

NANO KRİSTAL Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SENTEZİ

Özlem Özcan

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Nisan - 2006

NANO KRİSTAL  $Al_2O_3$  SENTEZİ

Özlem Özcan

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisans Yönetmeliği Uyarınca  
Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hasan Göçmez

Nisan - 2006

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Özlem Özcan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Nano Kristal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sentezi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../04 /2006

Üye : Doç. Dr. Alpagut KARA

Üye : Yrd. Doç.Dr. Hasan GÖÇMEZ (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Remzi GÖREN

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun ...../...../..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## NANO KRİSTAL $Al_2O_3$ SENTEZİ

Özlem Özcan

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2006

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hasan Göçmez

### ÖZET

Bu çalışmada; alüminyum nitrat, stearik asit, oksalik asit, tartarik asit gibi farklı asitler ve tozların kullanımıyla sol-jel yöntemi uygulanarak nano boyutlu  $\alpha-Al_2O_3$  toz sentez üretimini gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Yüksek saflıktaki malzemeler stokiyometrik oranlarda karıştırılıp, jel haline getirildikten sonra kurutulup sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerin faz analizleri X-ışınları difraksiyonu kullanılarak yapılmıştır. Çalışma sonucunda düşük sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile nano boyutlu  $\alpha-Al_2O_3$  sentezlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Nano, Sol-Jel

## **SYNTHESIS OF NANO CRYSTAL $Al_2O_3$**

Özlem Özcan

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2006

Thesis Supervisor: Yrd. Doç.Dr. Hasan Göçmez

### **SUMMARY**

The aim of this study is to produce nano  $\alpha-Al_2O_3$  using different acid and materials, as aluminium nitrate, stearic acid, ogzalic acid, tartaric acid, with sol-gel method. For this study high pure oxides were mixed stoichiometric proportion, gelling, drying, sintering. Phase idendification and microstructural analysis were used by X- ray diffracton. At the end of this study nano  $\alpha-Al_2O_3$  synthesis by sol-gel method at low temperture.

**Keywords :** Nano, Sol-Gel

## TEŐEKKÜR

Bu alıőmayı öneren ve alıőma sırasında desteğini eksik etmeyen Sayın Yrd. Do.Dr. Hasan Gçmez'e, Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İskender Iőık'a, eğitim hayatım boyunca sonsuz bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Seramik Mühendisliği Bölümü'nün değerli hocalarına teőekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir karşılık beklemeden yardımlarını esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme teőekkür etmeyi bir bor bilirim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
KISALTMALAR.....	
1. GİRİŞ .....	1
2. ALÜMİNYUM OKSİT .....	3
2.1. Yapısı ve Dönüşüm Formları .....	3
2.2. Alümina Üretim Yöntemleri .....	4
2.3. Alümina Tipleri .....	5
2.4. Alümina Uygulama Alanları .....	6
3. NANOTOZ SENTEZİ .....	8
3.1. Nanomalzemeler ve Özellikleri .....	8
3.2. Nanotoz Sentez Metotları .....	14
3.2.1. Kimyasal toz sentezi .....	14
3.2.1.1. Katı hal reaksiyonu .....	15
3.2.1.2. Sıvı solüsyondan çöktürme .....	15
3.2.1.3. Buhar fazlı reaksiyonlar .....	16
3.2.2. Hidrotermal metotla toz sentezi .....	17
3.2.3. Düşük sıcaklıkta oksitlenmeyle sentezleme reaksiyonu .....	18
3.2.4. Mekanokimyasal prosesle toz sentezi .....	18
3.2.5. Sol- jel metoduyla toz sentezi .....	19
3.2.5.1 Sol- jel uygulamaları .....	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	24
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....	27
5.1. Faz Analiz Sonuçları .....	27
5.1.1. XRD analiz sonuçlarının kristal boyut hesaplamaları .....	29

## İÇİNDEKİLER (devam)

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.2. Mikroyapısal Analiz Sonuçları .....	33
6. GENEL SONUÇLAR .....	35
7. GELECEK ÇALIŞMALAR .....	36
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	37



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1. Alüminanın kristal yapısı .....	3
2.2. Alüminanın çeşitli uygulama örnekleri .....	7
3.1. Nanokristallerin C- 60 nano tüp yapısındaki atomsal dizilişi .....	8
3.2. Nanotozların sinterleme mekanizması .....	11
3.3. Tane boyunun sinterleme oranına etki grafiği .....	12
3.4. Nnanomalzemelerin uygulama alanlarına ait örnekler .....	13
3.5. Sol-jel yöntemi .....	21
4.1. Süreç akış şeması .....	25
5.1. 1 numaralı reçetede stearik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında oluşan nano kristal $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün sırasıyla aşağıdan yukarı 1250 °C'deki XRD analiz sonuçları .....	27
5.2. 2 numaralı reçetede oksalik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında oluşan nano kristal $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün sırasıyla aşağıdan yukarı 950 °C, 1000 °C, 1100 °C'deki XRD analiz sonuçları .....	28
5.3. 3 numaralı reçetede tartarik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında oluşan nano kristal $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün sırasıyla aşağıdan yukarı 110 °C, 500 °C, 800 °C, 925 °C, 950 °C, 1000 °C'deki XRD analiz sonuçları.....	28
5.4. 1 Numaralı reçetenin % 100'lük piki esas alınarak hesaplanan kristal boyutunun pik genişliği .....	30
5.5. 2 Numaralı reçetenin % 100'lük piki esas alınarak hesaplanan kristal boyutunun pik genişliği .....	31
5.6. 3 Numaralı reçetenin % 100'lük piki esas alınarak hesaplanan kristal boyutunun pik genişliği .....	32
5.7. Oksalik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanılarak yapılan deneyin elde edilen nanoboyutlu $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozunun temsili SEM analiz görüntüleri .....	33
5.8. Tartarik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanılarak yapılan deneyin elde edilen nanoboyutlu $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> tozunun temsili SEM analiz görüntüleri .....	34

