optimize edilerek en uygun potansiyel fark ve süre saptandı.

6.5.1 EKB İşlemi için Kullanılan Seramik Tozlar

CNT/böhmit ve alumina tozları EKB işlemi için kullanılmıştır. CNT'lerin 560°C 'nin üzerinde oksitlenmeleri neticesinde CNT/ alümina kompozit üretiminin kontrollü atmosferde olması gerekliliğinden CNT/böhmit süspansiyonları kalsine edilmemiş ancak Böhmitin 1200°C 'de kalsinasyonu sonucunda alfa alümina elde edilmiş ve monolitik alümina tozları ile gerçekleştirilen EKB işleminde alfa alümina kullanılmıştır.

6.5.2 EKB için Süspansiyon Hazırlama İşlemi

Birçok malzeme EKB prosesi için gerekli olan yüzeyde bir elektrik yükü oluşumunu doğal olarak polar sıvı bir ortama maruz kaldıklarında sağlama eğilimindedir (Besra ve Liu, 2007);

ancak EKB için etkin süspansiyonlar hazırlanırken süspansiyon içinde asıltı halinde bulunacak partiküllerin ve sıvı ortamın fizikokimyasal doğası, partiküllerin yüzey özellikleri ve katkı malzemelerinin, özellikle dispersantların (organik makro moleküller) türü ve miktarının etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Bahsedilen parametrelerin her biri dikkatlice kontrol edilmelidir; ancak birçok parametere birbirleri ile ilişkilidir ve başarılı bir EKB süreci ağırlıklı olarak süspansiyon parametrelerine bağlıdır.

6.5.2.1 Solvent Seçimi

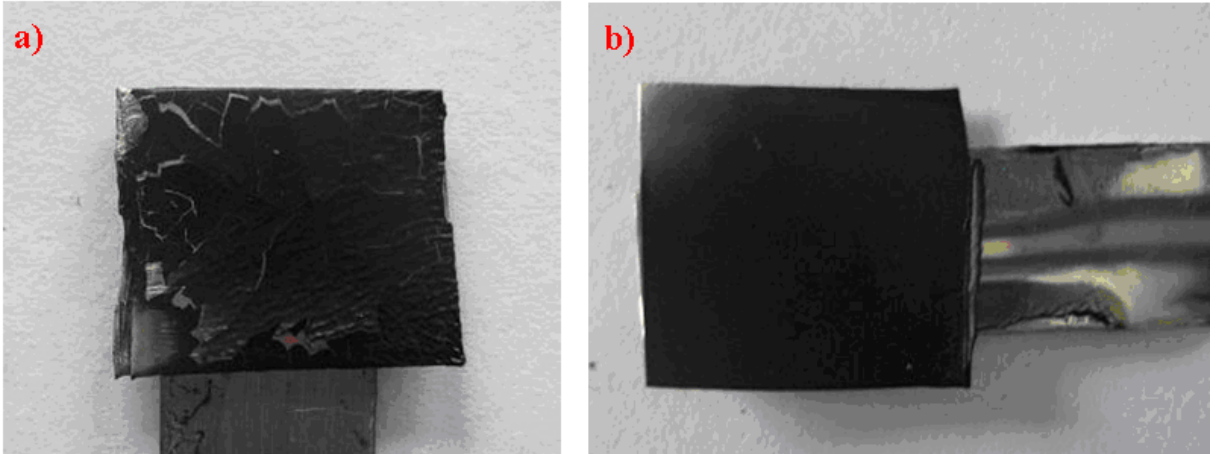
Solventler süspansiyon içinde seramik parçacıkları taşıyan araçlar gibi düşünülebilir ve bu nedenle önemli süspansiyon parametrelerinden biridir; ayrıca EKB’de kullanılacak bir solventin içinde bulunacak olan katkı malzemeleri ortamda mutlaka çözünmelidir; böylece solvent seçimi katkı malzemelerinin de solvante uygun olarak seçimini gerektirir.

Bütanol, izopropil alkol (ipa), aseton, etanol, metil etil keton ve su solventler olarak denenerek CNT/böhmit ve alumina tozları için en uygun solventlerin bulunması amaçlanmıştır. Kullanılacak süspansiyonların dielektrik sabitin yüksek olması elektriksel çift tabakanın kalınlığını arttırıcı özellik gösterir ve bu durum da parçacıkların zeta potansiyelini arttırarak süspansiyon içindeki parçacıkların birbirini itebilirliğinin artmasına neden olur; böylece kararlılığın artmasından önemli rol oynar. Bu nedenle ilk çalışmalarda dielektrik sabiti yüksek olan sıvılar kullanılmaya çalışılmış; ancak yapılan deneyler neticesinde dielektrik sabitin solvent seçiminde tek kistas olmadığı sonucu ortaya çıkmıştır.

Su yüksek dielektrik sabitine sahiptir, ancak bir solvent olarak su kullanıldığında elektrodalarda gaz oluşumu (elektroliz esnasında katotta hidrojen, anottan oksijen oluşur.) nedeniyle gözenekli birikimlerin oluşmasına neden olduğundan su kullanılarak gözeneksiz parçaların imali mümkün olamamaktadır. Metil etil keton ile oluşturulan süspansiyonlar içinde seramik tozlar kısa sürede çökme gösterdiğinden uygunsuz bulunmuş, aseton ile elde edilen süspansiyonlarda ise düşük kararlılıkta olmasının yanında asetonun kolay buharlaşabilirliği kurutma esnasında birikime zarar verebileceğinden uygun bulunmamıştır. Metil etil keton ve aseton süspansiyonlarında sedimantasyon testleri sonucunda büyük partiküllerin büyük çoğunluğunun çökmesinin 1 dakika gibi kısa sürelerle gerçekleşmesi EKB esnasında eş kalınlıkta olmayan ve yüzey pürüzlülüğü yüksek birikimlerin oluşumuna yol açmaktadır.

Litaratürde alumina süspansiyonları hazırlanırken su dışında en çok kullanılan solvent etanol olarak gözükmese rağmen böhmitin kalsinasyonu ile elde edilen alümina tozlarıyla meydana getirilen etanol süspansiyonlarında bütanol ve ipa süspansiyonlarına göre düşük kararlılık

gözlenmiştir. Etanol süspansiyonları aseton ve metil etil keton süspansiyonlarına göre daha kararlı olmasına rağmen EKB esnasında süspansiyon içindeki partiküllerin çözelme hızının daha da artıyor olması göz önünde bulundurulmuştur; ayrıca CNT/böhmit tozları ile hazırlanan etanol süspansiyonlarının kurutma esnasında çatlama eğilimleri etanolun EKB için bu tozlar kullanıldığında uygun bir solvent olmadığına göstergesi olmuştur; lakin ince birikimler ve ısı değişimlerinin hızlı yaşanmadığı ortamlarda etanol süspansiyonları kullanılabilir. Bütanol ve ipa süspansiyonları diğer solventlere göre daha üstün süspansiyon kararlılıkları göstermişlerdir. Bütanol süspansiyonları kararlılaştırma işleminden geçirilmeden kullanılabilir kadar yüksek kararlılık göstermektedir. Aslen bütanol-alümina süspansiyonlarının sedimantasyon testleri esnasında ilk dakikalarda belirli oranlarda çökme göstermesinin ardından süspansiyon içinde haftalarca çökme göstermeyen partikül muhteviyatı vardır. Ancak katkı malzemeleri kullanılarak süspansiyon içindeki çökelmeyen partikül miktarı arttırılmaya çalışılmış böylece kısa sürelerle işlemler gerçekleştirilerek EKB esnasında muhtemel hızlı çökme sorununun da önüne geçilmiştir. Bütanol diğer solventlerden daha düşük çatlama eğilimi nedeniyle CNT/böhmit ve alümina süspansiyonlarında ipa yerine de tercih edilerek bütün deneylerde tercih edilen solvent olmuştur (Şekil 6.18).



Şekil 6.18 a) %2'lik CNT/böhmit etanol süspansiyonunun bikrim sonrası çatlama eğilimi, **b)** %2'lik CNT/böhmit bütanol süspansiyonu kurutma esnasında etanol süspansiyonlarına göre daha az çatlama eğilimi göstermektedir.

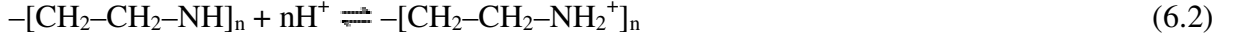
6.5.2.2 Katkı Malzemeleri

Süspansiyonların kararlılığını arttırmak için solvente bağlı olarak çeşitli polimerik katkı malzemeleri denenmiş ayrıca süspansiyonlarda partiküllerin nötr yüklendiği pH değeri olan

izoelektrik noktadan kaçınmak için pH, asit ve bazlarla değiştirilerek en uygun duruma gelmesi sağlanmıştır. Polielektrolitlerin de (solventlerde çözünen organik makromoleküller) yapıya katıldığında süspansiyonun IEP'sini ötelediği, partiküllerin zeta potansiyelini değiştirdiği de göz önünde bulundurulmuştur. Kararlılığın mümkün olduğu bazı solventler hazırlanabilse de EKB'nin uygulanabilirliği olmadığından kullanılmamışlardır. Örneğin; CNT/böhmit tozlarının su ile oluşturulan süspansiyonlarında deneylerde duramax d-3005 dispersantı ile tamamen kararlı süspansiyonlar elde edilmiştir; fakat elektrotlardaki gaz oluşumu suyun kullanımını imkansız hale getirmiştir. Ayrıca; gaz oluşumunu azaltmak amacıyla voltaj değeri 3 volt gibi değerlere düştüğünde arzu edilen kalınlıkta birikimler elde edilememiştir. Bu durumun nedeni uygulanan elektrik alanın parçacıkları itici kuvvetinin 3V gibi potansiyel fark değerlerinde yetersiz olmasıdır. Bu nedenle suyun çözücü gücünün yüksek olması sayesinde kararlı süspansiyonların elde edilebilirliğinin suda yüksek olmasına rağmen gaz çıkışı nedeniyle kullanımı imkânsızdır. Ancak konsantrasyonun çok yükseltip voltaj değerinin partiküllerin hareketini mümkün kılacak kadar çok ve elektrolizi önemsiz kılacak kadar az bir voltaj değerinde tutulması ile su ile oluşturulan süspansiyonlar tamamen kararlılık gösterdiği takdirde uzun işlem süreleriyle arzu edilen birikimlerin gerçekleşmesi muhtemeldir.

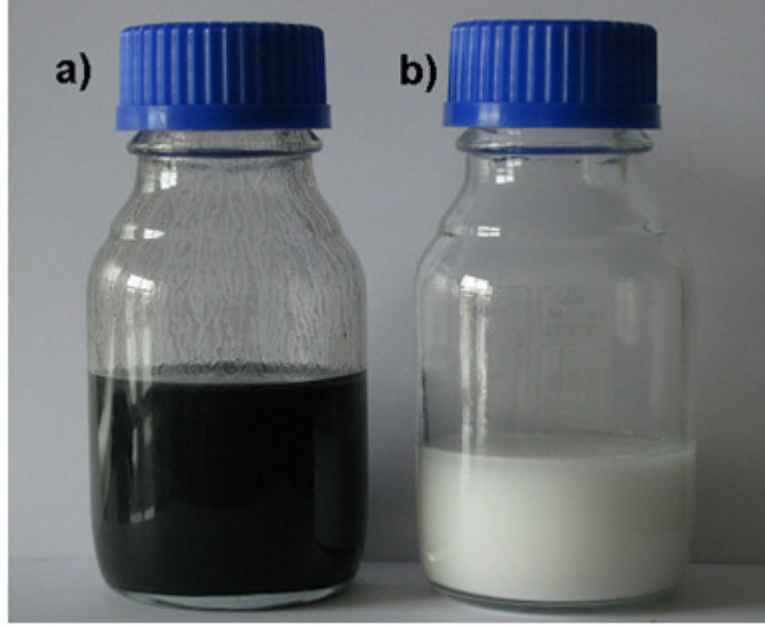
Bütanol süspansiyonları katkısız olarak yüksek kararlılıkta ve kurutma esnasında çatlama eğiliminin az olmaları nedenleri ile seçilmiş ve PEI (polietileneimine) ilavesi ile kararlı süspansiyonlar elde edilmiştir. Alfa alümina süspansiyonları için kararlılığın elde edilmesi amacıyla 100 ml'lik ağırlıkça %3 seramik tozu içeren süspansiyonlara 0,1 ml PEI eklenmesiyle uzun süre kararlılık (haftalarca çökme eğilimi göstermeyen) sağlanmıştır (Şekil 6.19). PEI katkısının daha fazla olduğu durumlarda süspansiyonun vizkozitesinde ve kararlılığında belirgin bir fark gözlenmemiştir. (Vizkozitedeki değişimlerin gözlemleri görsel verilere dayandığından kesinlik belirtmemektedir.) Bu nedenle kararlı süspansiyon elde edilmesinde yukarıda belirtilen miktarların üzerine çıkılmamıştır. Bu duruma ek olarak, kararlılığa da katkıda bulunan ve parçacıkların süspansiyon içinde elektrik alan uygulandığında daha hızlı hareket etmesine (elektrokinetik hareketlilik) ve birikmesine imkânını sağlayan asit ilavesi ile pH değerleri değiştirildiğinde PEI katkılı süspansiyonlarda PEI moleküllerinin pozitif iyonlarla etkileşime girip genişleyerek parikül yüzeylerinde daha az PEI ile kararlılığın sağlanması durumu meydana gelmektedir. Böylece gereğinden fazla PEI katkılı süspansiyonlarda parçacık yüzeyine PEI molekülleri yapışmayıp süspansiyonda serbest halde kalmakta ve vizkoziteyi artırarak EKB'nin olumsuz etkilenmesine neden olabilmektedir. Bu duruma imkân vermemek için PEI katkısı en uygun seviyede ayarlanmaya

çalışıldı. (6.2)'de PEI molekülünün birim formülü gösterilmektedir. PEI'nin fonksiyonel amin grubu süspansiyon içinde protonları adsorblama özelliği gösterir ve böylece pozitif yüklenir.



PEI katkılı alfa alümina süspansiyonlarında tamamen kararlılığın %1'den az katı partikül katkısı olduğunda gerçekleştiği saptanmıştır. CNT/böhmit süspansiyonları için tamamen kararlılığın 100ml'lik ağırlıkça %3'lük süspansiyona yaklaşık olarak 0,1 ml ve daha fazla PEI eklenmesiyle gerçekleştiği görülmüştür. pH değerleri HCl ve HNO₃ gibi asitler katılarak ayarlanmıştır.

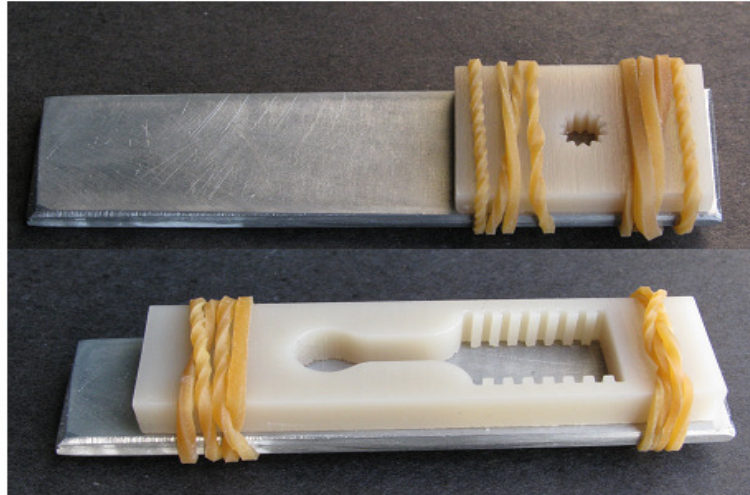
Bütanol ile CNT/böhmit ve alümina süspansiyonları hazırlandığında parçacık konsantrasyonundan bağımsız olarak süspansiyonların pH'ı 5,5 değerinde olduğu bulunmuştur. Süspansiyonların katkısız haldeyken asidik olmasının nedeni bütanol gibi alkollerin proton verici olarak görev yapması bu sayede ortamın ve partikül yüzeylerinin artı yüklenmesine neden olmasıdır. Katkısız bütanol süspansiyonlarında partiküller pozitif yüklenmeleri nedeniyle katoda birikme eğilimi göstermektedirler. Ayrıca kullanılan solventin dielektrik sabiti süspansiyonun IEP'nini öteleme özelliğine sahiptir (Zhitomirsky, 2002). Zeta potansiyeli ölçümleri yapılmadığından bu süspansiyonlarda elektrokinetik hareketliliğin sağlanmadığı pH değerlerinin daha önce yapılan çalışmalardan ve deneysel çalışmalardan pH 8-9 olarak düşünülmüş; dolayısı ile EKB işlemleri esnasında amonyak gibi pH değerini yükselten bazik katkı malzemeleri kullanmaktan kaçınılarak HCl ve HNO₃ gibi asitler kullanılarak pH'ın 3 ya da 4 olduğu süspansiyonlar hazırlanmıştır.



Şekil 6.19 Uzun süre kararlılık gösteren bütanol ile hazırlanan PEI katkılı **a)** MWCNT/böhmit ve **b)** alfa alümina süspansiyonlarının resimleri.

6.5.3 EKB ile Şekillendirme Süreci

EPD işlemi iletken olmayan mikro dişli şeklindeki boşluklar içeren dişi modellerin birikim elektrodu üzerine bağlanması ardından birikimlerin yüzeyleri elektriksel olarak yüklenmiş parçacıklar uygulanan elektrik alanının etkisiyle kalıp boşluklarına birikerek şekillenmiş seramik birikimler elde edilmiştir. Şekil 6.20 elektrod üzerine lastik bantlar ile monte edilen kalıpların işlem öncesindeki resimlerini göstermektedir.