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2. 1. Alümina dönüşüm formları.....	4
2.2. Alümina Yüzdesine Göre Kullanım Alanları.....	6
3.1. Nanomalzemelerin sınıflandırılması.....	9
3.2. Nanomalzemelerin özellikleri.....	10
3.3. Nanomalzemelerin bazı uygulamaları.....	13
3.4. Sol-jel prosesi için kullanılan yaygın alkaoksitler.....	23
4.1. Kullanılan tozlar ve kimyasal yapıları.....	24
4.2. Deney çalışmasında kullanılan tozların miktarları , pişirme sıcaklıkları ve oluşan fazlar.....	26

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Simgeler</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
$\gamma$	Gama
$\delta$	Sigma
$\theta$	Teta
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
N	Newton
mm	Milimetre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad derece
r	eta
x	chi
k	koppa
nm	nanometre
$\mu\text{m}$	mikrometre
cm	santimetre
g	gram
$m_A$	Molekül ağırlık

**Kısaltmalar**

<b>XRD</b>	x ışını difraksiyonu
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu

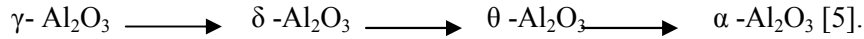


## 1. GİRİŞ

Son yıllarda teknolojideki hızlı ilerleme sonucu kullanılacak malzemelerden istenen ve beklenen özelliklerde artış olduğundan yeni gelişme ve yeni uygulamalar daha üstün özelliklere sahip malzeme ihtiyacını doğurmaktadır. Bu ihtiyaçlara paralel olarak Malzeme Bilim ve Mühendisliği hızla gelişmiştir. Hem gelişen teknolojilerin ihtiyacı olan malzemeleri üretir hem de bu malzemeler sayesinde yeni adımlara ön ayak olur duruma gelmiştir [4,21].

Seramik malzemeler alanında kullanılan başlangıç malzemelerinin daha ince ve saf, daha reaktif ve daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenmektedir. Yaygın mikron altı kullanımı mekanik, elektrik, ısıl, optik, kimyasal, nükleer özelliklerinden ayrıca lazer, katalitik konverter, mikro elektronik altlıklar ve tekstil sanayindeki gelişmiş kullanımından dolayı "alümina" oluşturmuştur[21].

$\alpha$ -  $Al_2O_3$  tabiatta korundum olarak bulunur. Korundum renksiz, hegzogonal, iri kristallerden oluşur.  $\alpha$   $Al_2O_3$  'nın dönüşümü[1-6];



Alümina üretildiği cevhere bağlı olarak doğada çok değişik fazları bulunmaktadır [19]. Bunlardan sadece bazıları [4];

- Jibsit (  $\alpha$  - $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )
- Bayerit (  $\beta$ -  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ )
- Böhmit (  $\alpha$  - $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )
- Diaspor (  $\beta$  - $Al_2O_3 \cdot H_2O$ )

$\alpha$ -  $Al_2O_3$  tozları yüksek mukavemetli maddelerde, elektronik seramiklerde, katalistlerde, entegre devrelerinde, kesici elemanlarda, biyoseramiklerde yaygın kullanım alanlarına sahiptir. Bu kullanım onu yaygınlaştırdığından  $\alpha$  - $Al_2O_3$  tozları ince, saf, uniform, ince tane boyutu ve kimyasal homojenliğe sahip olması gerekir. Bundan dolayı ince  $\alpha$  - $Al_2O_3$  toz sentezine ilgi artmıştır [5,8,12,17,18,21]

Bu tez çalışmasında, nano boyutta  $\alpha$  - $Al_2O_3$  tozları sol- jel metodu uygulanarak sentezlenmeye çalışılmıştır. Sol-jel metodu genelde başlangıç malzemesi olarak metal alk oksit kullanımını gerektirir. Bu çalışmada da başlangıç malzemesi olarak alüminyum nitrat ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), asit olarak stearik asit ( $C_{18}H_{36}O_2$ ), oksalik asit ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) ve tartarik asit ( $C_4H_6O_6$ ) kullanılmıştır. Nanokristal  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  sentezinin amacı; daha küçük boyutlu toz üreterek malzemenin yüzey enerjisini arttırıp daha sıkı ve daha düşük sıcaklıkta toz üreterek çok