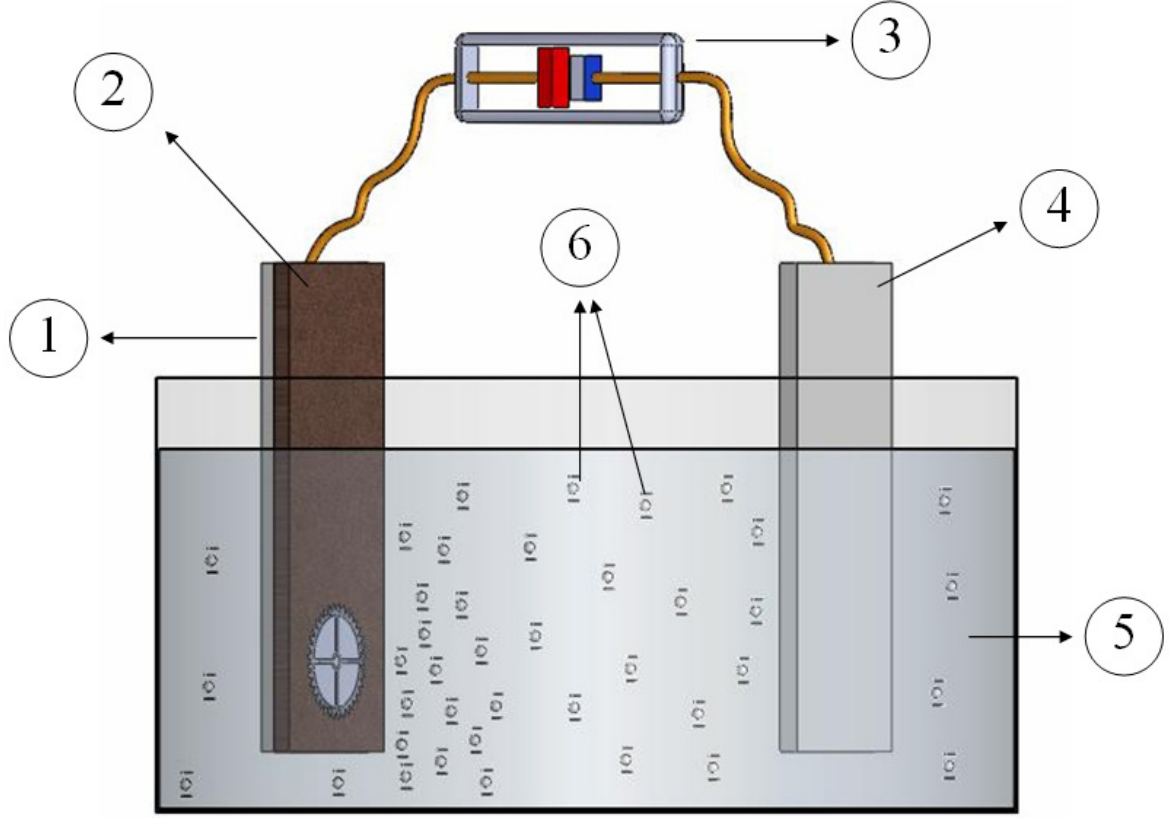
Şekil 6.20 Birikim elektrotları üzerine monte edilmiş polimer kalıplar.

CNT/böhmit bütanol süspansiyonları için 30-100V aralığında gerilimler ile 1 dakikalık işlem süreleri ve alfa alümina için 30V gerilimle 1 ya da 2 dakikalık işlem süreleri uygulanmıştır.

İşlem süreleri ve voltajların değişik varyasyonları denenmiştir. Şekil 6.21’de EPD hücrenin şematik çizimi gösterilmektedir

Böhmit süspansiyonlarında kullanılan işlem parametreleri alümina için kullanılan işlem parametrelerinden farklılık göstermektedir. Bu durumun nedeni alfa alümina parçacıklarının yüzeylerinin zeta potansiyellerinin dağılımı düzenli olmadığına süspansiyonlarının kararsızlık göstermesi olabilir. HT ile üretilen böhmit tozlarının en boy aralarındaki oranın düşük olduğu eşkenar dörtgen biçimli yapıda olmaları nispeten küresel partiküllermiş gibi özellik göstermelerine neden olmaktadır ve böhmit parçacıkları kalsinasyon sonrasında karmaşık şekilli alümina parçacıklarına dönüştüklerinden alümina süspansiyonlarının daha az kararlılık ve EPD sırasında daha farklı davranış gösterdikleri ortaya çıkmıştır.

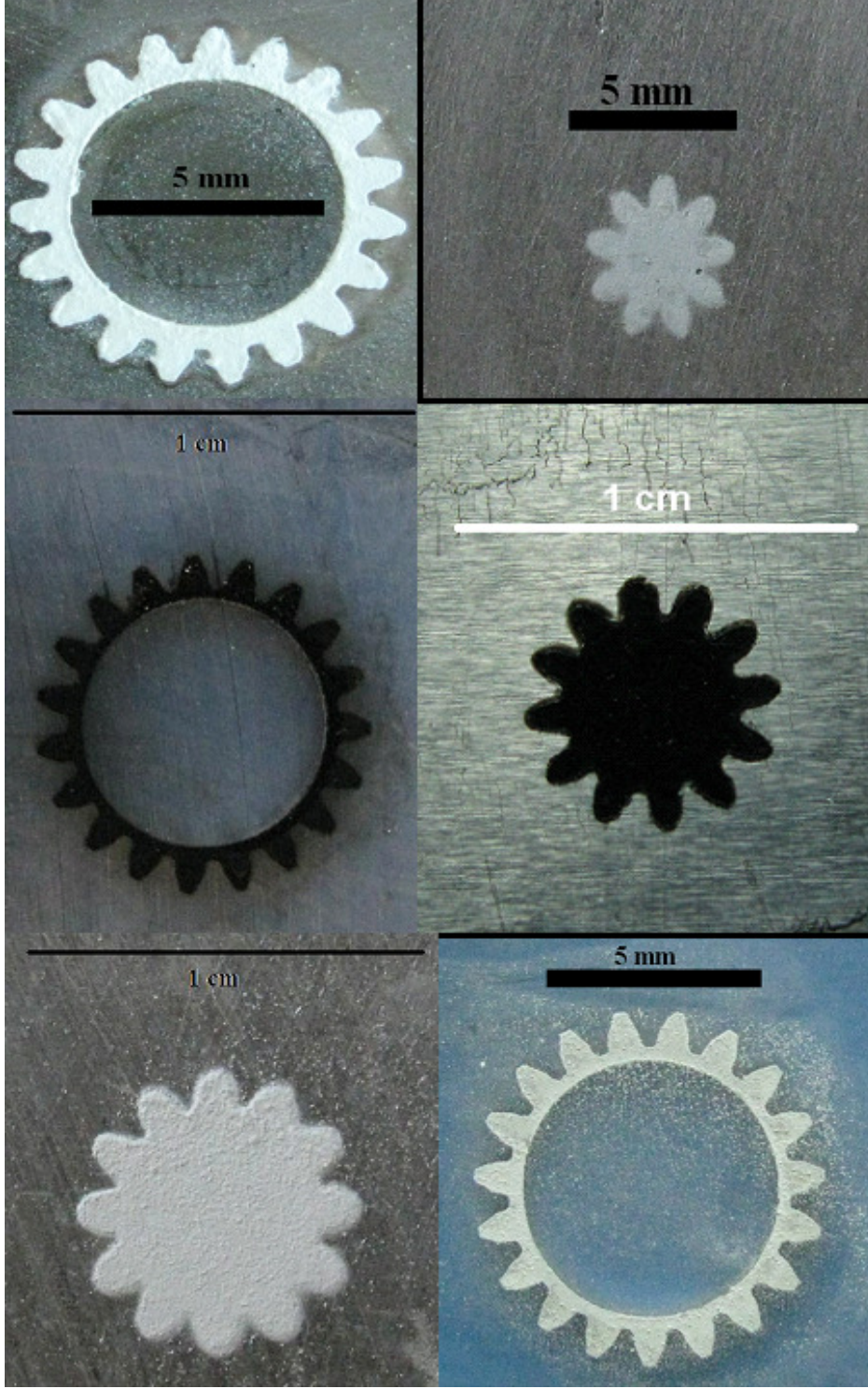
Ticari alümina da kullanılarak böhmit kalsinasyonu ile elde edilmiş alüminanın EKB davranışları incelenmiştir. Bu hususta HT ile üretilen alümina tozları ve ticari alümina ile aynı işlem koşullarında EKB işlemleri gerçekleştirildiğinde ticari alümina ile elde edilen birikimlerin çok daha mukavemetli, yoğunluğu yüksek ve daha kalın oldukları gözlenmiştir.



1. Birikim elektrodu (anot)
2. İletken olmayan kalıp
3. Doğru akım güç devresi
4. Karşı elektrot
5. Süspansiyon
6. Negatif yüklenmiş partiküller

Şekil 6.21 EPD hücresinin şematik gösterimi.

HT ile üretilen alümina kullanılan süspansiyonlarda birikim kalınlığı çeşitli katkı malzemelerinin eklenmesiyle değiştirilmeye çalışılmış; ancak mümkün olmamıştır. Bu durumun nedeni birikim elektrodu üzerindeki alümina tabakasının elektrotun iletkenliğini düşürücü, engellenemeyen bir etki yapması ve neticesinde parçacıkların birikmesi için gerekli elektriksel çekim gücünün ortadan kalkmasına neden olmasıdır. (etkin bir birikim için elektrotların iletkenliklerinin yüksek olması gerekmektedir.) Şekil 6.22’de EKB işleminin sonunda elde edilen dişli şekilli birikimlerin resimleri gösterilmektedir.