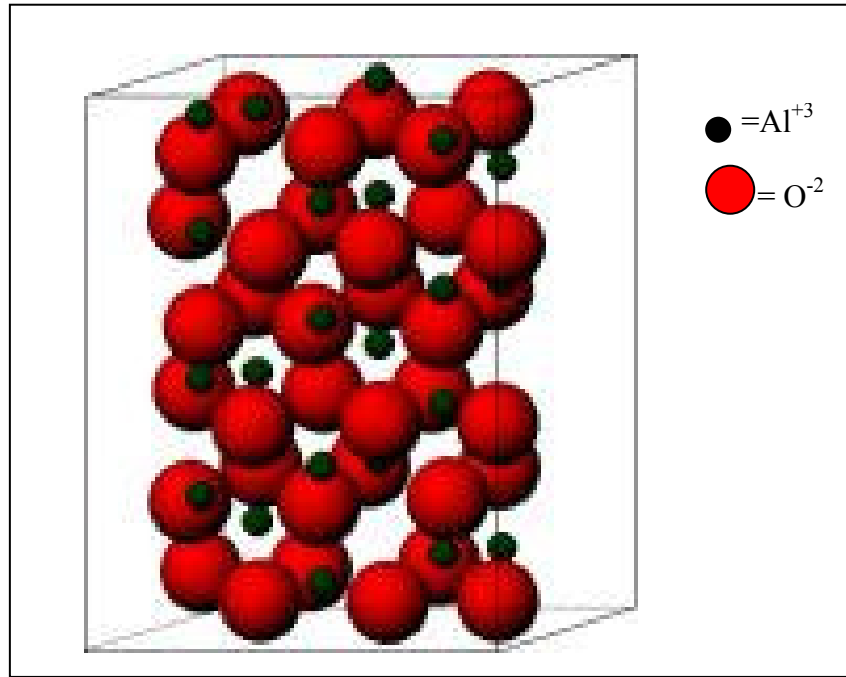
daha mukavemetli, yüksek sertlikli malzeme elde edip, kullanım alanlarındaki özelliklerini daha da geliştirmek için yapılmıştır. Farklı asitlerin denenmesinin nedeni ise aynı sıcaklıklardaki nano kristal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün kristal boyut aralıklarını görmek ve en düşük sıcaklıkta yüksek yüzey alanlı malzemeye ulaşmaya çalışmaktır.

## 2. ALÜMİNYUM OKSİT

### 2.1. Yapısı ve Dönüşüm Formları

Alümina oksit esaslı seramik hammaddeleri tüketimi en fazla olmaktadır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısıl kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özelliklerinin yanı sıra düşük maliyeti alüminanın tüketimini arttırmaktadır [25].

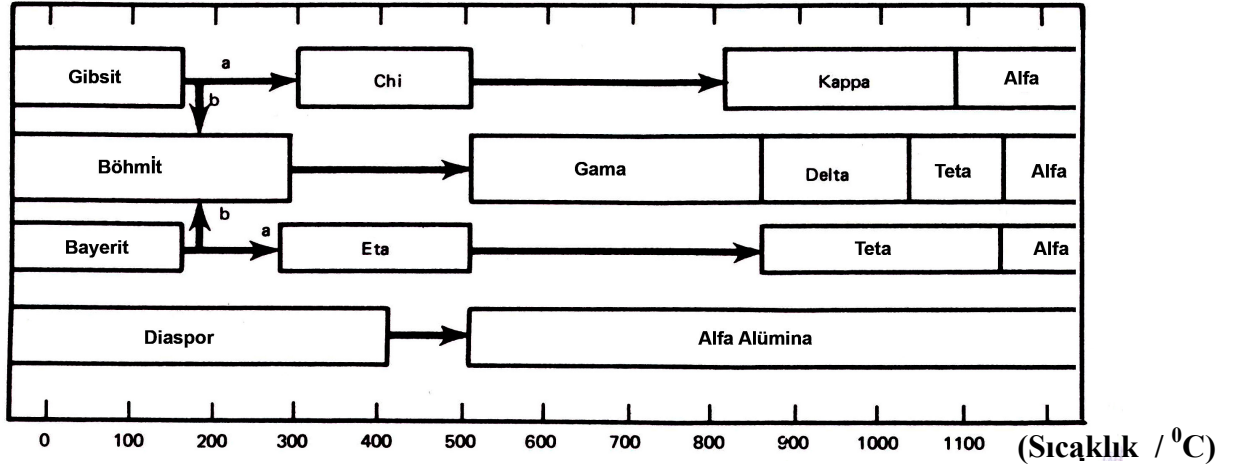
Alüminanın bir çok tipi vardır.  $\alpha$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hegzogonal, korundum yapılı ve endüstride kullanımı yaygındır.[1] Alümina kovalent ve iyonik karışım yapıya sahiptir. Düşük dönüşüm enerjisine ve yüksek erime noktasına sahiptir. Moh's skalasına göre alüminanın serliği 9'dur. [1,4].



Şekil 2.1. Alüminanın kristal yapısı[26]

Alüminanın dönüşüm formları:

**Çizelge 2.1.** Alümina Dönüşüm Formları [1]



Yukarıda Çizelge 2.1. Alüminaya ait dönüşüm formları görülmektedir. Bu fazlar yarı kararlı yapıdadır ve bütün bu yarı kararlı formlar kristal yapı içerisinde düzensizlik oluşturur. Yapı  $\alpha$  alüminaya doğru daha da kararlılaştığından düzenlilik oluşmaktadır [4,8].

## 2.2. Alümina Üretim Yöntemleri

Alümina büyük oranda Bayer prosesi ile üretilmektedir. Bu temel hammadde boksittir. 1 mm.nin altında öğütülmüş yaklaşık % 55- 60  $Al_2O_3$  içeren boksit cevheri 250 °C'de 4N/mm<sup>2</sup>'lik basınç altında sodyum çözeltisinde işlenmektedir. Burada çözelti içerisinde tüm hidratlar sodyum alüminat şekline dönüşmektedir. Demir oksitler, silikatlar, titanyum oksitler çözünmeksizin kalmakta ve bu kırmızı şlam şeklinde posa ayrıştırılmaktadır. Sonra sodyum alüminat çözeltisi, alüminat çözeltisinden gelen hidrarjilitten oluşmakta trommolin döner filtrelerinde filtre edilmekte, ince dağılımlı hidroksit ilavesi ve suyla koyulaştırıldıktan sonra büyük karıştırma tanklarına alınmaktadır. Daha sonra döner fırınlarda 1200- 1300 °C'ye kadar pişirilmesiyle  $\alpha$  - $Al_2O_3$  oluşuncaya kadar kalsine edilmektedir [25].

Alüminanın diğer üretim yöntemleri ise aşağıdaki şekildedir. [1,25].

Diaspor  $\longrightarrow$   $\alpha$  -  $Al_2O_3$  [500 °C]

Böhmüt  $\longrightarrow$   $\gamma$  -  $Al_2O_3$  [450 °C] ----  $\theta$  -  $Al_2O_3$  [850°C]

Gibsit  $\longrightarrow$   $\chi$  -  $Al_2O_3$  [300 °C] ----  $k$  - $Al_2O_3$  [800°C]



Bayerit — Böhmit veya Gibsit [200 °C]

Diaspor  $\approx 500$  °C'da termodinamik olarak kararlı bir şekilde  $\alpha$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşturur.

Böhmit, çıkan madde olarak önce kurutulmuş  $\eta$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunu alır. Sonra fazla bir OH grubuyla kararlı olabilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kübik formundaki  $\theta$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şekline girmektedir.  $\theta$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son olarak 1100 °C'de alüminaya dönüşmektedir. Ancak böhmit hidrotermal şartlar altında diaspor formunu alabilmektedir. Bu yapıldıktan sonra diaspor da olduğu gibi  $\approx 500$  °C'de direkt oluşmaktadır[25].

Gibsit veya bayerit son derece yavaş kurutulursa yaklaşık 300°C'de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde  $\chi$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve bu formda yaklaşık 800°C'de  $\kappa$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formunu meydana getirir. Daha sonra 1300 °C civarında çok yavaş işlenerek alümina elde edilir. Bu iki form hidrotermal şartlar altında önce böhmit sonra diaspora dönüştürülebilir [25].

Erime noktasına kadar en kararlı faz hegzogonal kafes yapısına sahip  $\alpha$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olmasına rağmen çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer tozlar ve kafes yapılarında olabilmektedir. Bunlar  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\mu$ -,  $\theta$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindedir. Ancak  $\alpha$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> endüstriyel kullanımda en fazla uygulaması olandır.  $\alpha$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün koordinasyon sayısı 6, valansı 3'tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomsal arası mesafe 0,4758 nm ve kafes yüksekliği ise 1,2991 nm'dir[1,21,25].

Alüminyum atomu 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup> elektron yapısına sahiptir. Kararlı hale geçmek için 3 e<sup>-</sup> verir ve +3 yük değerini alarak Al<sup>+3</sup> iyonunu oluşturur. Oksijen atomu ise 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup> e<sup>-</sup> yapısına sahip olduğu için kararlı olmak için 2 e<sup>-</sup> alır[25].

### 2.3. Alümina Tipleri

a) Hareketli (aktivated) Alümina: çok yüksek derecede poroziteye sahiptir. Bu tip alümina katalistlerde, katalist taşıyıcılarında, adsorbantlarda kullanılır. Yüksek direnç, termal ve mekaniksel şok ve adsorbe özelliğine sahiptir.  $\alpha$ -,  $\eta$ -,  $\gamma$  fazlarındadır[1,4].

b) Tabular Alümina: hemen hemen % 100  $\alpha$  fazındadır. Refrakterlerde kullanılır. 1870°C'nin üzerinde ısıtılmasıyla oluşur[4].

c) Erimiş (fused) Alümina: 2040°C üzerinde erimiş alüminadır. Beyaz ve kahverengi formları vardır. Beyaz alümina bayer prosesinden üretilirken kahve rengi olanı da boksitten üretilir[4].

d) Kalsine Alümina: Tamamıyla  $\alpha$  fazındadır. Yüksek sertliğe sahiptir[4].

e) Kolloidal Alümina: Nano boyutlu partiküllü alüminaların sulu dağılımıdır. Burada partiküller pozitif yüzey yüklüdür. Birbirlerini iterek koloidal süspansiyon oluştururlar [4].

#### 2.4. Alümina Uygulama Alanları

Alümina başlıca; makine ve tezgahlarda aşınmaya dayanıklı malzeme olarak, kimya endüstrisinde korozyona dayanıklı malzeme olarak, elektronik ve elektro- teknikte izolasyon malzemesi olarak, ısıtma sistemlerinde yüksek sıcaklık malzemesi, mühendislik malzemeleri, bilya olarak kullanılmaktadır. Ayrıca optik ve tıp tekniklerinde de kullanımları mevcuttur [9, 17,18,25]. Aşağıdaki Çizelge 2.2’de alüminanın uygulama alanları ve Şekil 2.2’de bu uygulama alanlarına ait resimler görülmektedir.

**Çizelge 2.2.** Alümina yüzdesine göre kullanım alanları[4].

Alümina (%)	Uygulama Alanı
85	Elektrik ve mekanik uygulamaların çoğunda yalıtkan, öğütme, nozul, tebeşir, pompa daldırmalarında
90	Daha çok mekanik kullanımlarda
94	Entegre devre, transistör altlık
96	Özellikle elektronik uygulamalarında
98- 99,5	İnce film altlık, bilgisayar bant rehberi
99,8	Korozyon ortamlarında kullanılan fırın tüpü, labarotuar gereçleri
99,9	Kesici uçlar, nükleer seramik ve diğer gereksinimler