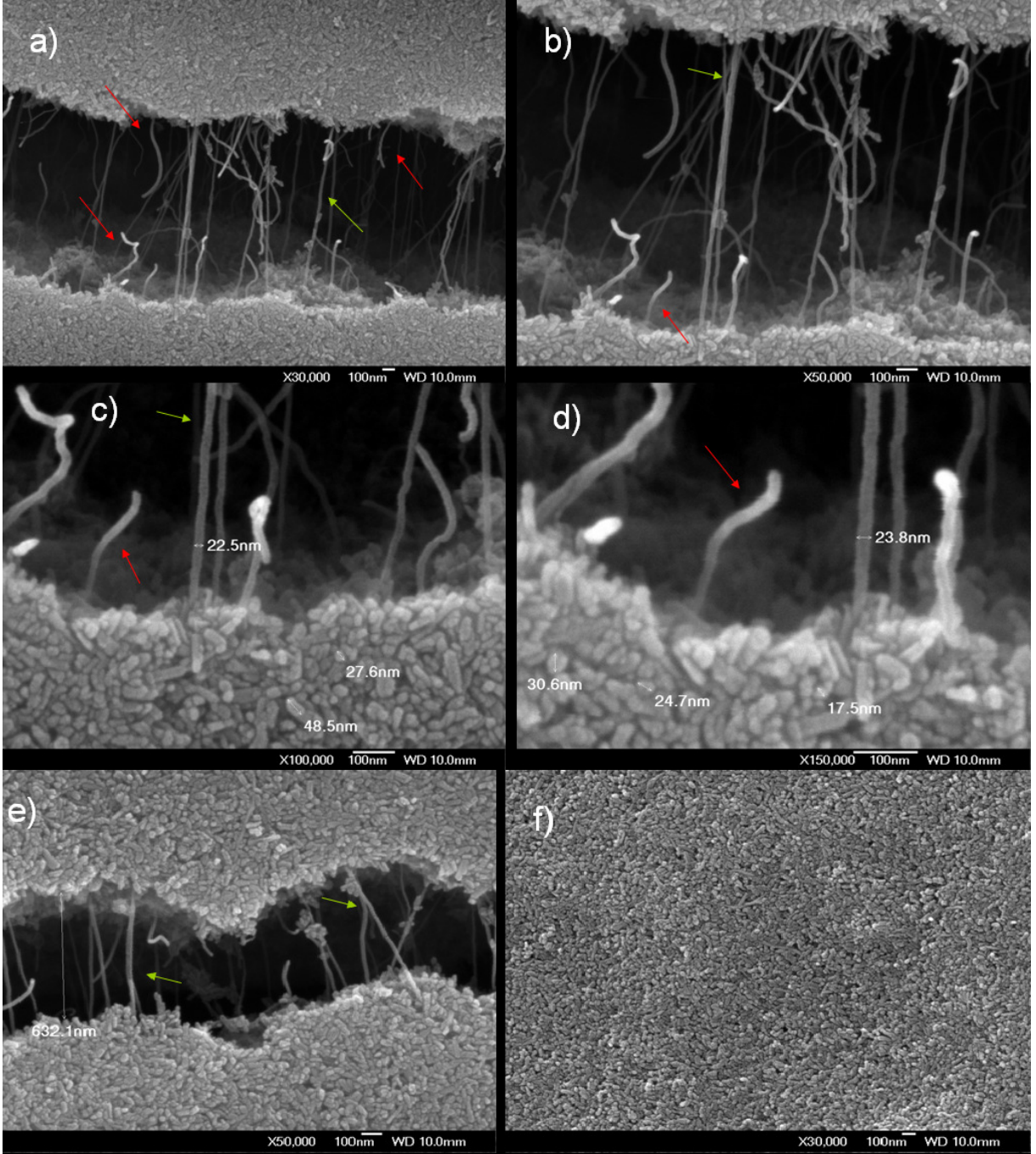


Şekil 6.22 EKB prosesi ile üretilen mikro dişlilerin resimleri. Siyah birikimler CNT/böhmit ile elde edilen birikimleri beyazlar ise alfa alümina ile elde edilen birikimleri göstermektedir.

6.5.3.1 Elde Edilen Sinterlenmemiş Birikimlerin SEM Analizleri

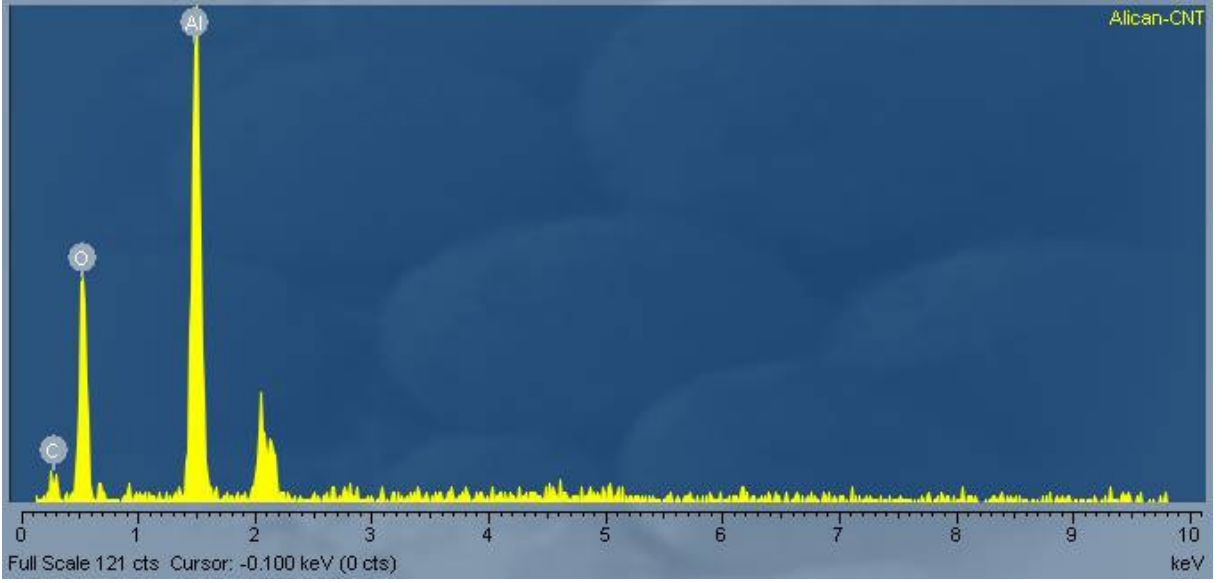
Sem analizleri Jeol FESEM 7000F model elektron mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.23'de görüldüğü gibi EKB yöntemi ile elde edilen CNT/böhmit birikimleri oldukça yoğun

ve boşluklar içermeyen bir yapıdadır. Karbon nanotüp katkısı ile iki farklı tokluğu artırıcı mekanizmanın varlığı saptanmıştır. Şekil 6.23a, b, c ve d’de kırmızı oklarla belirtilmekte olan bazı karbon nanotüpler çatlak ilerlemesi esnasında buldukları yuvalardan çıkarak fiber sıyrılması mekanizması adı ile bilinen durumu meydana getirmektedirler. İkinci bir mekanizma ise yeşil oklarla gösterilmektedir. Çatlağın duvarları arasında karbon nanotüplerin köprü oluşturup çatlağın açılmasını engelleyici bir görev üslenerek köprüleme mekanizmasını gerçekleştirdiği görülmektedir (Şekil 6.23a, b, c,d ve e); ayrıca böhmit parçacıklarının 20-40nm arasında değişen boyutlarda olduğu ve en boy oranlarının oldukça düşük olduğu Şekil 6.23’de görülmektedir. Şekil 6.23’de karbon nanotüplerin böhmit ana faz içinde homojen dağılım gösterdiği, herhangi bir topaklaşma eğiliminin olmadığı görülmektedir.



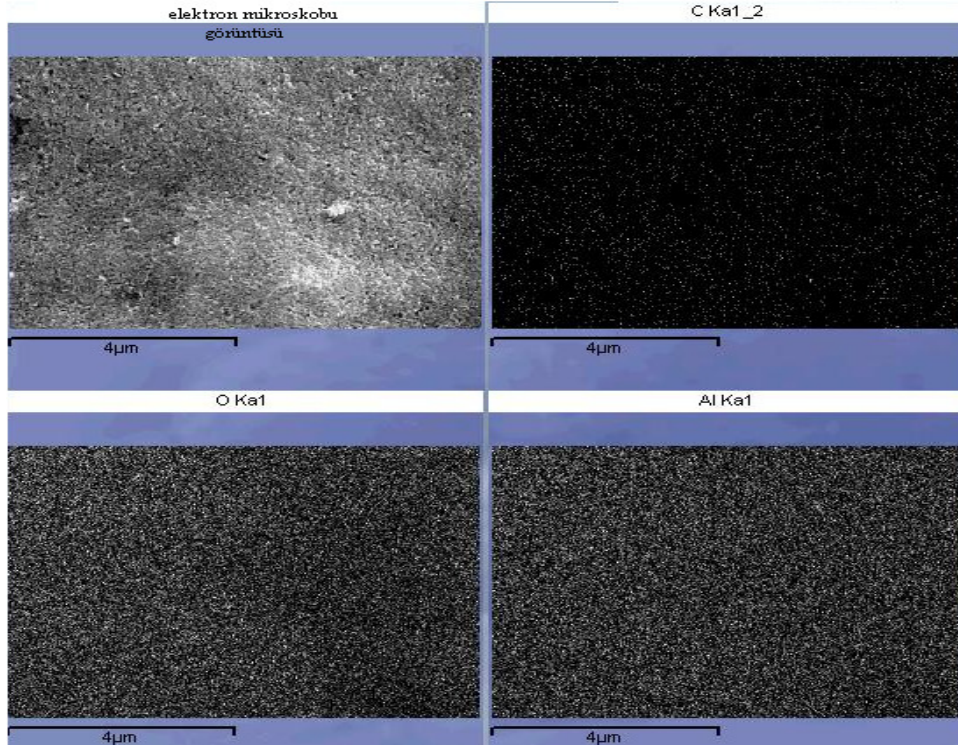
Şekil 6.23 EKB işlemi ile şekillendirilmek amacıyla biriktirilmiş CNT takviyeli böhmüt'in SEM resimleri **a)**, **b)**, **c)**, ve **d)**'de kırmızı oklar yaklaşık olarak 630nm boyundaki mikro çatlığın ilerlemesi esnasında fiber sıyrılması mekanizmasının gerçekleştirdiği bölgeleri işaret etmektedir. **a)**, **b)**, **c)** ve **e)**'deki yeşil oklar ise karbon nanotüplerin gerçekleştirdiği köprüleme mekanizmasını işaret etmektedir.