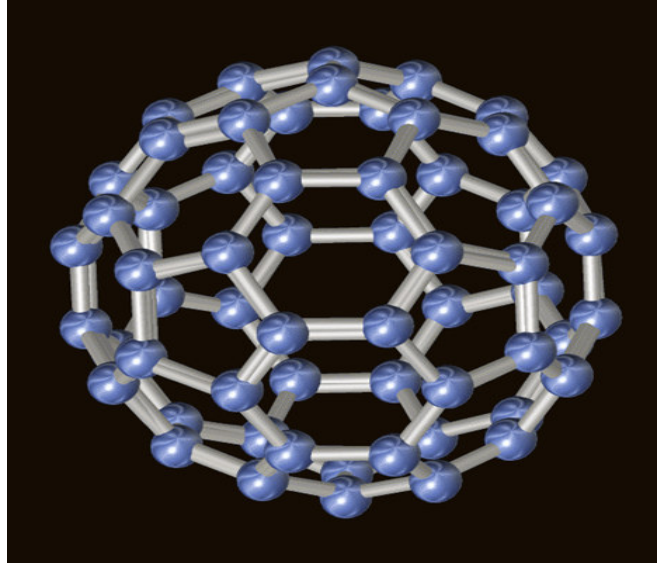


Şekil 2.2. Alüminanın çeşitli uygulama örnekleri[26].

### 3. NANOTOZ SENTEZİ

#### 3.1. Nanomalzeme ve Özellikleri

Nanokristal malzemeler tek fazlı veya çok fazlı malzemeler olup, kristal boyutları 1-100 nm arasındadır. Nano kristal malzemelerin şekilleri ve yapıları farklıdır; küresel, tabakalı v.b. şeklinde olabilirler[2]. Aşağıdaki Şekil 3.1’de nano kristallerin C- 60 nano tüp yapısındaki küresel moleküllerle sıkı paketlenmesi ve atomsal dizilişi görülmektedir burada moleküller hegzogonal şekilde birleşmişlerdir. [2,12].



**Şekil 3.1.** Nano kristallerin C- 60 nano tüp yapısındaki atomsal dizilişi[2].

Nano malzemeler değişik biçimde sınıflandırılabilir. Bunlar Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Nanomalzemelerin sınıflandırılması [12].

<b>Sınıflandırma</b>	<b>Örnek</b>
<b>Boyutsal</b>	
Üç boyutlu < 100 nm	- Partiküller
İki boyutlu < 100 nm	- Fiberler
Tek boyutlu < 100 nm	- Kaplamalar
<b>Faz Kompozisyonu</b>	
Tek fazlı katılar	- Kristaller
Çok fazlı katılar	- Matriks kompozitler, kaplanmış partiküller
Çok fazlı sistemler	- Kolloidler
<b>Üretim Prosesleri</b>	
Gaz faz reaksiyonu	- Yoğunlaştırma
Sıvı faz reaksiyonu	- Sol- Jel, hidrotermel
Mekaniksel prosesler	- Öğütme, plastik deformasyon

Nanomalzemeler optiksel adsorbsiyon, erime noktası, elektrik ve termal iletkenlik gibi özellikleri yapısındaki maddelere bağlıdır. Nanomalzemelerin spesifik özellikleri yüzey alanları ile ilgilidir. Tane boyu küçüldükçe yüzey enerjisi artar, sinterlenebilme karakteristiği artar[2]. Aşağıdaki Çizelge 3.2’de nano malzemelerin özellikleri gösterilmiştir [23].

**Çizelge 3.2.** Nanomalzemelerin özellikleri [20].

Özellikler	Malzeme	Uygulamaları
Magnetik	Yumuşak ferrit	Sıcaklık sensörleri
	Sert ferrit	Güç motorları
Optiksel	Yarı saydam alümina	Yüksek basınçlı sodyum buharlanmaları
	Yarı saydam $Y_2O_3$ - $ThO_2$ seramikler	Lazer malzemeleri
Mekaniksel	$Al_2O_3$	Kesici uçlar
Biyolojiksel	Alümina seramikler	Kemiklerde
Kimyasal	Gaz sensörleri ( $ZnO$ , $Fe_2O_3$ , $SnO_2$ )	Florokarbon dedektörleri

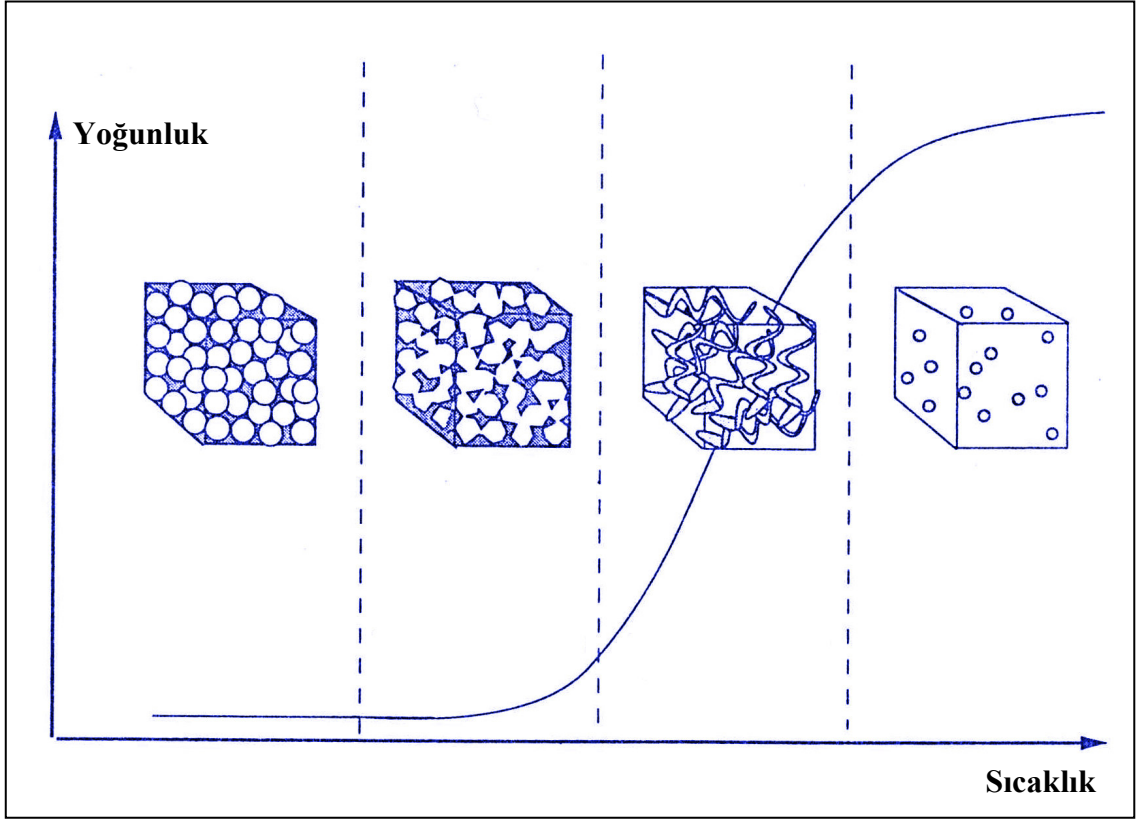
Bu arada dikkat edilmesi gereken önemli noktalardan biri de nanotozların topaklanma problemidir. Tozlarda görülen bu topaklaşma mukavemeti, sertliği olumsuz etkileyeceğinden dolayı toz sentezleme proseslerine dikkat edilmesi gerekmektedir çünkü proses aşamaları tozun spesifik karakterlerini etkiler. [23].