SEM analizlerinin ardından EDS analizleri yapılarak elementer bileşimin oranları saptanmış (Şekil 6.24) ve elementer haritalama işlemi (Şekil 6.5) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.24 CNT/böhmit birikmlerinin EDS analizi.

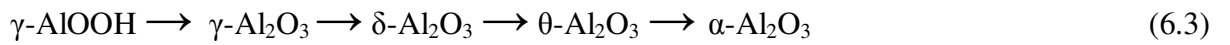
İncelenen CNT/ γ -AlOOH kompozitinin elementer bileşimi %0.85 CNT, %44.6 Al, %52.87 oksijenden oluşmaktadır. EDS analizleri sonucu yapıda ağırlıkça %7.89 karbon, %52,59 oksijen ve %39,52 alüminyum bulunduğu saptanmıştır. Karbon oranının yüksek oluşu analizin yapıldığı bölgenin karbon naotüplerce yoğun olan bir bölge olması nedeniyledir. . EDS yapıda var olması beklenen elementlerin saptanması için yüzde bileşim ölçümünde ideal duruma göre sapmalar gerçekleşiyor olsa da uygun bir yöntemdir. EDS analizlerinde alüminyumdan küçük atom numaralı elementlerin saptanmasındaki zorluk karbon yüzdesindeki sapmanın ve böhmit yapısındaki hidrojenin analiz sonucu bulunmayışının nedeni olabilir.



Şekil 6.25 CNT/böhmit birikimleri üzerinde SEM’de gerçekleştirilen elementer haritalar.

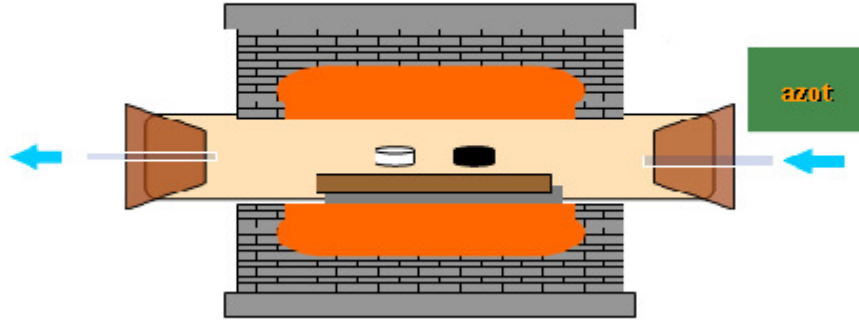
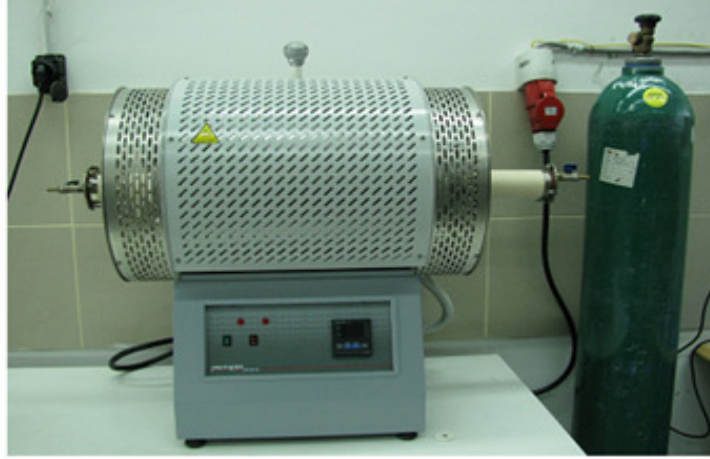
6.6 Sinterleme İşlemi

Hidrotermal sentezleme ile üretilen CNT/böhmit ve böhmit tozları mekanik incelemeler yapmak amacıyla bir kalıp içinde 1 ton basınçla preslenerek tablet (1 cm çap) haline getirilmiş bunun yanında EKB deneylerinde kullanılacak alfa alümina tozlarının üretimi için de sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Böhmit sinterleme esnasında (6.3)’de görüldüğü gibi birçok metastabil alümina fazına dönüşerek yaklaşık olarak 1200°C sıcaklığını aştığında tamamen alfa fazına dönüşür; ancak alfa fazına dönüşümün ardından yüksek yoğunluğun elde edilmesi istendiğinde 1600°C gibi yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Maliyet yükseltici bir unsur olan yüksek sıcaklıkta sinterleme sorunu böhmit tozlarının kristolografik olarak uygun olan modifiye edicilerle katkılandırılması ile yüksek yoğunluğun göreceli düşük sıcaklıklarda (1100–1300°C) elde edilmesi mümkün kılınabilir.



Böhmit tozları alfa alümina tozları elde edilmesi amacıyla 1200°C’de 1 saat sinterlenmiştir.

Tablet üretiminde kullanılacak böhmit ve CNT/böhmit tozları %0,1 alfa alümina ile katkılandırılmıştır. Böhmit ve CNT/böhmit tabletlerinin yüksek yoğunluğa ulaşması için bir tüp fırında (Şekil 6.26) kontrollü azot atmosferinde (karbon nanotüpler 560°C sıcaklığının üzerinde oksitlenme eğilimi göstermektedir.) 1450°C sıcaklığında 3 saat boyunca sinterlenmesi ile karbon nanotüp takviyeli ve monolitik alümina tablet numuneler elde edilmiştir.



Şekil 6.26 Böhmit ve CNT/böhmit tozlarının ve tabletlerin sinterme işleminin yapıldığı tüp fırının gerçek ve şematik gösterimleri.

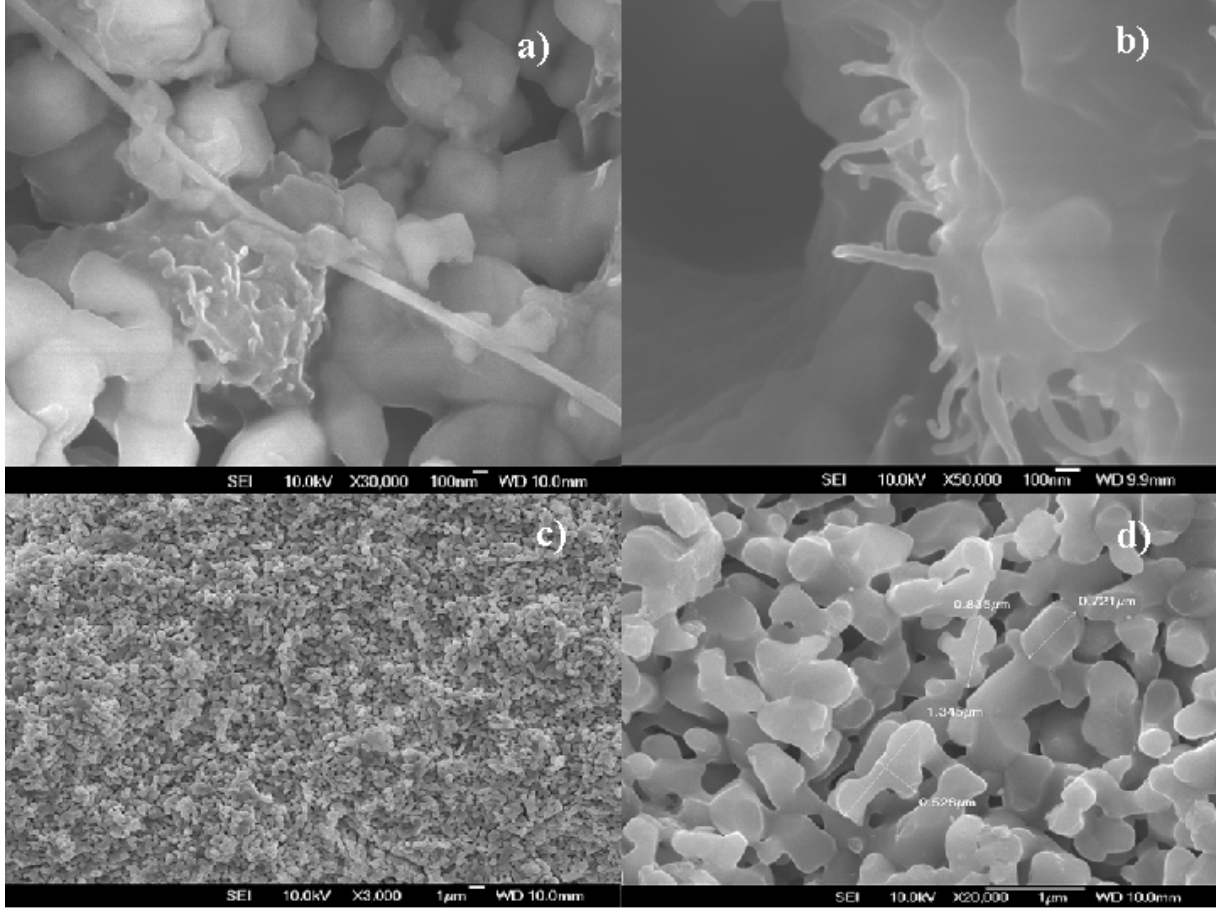
6.6.1 Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu

6.6.1.1 SEM analizleri

Karbon nanotüplerin yapıda dağılımlarının ne şekilde gerçekleştiğinin, mümkünse monolitik alüminaya kıyasla kırılma şeklinde (taneler arası ya da taneler içi kırılma) değişimlerin gerçekleşip gerçekleşmediğinin ve tane boyutlarında değişimlerin olup olmadığının saptanması amacıyla monolitik alümina ve CNT/alümina tabletlerin kırık yüzellerinin SEM analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.27'de CNT/alümina ve monolitik alümina tabletlerin kırık yüzeylerinden alınan

görüntüler bulunmaktadır. Şekil 6.27a nanotüplerin yapıda alümina taneleri ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Şekil 6.27b Karbon nanotüplerin fiber sıyrılması mekanizması ile kırılma esnasında kırığın diğer bölümünden sıyrılarak enerji emici bir özellik göstererek tokluğu artırıcı mekanizmalardan birini meydana getirdiklerini, Şekil 6.27c ve d karmaşık şekilli olan alümina tanelerinin yaklaşık boyutlarının 1 μm civarında olduğunu göstermektedir; ayrıca kompozit yapısının oldukça gözenekli olduğu anlaşılmaktadır.

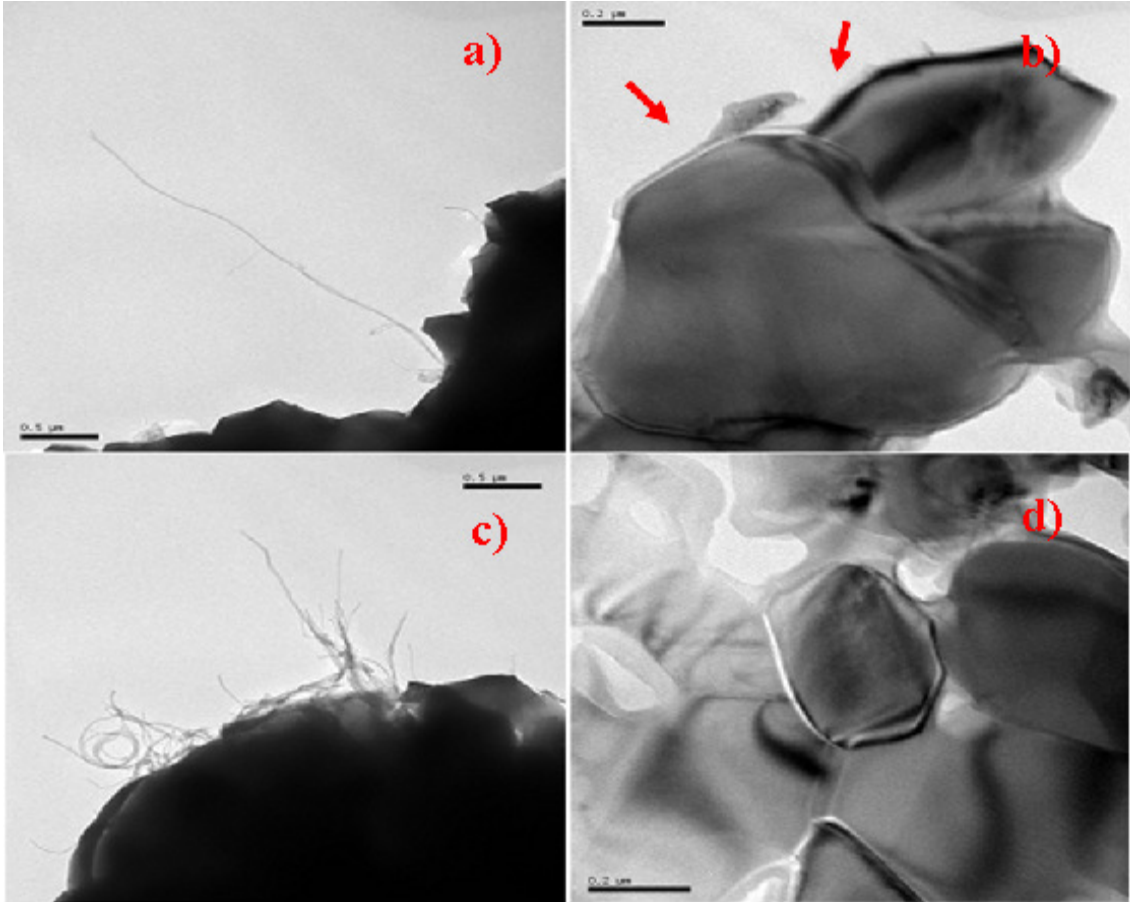


Şekil 6.27 a) Kırılma yüzeyinden alınan karbon nanotüp görüntüsü, b) karbon nanotüplerin kırılma esnasında oluşturdukları tokluk artırıcı mekanizmalardan biri olan fiber sıyrılmasının resmi, c) ve d) monolitik alüminanın kırık yüzeyinin görüntüleri: alümina tanelerinin yaklaşık olarak 1 μm civarında boyutlara sahip oldukları görülmektedir.

6.6.1.2 TEM analizleri

Sinterlenmiş tablet numunlerin inceleme yapılabilecek düzeye getirilmesi için ilk olarak kalınlıkları zımparalamayla 0.5mm boyutlarına kadar inceltildi, ardından ultrasonik kesme, dimpling ve FIB (focus ion beam) ile inceltirilip şekillendirilerek görüntülemeye hazır halde getirildi. Şekil 6.28 monolitik alümina ve CNT/alümina'nın TEM görüntülerini içermektedir. Şekil 6.28a ve c'de karbon nanotüplerin SEM analizlerinde olduğu gibi fiber takviyeli

malzemelerde gözlemlenen 3 tokluk artırıcı mekanizmadan biri olan fiber sıyrılması mekanizması olarak değerlendirilebilecek taneler içinden sıyrılma eğilimleri gözlenmektedir. Şekil 6.28b'de bir karbon nanotüpün alümina tanesi boyunca yayılmış olduğu gözlenmektedir. Tane sınırlarında karbon nanotüpün bulunması tane sınırlarını güçlendirici bir etki yapabilir; böylece karbon nanotüp ilavesi alüminanın taneler arası kırılma eğilimini değiştirerek daha tok bir kırılmaya yol açan tane içi kırılmayı tekileyebilir. Şekil 6.28c'de küçük bir alanda bir araya gelmiş olan karbon nanotüplerin topaklaşma eğilimleri gösterilmektedir, bu durum hidrotermal koşullarda fonksiyonelleştirilen karbon nanotüplerin tam anlamıyla modifiye olmadıklarını göstermektedir. Şekil 6.28d'de çapı yaklaşık olarak 0.5 μm olan bir alümina tanesi görüntülenmektedir; bu tanenin sınırlarında ise muhtemlen bir karbon nanotüpün varlığı gözlenmektedir, bu alümina tanesi diğer taneler ile kıyaslandığında boyutlarının daha küçük olduğu gözlenmektedir; bu durum böhmüt'in kalsinasyonu sırasında alümina oluşurken karbon nanotüplerin tane büyümesini önleyici bir özellik gösterebileceğini ifade etmektedir.



Şekil 6.28 a), b), ve c) Karbon nanotüplerin fiber sıyrılması: “pull out” mekanizması gösterdikleri görünmektedir. d) Yaklaşık olarak boyutları 0,5 μm olan alümina tanesi.

7. GENEL SONUÇLAR

Deneysel çalışmalar nanokompozit seramik malzeme üretimi ve üretilen malzemelerin bir şekillendirme sürecinden geçirilerek mikro dişli yapımı olarak basitçe özetlenebilir.

Çok duvarlı karbon nanotüplerle (MWCNTs) katkılanırılan alüminyum asetat bileşiminin $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$ hidrotermal koşullarda $200^\circ C$ ve 2 saat süre ile gerçekleştirilen sentezlenmesi sonucunda asetik asit (CH_3CO_2H) ve böhmit ($AlOOH$) bileşikleri meydana gelmiştir. Hidrotermal koşullarda (yüksek sıcaklık ve basınç altında) asetik asitin sahip olduğu karboksil ($COOH$) ve karışımda bulunan hidroksil grupları MWCNT'lerle etkileşime girerek nanotüplerin dış duvarları ve uç kısımları ile ortaklaşım bağları meydana getirmiş; böylelikle eksi yüklü olan fonksiyonel grupların nanotüplerin yüzeylerini modifiye edip aynı elektriksel yüklerle yükleyerek nanotüplerin normal koşullarda grafit plakaları arasında da gözlenen birbirleri ile van der Waals kuvvetleri ile çekerek topaklaşma eğilimi göstermesinin önüne geçilip birbirlerini iter özelliği göstermeleri sağlanmıştır. Böylece ana faz içinde homojen dağılımları gerçekleşmiştir. Negatif yüklü olan nanotüpler pozitif yüklü böhmit partiküllerini yüzeylerine çekerek böhmit matris ile nanotüpler arasında uygun bağlanmaların gerçekleşmesini sağlamıştır.