Nanomalzemeler yüksek yüzey alanına sahip olduklarından dolayı topaklaşma eğilimi gösterirler. Bu tür yapılarda iki çift topaklaşma görülmektedir. Bunlar [2,23]:

- a) Yumuşak Topaklaşma
- b) Sert Topaklaşma

Malzeme içerisindeki bu tür topaklaşmaların nihai üründeki olumsuzlukları çok daha büyük olacaktır. Örneğin mukavemeti ve sertliği daha da düşecek ve yüzey enerjisi azalacağından sinterlemesi zorlaşacaktır[23,24].

Nanotozlardaki bu probleminden dolayı nanotozların sinterlenmesine de dikkat edilmesi gerekmektedir. Nanotozların topaklanması sinterleme sırasında farklı porozite dağılımlarına neden olur. Bundan dolayı bu tür malzemelerin tam paketlenmesi için iyice sıkıştırılması gerekmektedir [2,23]. Aşağıdaki Şekil 3.2.de sinterleme mekanizması görülmektedir.



Şekil 3.2. Nanatözlerin sinterleme mekanizması [2]

Buradaki sinterleme mekanizması; 
$$\frac{1}{\rho(1-\rho)} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_T = \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)}{G^3} \cdot \frac{1}{r} [2].$$

$\rho$  = Yoğunluk

$D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  = Difüzyon kabiliyeti

$G$  = Tane çapı (nm)

$r$  = Por çapı (nm)

$Q$  = Aktivasyon enerjisi

$T$  = Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )

$R$  = Gaz sabiti

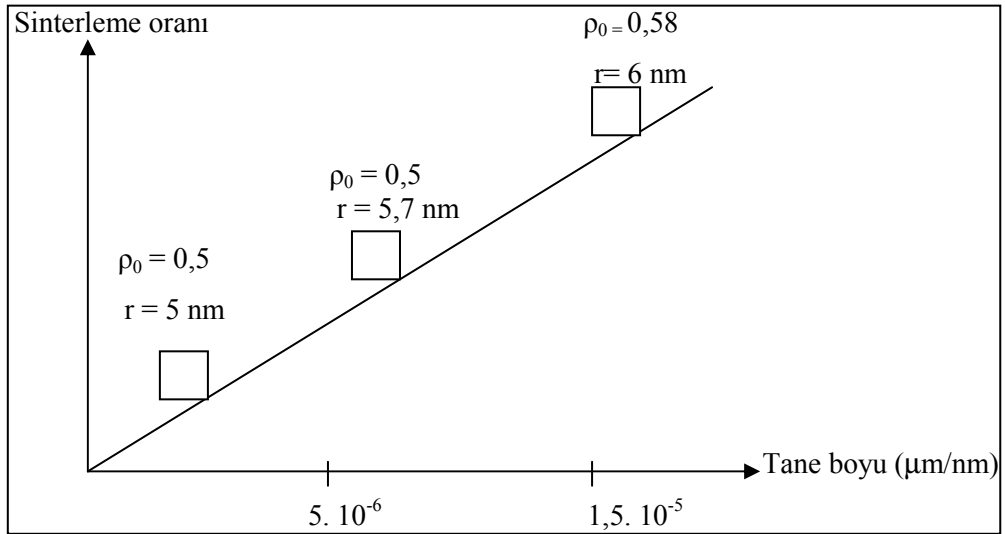
Sinterlemede en önemli kriterlerinden biri tane boyudur. Tane boyu küçüldükçe sinterleme oranı artar. Nano tozlarında avantajı budur. Diğer bir kriter ise sıcaklıktır.

Sinterleme basamakları[4]:

- Partiküller birbirleriyle kontak kurarak boyun oluşur.
- Boyun oluşarak büyür, taneler ve izole porlar oluşmaya başlar.
- Taneler arasında difüzyon meydana gelir
- İzole porlar oluşur

Buradaki mekanizmada en önemli nokta izole por çapı ve tane boyutu ne kadar küçükse sinterlenebilme o kadar kolaydır[2].