Hidrotermal sentezleme ardından kompozit tozları karakterize edilerek yapı analizleri, partikül boyutu ve nanotüplerin ana faz ile etkileşimleri incelenmiştir. FT-IR analizleri sonucunda kompozit tozlarının yapısında nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi hususunda görev alan karboksil ve hidroksil gruplarının varlığı saptanmıştır. TEM analizleri ile karbon nanotüplerin böhmit partikülleri tarafından çevrelendiği ve böylelikle fonksiyonelleşmenin gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Sentezlenen tozlardan alkolik süspansiyonlar oluşturulup elektrokinetik biriktirme (EKB) tekniği ile şekillendirme yapılarak mikro dişliler üretilmiştir. Mikro dişlilerin SEM görüntülemelerinde malzemelerin yüzeylerinde meydana gelmiş mikro çatlaklarda oluşturdukları çeşitli tokluğu artırıcı mekanizmanın varlığı saptanmıştır. Çatlak boyunca nanotüplerin fiber sıyrılması ve fiber köprü oluşturması gibi iki farklı mekanizma ile tokluğun artmasına katkıda bulunduğu ayrıca yapı içinde homojen dağılım gösterdiği saptanmıştır.

Seramik kompozit tozları preslenerek tablet haline getirilmiş ve ardından $1450^\circ C$ 'de 3 saat azot atmosferinde sinterleme işlemine tabi tutularak MWCNT takviyeli alümina numuneler elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin kırık yüzeyleri SEM analizleri ile incelendiğinde karbon nanotüplerin fiber sıyrılması mekanizması ile tokluğu artırıcı özellik gösterdiği

gözlenmiştir. Aynı zamanda TEM analizleri de fiber sıyrılması mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir.

TEM ve SEM analizleri böhmitin alfa alüminaya dönüşümü esnasında faz dönüşümleri ve dehidrasyon nedeniyle meydana gelen belirli oranda porozite içerdiğini göstermektedir. Karbon nanotüplerle katkılandırılmış olan gözenekli yapıdaki alümina matris kompozitler karbon nanotüplerin yüksek tepkinlikte ve geniş yüzey alanlarına sahip olmaları gibi özellikleri sayesinde gazların ve sıvıların filtrasyonunda kullanılabilecek malzemelerin yapımında uygunluk teşkil etmektedir.

Alümina yüksek sertlik, düşük yoğunluk, yüksek korozyon ve aşınma dayanımı gibi özellikleriyle birçok teknolojik uygulamada tercih edilmektedir ancak kırılabilirliği kullanımını sınırlayan bir etmen olarak göze çarpmaktadır; bu nedenle alümina karbon nanotüp ilavesi ile katkılandırılarak kullanımında sınırlandırıcı bir unsur olan tokluğu artırılabilir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Hidrotermal sentezleme yöntemi ile karbon nanotüp takviyeli alümina ana fazlı kompozitler üretilmiştir.
2. Hidrotermal sentezleme işlemi karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi için uygun bir yöntemdir.
3. SEM ve TEM ile gerçekleştirilen karbon nanotüp takviyeli alümina ana fazlı seramiklerin görüntülemelerinde hidrotermal koşullarda gerçekleştirilen sentezleme işleminin karbon nanotüplerde yapısal hatalara neden olmadığı görülmektedir.
4. Elektron mikroskobu analizleri karbon nanotüplerin alümina ana fazda fiber takviyeli kompozit malzemelerde görülen tokluk arttırıcı 3 mekanizmadan ikisini (fiber sıyrılması ve köprüleme mekanizmaları) gösterdiği saptanmıştır.
5. Elektrokinetik biriktirme yöntemi ile mikro dişli şekilli birikimler başarı ile elde edilmiştir; böylelikle maliyeti düşük karmaşık şekilli parça üretimi için EKB yönteminin uygun olduğu anlaşılmıştır.
6. EKB işlemi süspansiyon parametrelerinden (partikül boyutu, morfolojisi, zeta potansiyeli, süspansiyonun iletkenliği, solvent cinsi ve solventin dielektrik sabiti) büyük oranda etkilenmektedir. Partikül morfolojisinin eş dağılımlı ve kalın birikimlerin elde edilmesinde önemli bir unsur olduğu saptanmıştır. Hazırlanan farklı katı partikül ihtiva eden süspansiyonlar incelenerek küresel partiküllerin daha etkin bir EKB süreci için gerekli olduğu saptanmıştır.
7. EKB işleminde birçok işlem parametresi (partikül boyutu, morfolojisi ve zeta potansiyeli, süspansiyonun iletkenliği, solventin cinsi, konsantrasyon) birbirleriyle ilişkili olarak değişmektedir. Bu nedenle başarılı bir EKB için **birçok unsur bir arada düşünülmelidir**.
8. Elde edilen birikimlerin kurutulması esnasında gerçekleşmesi muhtemel olan çatlamaların önüne geçilmesi için doğru solvent seçiminin kritik bir unsur olduğu anlaşılmıştır; ayrıca bir diğer unsur olarak katı partiküllerin cinsine bağlı olarak da çatlama eğiliminin değiştiği görülmüştür. Çatlamaların önüne geçilmesi için ortam sıcaklığında büyük değişimlerin yaşanmadığı koşullarda kurutmanın, özellikle görelî kalın birikimler için zorunlu olduğu anlaşılmıştır.
9. Sinterlenen tablet numunelerin TEM ve SEM analizleri neticesinde karbon nanotüplerin belirli oranlarda topaklaşma eğilimi gösterdiği saptanmıştır; karbon nanotüplerin daha

yüksek oranda fonksiyonelleştirilmeleri amacıyla hidrotermal koşullarda çeşitli kimyasal maddeler sentezlenecek karışımlara uygun miktarlarda katılarak daha etkin sonuçların elde edilmesi sağlanabilir.

10. Yeni bir çalışma kapsamında karbon nanotüp takviyeli alümina ana fazlı seramik kompozitlerin mekanik özelliklerin ölçümü (sertlik ve tokluk analizleri) gerçekleştirilerek karbon nanotüp ilavesinin mekanik etkileri ayrıntılı bir biçimde saptanıp bu deney kapsamında elde edilen veriler detaylandırılabilir.
11. Karbon nanotüplerin alümina anafazın kırılma mekanizmasını (tane içi ya da taneler arası) değiştirip değiştirmediği üzerine çalışmalar gerçekleştirilebilir.
12. Karbon nanotüplerin yüksek oranda ısı ve elektriksel iletkenliklerinin olması dolayısıyla yapısında buldukları yalıtkan seramik matrisin iletkenliğini ne oranda değiştireceği hususunda çalışmalar gerçekleştirilebilir.
13. Karbon nanotüplerin sadece boyları doğrultusunda ısı ve elektriksel iletkenliklerinin yüksek olması ana faz içinde yönlendirildiklerinde ısı ve elektriksel olarak anizotropiye yol açarak, belirli yönlerde yalıtkan ve diğer yönlerde yüksek oranda iletken kompozitlerin üretilmesinin mümkün olabilirdiğinden, bu kapsamda araştırmalar gerçekleştirilebilir.
14. Karbon nanotüp ilavesinin böhmite'in kalsinasyonu esnasında tane küçültücü etkisinin olup olmadığı araştırılabilir.
15. Sinterleme aşamaları çeşitlendirilerek farklı mekanik ve elektriksel özelliklere sahip CNT/alümina seramik kompozitler üretilebilir.
16. Karbon nanotüplerin alümina ana fazdaki ağırlıkça oranının değişiminin iletkenliğe ve mekanik özelliklere etkisi araştırılabilir.
17. Takviye malzemesi olarak farklı boyutlarda çok duvarlı karbon nanotüpler kullanılarak çap ve boylarının yapıya etkisi araştırılabilir; ayrıca tek duvarlı karbon nanotüplerin takviye malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda mekanik ve fiziksel özelliklerin değişimi araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, I., Cao, H., Chen, H., Zhao, H., Kennedy, A., Zhu, Y. Q., (2009), "Carbon Nanotube Toughened Aluminum Oxide Nanocomposite" Journal of European Ceramic Society.
- Ajayan P.M. , Zhou, O. Z., (2001), Topics In Applied Physics, 80:391-425.
- Berber, S., Kwon, Y.K. Tomanek, D. (2000) "Unusual high thermal conductivity of carbon nanotubes" Physical Review Letters, 84:4613-4616.
- Besra, L., Liu. M., (2007), "A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic deposition (EPD)" Progress in Material Science, 52:1-61.
- Boccaccini A.R., Cho, J., Subhani, T., Kaya, C., Kaya, F., (2009), "Electrophoretic deposition of carbon nanotube-ceramic nanocomposites" Journal of European Ceramic Society.
- Boccaccini, A.R., Zhitomirsky Ī., (2002), "Application of Electrophoretic and Electrolytic Deposition Techniques in Ceramic Processing" Current Opinions in Solid State and Materials Science, 6:251-260.
- Boch, P., Niepce, J.C., (2007), Ceramic Materials: Process, Properties and Applications, ISTE, London.
- Bonnas, S., Ritzhaupt-Kleissl H.J., Hauselt, J., (2009) "Electrophoretic deposition for fabrication of ceramic microparts" Journal of European Ceramic Society.
- Byrappa, K., Yoshimura, M. (2001), Handbook of Hydrothermal Technology A Technology for Crystal Growth and Material Processing, Noyes Publications, New Jersey.
- Chen C.Y., Chen S.Y., Liu D.M., (1999), "Electrophoretic deposition forming of porous alumina membranes" Acta. Mater., 47:2717-26.
- Corni Ī., Ryan M.P. , Boccaccini A. R., (2008) "Electrophoretic Deposition: From Traditional Ceramics to Nanotechnology" Journal of European Ceramic Society, 28:1353-1367.
- Demczyk, B.G., Wang, Y.M., Cumings, J., Hetman, M., Han, W., Zettle, A., Ritchie, R.O., (2002) "Direct mechanical measurement of the tensile strength and the elastic modulus of multi walled carbon nanotubes" Material science and engineering, 334: 173-178.
- Denen, M., Fouw, R.D., Hamers, B., Janssen, P.G.A., Shouteden, K., Veld, M.A.J., (2003), Wondrous World Of Carbon Nanotubes, Eindhoven University Of Technology.
- Falvo M.R., Glary, G.J., Taylor, R.M. III, Chi, V., Brooks, F.P. Jrr., Wasburn, S., Superfine, S., (1997), "Bending and Buckling of Nanotubes Under Large Strain" Nature, 389: 582-584.
- Frost, R.L., Klopogge, J.T., Russel, S.C., Szetu, J.L., (1999) Appl. Spectrosc, 53:423.
- Gogotsi, Y., (2006), Nanomaterials Handbook, Taylor And Francis, New York.
- Govindaraj, A., Rao, C.N.R., (2005), Nanotubes and Nanowires, TheRoyal Society of Chemistry, Cambridge.
- Hirata, Y., Nishimoto, A. ve Ishisara, Y., (1991), "Forming of alumina powder by electrophoretic deposition" Journal of Ceramic Society Japan , 99:108-113.
- Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., Zettle, A., (1999), "Thermal conductivity of single-walled nanotubes" 59:R2514-2516.
- Imbaby, M., Jiang, K., Chang, I., (2008), "Fabrication of 316-L Stainless Steel Micro Parts by Softlithography and Powder Metallurgy" Materials Letters, 62: 4213-4216.
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., MacEuen, P. L., (2001), "Thermal transport measurements of