Aşağıdaki Şekil 3.3’de tane boyunun sinterleme oranına etkisi görülmektedir [2].



Şekil 3.3. Tane boyunun sinterleme oranına etki grafiği

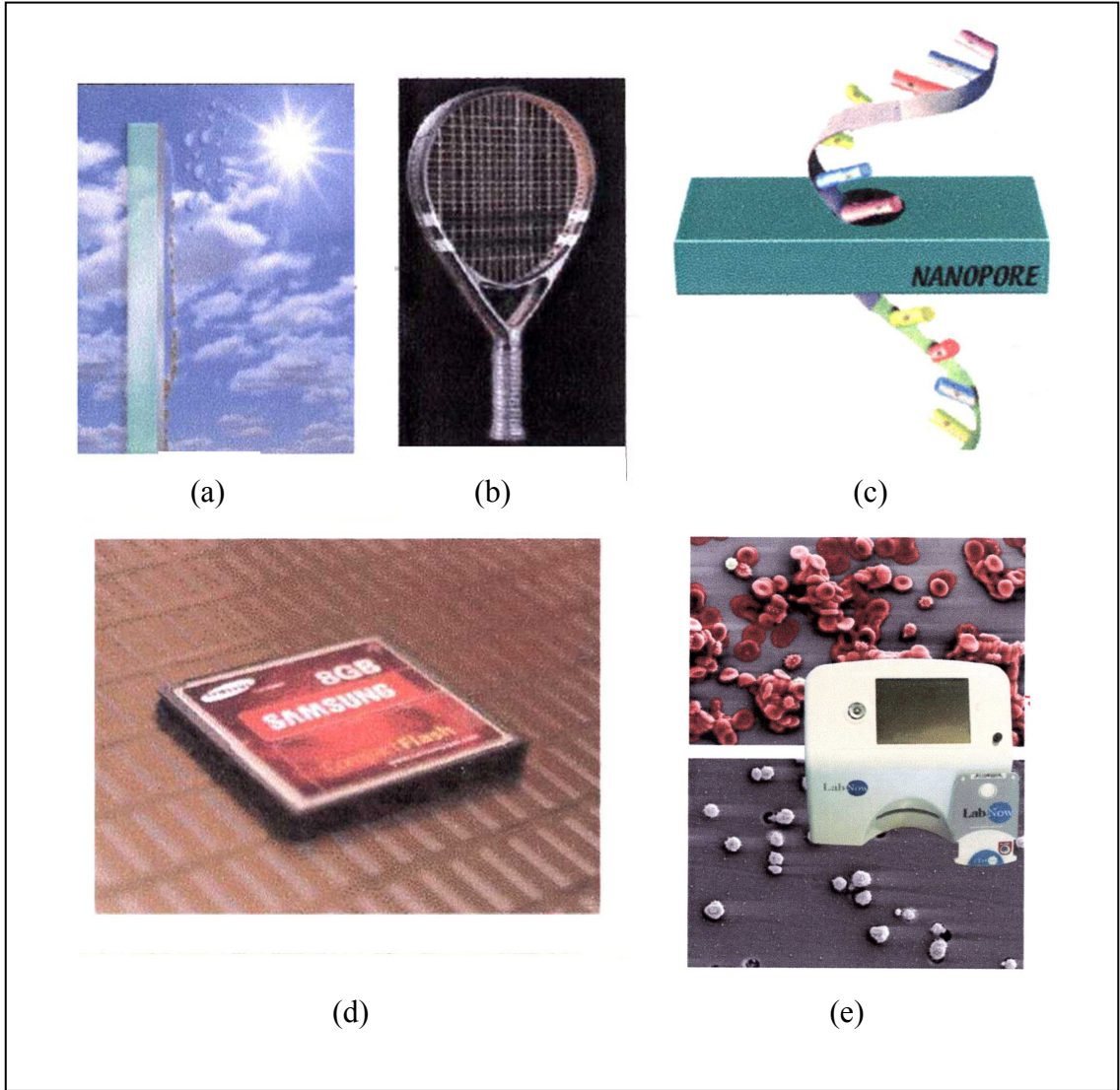
Nano tozlarda porlarda nano boyuttadır. Bu gibi poroziteleri uzaklaştırmak sinterlemede daha kolaydır [1,25].

Bu kadar geniş özelliklere sahip nano malzemelerin endüstride bir çok uygulama alanları bulunmaktadır. Bunlar Çizelge 3.3’de gösterilmiştir.



**Çizelge 3.3.** Nanomalzemelerin bazı uygulamaları [21].

Özellikler	Uygulamalar
Elektriksel uygulamalar	Seramik kapasitörler
Magnetik uygulamalar	Sıcaklık sensörleri, Güç motorları, Pencere Malzemeleri
Kimyasal Uygulamalar	Nem sensörleri, Organik katalistler,
Mekaniksel Uygulamalar	Basınç sensörleri



**Şekil 3.4.** Nanomalzemelerin uygulama alanlarına ait örnekler[28].

Yukarıdaki Şekil 3.5. te nanomalzemelerin uygulama örnekleri görülmektedir. Burada

- a) Ultraviyole ışınları adsorbe ederek fotokatalitik reaksiyonlara neden olan ve kendi kendini temizleyen camlar. Bu tür camlara kaplama  $TiO_2$  ile yapılır ve 15 nm kalınlığındadır.
- b) C-60 nanotüplerden oluşan raket
- c) Nano partiküllerden yapılmış ilaç kapsülleri, kozmetik eşyalar
- d) 8 GB lık hafızaya sahip flash disket
- e) Nano Kan ölçüm cihazı

### 3.2. Nanotoz Sentez Metotları

Malzemelerin performansları özelliklerine bağlıdır. Özellikler atomik yapı, kompozisyon, mikro yapıya bağlı dönüşümleridir. Bu özellikler sentezleme kinetikleri ve termodinamikleri ile kontrol edilir. . Nano boyuttan makro boyuta atom kontrolü malzeme kimyası ile ilgilidir. Bu yüzden nano yapılı malzemelerin kimyasal sentezi ve prosesi yapılmaktadır [7, 12, 13, 15].