- individual multiwalled nanotubes" *Physical Review Letters*, 87: 2155021-2155024.
- Krishnam, A., Dujardin, E., Ebbesen, T.W., (1998), "Young's Modulus of Single Walled Carbon Nanotubes" *Physical Review B-Condensed Matter*, 58, 14013-14019.
- Krueger H.G., Knotte A., Schindler U., Kern H., Boccaccini A., (2004), "Composite Ceramic Metal Coatings by Means of Combined Electrophoretic Deposition" *J. Mater. Sci.*, 39:839-44.
- Li, M., Sun, H., Liu, X., Xu, H., Ren, Y., Cui, D., Tao, X., (2006), "Preparation of porous boehmite nanosolid and its composite fluorescent materials by a novel hydrothermal hot-press method" *Materials Letters*, 60:2738-2742.
- Ma, M.G., Zhu, J.F., (2009), "A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies" *Materials Letters*, 63:881-883.
- Meyyappan, M., (2008), *Carbon Nanotubes science and applications*, , CRC Pres, New York.
- Nold, A., Zeiner, J., Assion, T., Clasen, R., (2009), "Electrophoretic deposition as rapid prototyping method" *Journal of the European Ceramic Society*.
- O'Connell M.j., (2006), *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press.
- Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Rousset, A., (2000), "Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites" . *Ceramics International*, 26: 677-683.
- Qin, C., Shi, X., Bai, S.Q., Chen, L.D., Wang, L.J., (2006), "High temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS" *Material Science and Engineering A*, 420:208-211.
- Rul, S., Lefevre-schlick, F., Capria, E., Laurent, C., Peigney, A., (2004), "Percolation of Single-walled Carbon Nanotubes in Ceramic Matrix Nanocomposites" *Acta Materilialia*, 52:1061-1067.
- Salvetat, J.P., Kulik, A.J., Bonard, J.M., Briggs, A.D., Stockli, T., Metenier, K., Bonnamy, S., Beguin, F., Burnham, N.A., Forro, L., (1999), "Elastic modulus of ordered and disordered multi walled carbon nanotubes" 11: 161-165.
- Sarkar P., De D., Rho H., (2004), "Synthesis and Structural Manipulation of Ceramics by Electrophoretic Deposition" *J. Matter. Sci.*, 39:819-23.
- Sarkar P., Nicholson P.S., (1996), "Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanism, Kinetics and Application to Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, 79: 1987-2002.
- Shi J., (2002), "Steric Stabilization" The Ohio State University, USA.
- Stoll S., Buffle J., (1995), "Computer Simulation of Colloids and Macromolecules Aggregate Formation" *Chimia*, 49:300-7.
- Sussman, A. ve Ward, T.J., (1981), "RCA Rev"42: 178.
- Şahin, A., (2004), *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Transition Metal oxides*, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Institute of Technology.
- Tay, B.Y., Loh, N.H., Tor, S.B., Ng, F.L., Fu, G., Lu, X.H., (2009), "Characterization of Micro-Gears Produced by Micro Powder Injection Molding" *Powder Technology*, 188: 179-182.
- Tjong, S. C., (2009), *Nanotube Reinforced Composites: Metal and Ceramic Matrices*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Treacy, M.M., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M., (1996), "Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes" *Nature*, 381: 678-680.

Uzun, E., (2001), Yüksek Sıcaklıkta Sinterlenmiş Alümina Seramiklerin Karakterizasyonu ve Nötron radyasyonunun Malzeme Özelliklerine Etkisinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.

W.D. Callister, Jr., (2006), Material Science and Engineering : An Introduction; 7th Edition, John Wiley & Sons, New York.

Wong, E. W., Sheen, P.E., Lieber, C., (1997), “Nanobeam Mechanics: Elasticity Strength and Toughness of Nanorods and Nanotubes ” Science, 277:1971-1975.

Xie, S., Li, W., Pan, Z., Chang, B., Sun, L., (2000), “Mechanical and Physical Properties on Carbon Nanotube” Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61:1153-1158.

Yamamoto, G., Omori, M., Hashida, T., Kimura, H., (2008), “A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties” Nanotechnology, 19:315708-315715.

Yi, W., Lu, L., Zhang, D.L., Pan, Z.W., Xie, S.S., (1999), “Linear specific heats of carbon nanotubes” Physical Review B-Condensed Matter, 59: R9015-R918.

Yoshimura, M., Byrappa, K., (2008), “Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future ” 43:2085-2103.

Yu, M., Files, B.S., Arepalli, S., Ruoff, S., (2000), “Tensile Loading of Ropes of Single Walled Carbon Nanotubes and Their Mechanical Properties” Physical Reviews Letters, 84: 5552-5555.

Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Kelly, T.F., Ruoff, S., (2000), “Strength and breaking mechanism of multi walled carbon nanotubes under tensile load” Science, 287: 637-541.

Zhang, H.L., Li, J.F., Yao, K.F., Chen, L.D., (2005), “Spark plasma sintering and thermal conductivity of carbon nanotube bulk materials” Journal of Applied Physics, 97:1143101-1143106.

Zhang, J., Ding, X.D., Tang C., (2008), “Nanoparticles assembly of boehmite nanofibers without a surfactant” Materials Research Bulletin, 43:1709-1715.

Zhang, X., (2009), Nanocrystalline functional alumina and boehmite materials: Synthesis, characterization and applications, Doktora Tezi, Tampere University of Technology.

Zhang, Z., Huang, Y., Jiang, Z., (1994), “Electrophoretic deposition forming of SiC-TZP composites in nonaqueous sol” Journal of American Ceramic Society, 77: 1946–19.

Zhitomirsky, I., (2002), “Cathodic Electrodeposition of Ceramic and Organoceramic Materials” Advances in Colloid and Interface Science, 97:279-317.

İNTERNET KAYNAKLARI

1. http://quarters.blogcu.com/alumina_1525173.html
2. <http://www.den.hokudai.ac.jp/rikou/akasaka /homemenu/ /Chemical Illustration/ /Carbon/Carbon>.
3. <http://www.physorg.com/news153060785.html>.
4. <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html>.
5. <http://www.physorg.com/news153060785.html>.
6. coecs.ou.edu/Brian.P.Grady/nanotube.html.
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube
8. <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTapplications1.htm>.
9. <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=980>.

10. http://www.nccr-nano.org/nccr/media/gallery/gallery_01/gallery_01_03.
11. http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid.
12. http://en.wikipedia.org/wiki/Supercritical_fluid.
13. [http://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_\(interfacial\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Double_layer_(interfacial)).
14. http://www.malvern.com/LabEng/industry/colloids/dlvo_theory.htm

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 13.06.1983

Doğum yeri Zonguldak

Lise 1998-2001 Mehmet Çelikel Anadolu Lisesi

Lisans 2003-2007 Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2009- Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fak.,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,
Tübitak Proje Asistanı

YAPILAN YAYINLAR

Zaman, A.C., Üstündağ C.B., Kaya, C., (2009), "Structure and Properties of CarbonNanotube-Reinforced Alumina Based Ceramics " Nanotr5 Congress, 8-12 June 2009, Eskişehir.

Zaman, A.C., Üstündağ C.B., Kaya, C., (2009), "3-D micro-ceramic components from hydrothermally processed carbon nanotube-boehmite powders by electrophoretic deposition" Ceramics International. (gönderilmiştir.)