Toz sentezi yapılırken aşağıdaki faktörler göz önünde bulundurulmalıdır [12-20]:

- Başlangıç tozların kimyasal özellikleri
- Tane boyutu
- Tane boyut dağılımı
- Karışım homojenliği
- Reaksiyon atmosferi
- Reaksiyon sıcaklığı
- Zaman

#### 3. 2. 1. Kimyasal toz sentezi

Malzeme sentezinde kimyasal reaksiyonlar katı, sıvı, gaz olmak üzere 3 çeşittir [7,20].

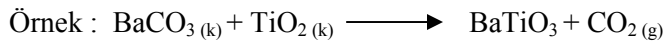
- a) Katı hal reaksiyonu
- b) Sıvı solüsyondan çöktürme
- c) Buhar faz reaksiyonu

### **3.2.1.1. Katı hal reaksiyonu**

Katı hal reaksiyonunda başlangıç malzemesi olarak metal oksit veya karbonatlar gibi malzemeler kullanılır[20]. Bu malzemeyle öğütme ve karıştırma yapılarak taneler arasında kontakt kurulur. Karışıma yüksek sıcaklık uygulanarak atomların ve iyonların difüzyonu sağlanır. Atomların difüzyonu reaksiyon sıcaklığına ve tane sınırı temasına bağlıdır. Tane sınırına geçiş impürütelerle yapılırsa orada hatalar meydana gelir. Karıştırma ve öğütme aşamaları ısı çevrimi ile tekrarlanır. Daha sonra tane büyümesi gerçekleşir [7-20].

Sistemde oluşan katı hal reaksiyonu:

- Yüzey reaksiyonuna
- Yüzeydeki ısı transferine
- Reaksiyon olan yüzeyden ürün yüzeyine doğru gaz difüzyonuna bağlıdır.



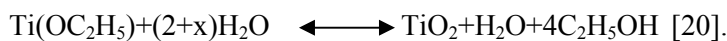
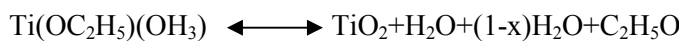
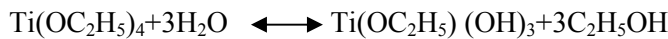
Katı hal reaksiyonunda başlangıç malzemesi çok bileşenli olduğunda son üründen kimyasal homojenlik beklenir. Çünkü burada farklı sıcaklık ve pH'da farklı iyonlar çöktürülür ve çözünürlük sabitleri farklıdır [7,12,20].

Bu yöntemle sentezlemede tozlar genelde topaklaşır. Bundan dolayı çok dikkatli ve kontrollü yapılması gerekmektedir.

### **3.2.1.2. Sıvı solüsyondan çöktürme**

Genelde sıvı solüsyondan çöktürme çözünebilir hidroksit formasyonunu içerir ki bu ısıyla oksit dehidrasyonudur. Reaksiyonda bir metal alkoksit oksitli malzemeye dönüşür. Reaksiyon esnasında hidroliz ve yoğunlaşma mekanizmaları etkindir [20].

Örnek:



Burada uygulanan yöntemde önce sıvı buharlaştırılır ve kimyasal aktive edici madde solüsyon içine atılarak çökeltme sağlanıp proses gerçekleştirilir [12]. Uygulama sırasında

çözünürlük faktöründe göz önünde bulundurulması gerekir. Bu yüzden pH, sıcaklık, anti çözücü gibi etkenler çözünürlüğü değiştirdiğinden dolayı dikkat edilmelidir [20].

- Sıvı faz reaksiyonu ile iyi bir kimyasal homojenliğe sahip Alüminyum bileşiklerinin çözeltilerinden çözücünün uzaklaştırılması ile alüminaya geçiş yapılmaktadır.

- Alüminyum özel olarak saflaştırılmış tuzlarından hareketle %99.8'lik mikron altı  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  üretilmektedir.

- Püskürterek kurutma veya dondurarak kurutma işlemleri ile elde edilen ince alüminyum tozlarının kalsinasyonu ile nano  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  üretilmektedir [21].

### **3. 2. 1. 3. Buhar fazlı reaksiyonlar**

Bu yöntem ile gaz reaktantlarının düşük yoğunluklarının meydana getirdiği, düşük konsantrasyonlardan yararlanarak çok ince tane toz üretilmektedir [20,21].

- İnorganik alüminyum tozları, sıcaklığı çok yüksek olan plazma alevi içine püskürtülerek bu tozların kuruması, bozulması ve buharlaştırılması sağlanır. Plazma alevinin dışında da buhar tozları oluşan alüminanın 10- 20 nm boyuta ulaşması sağlanır [21].

- Alüminyum organik bileşiklerinin buharlaştırılması ile oksitlenmesi sonucunda  $\alpha$ - $Al_2O_3$  elde edilir [21].

Ayrıca gaz faz reaksiyonu iki yolla hazırlanır[12,21]:

- 1) Homojen bir nükleasyonla takip edilen bir başlangıç malzemesinden doymuş buhar üretimiyle,

- 2) Katı partiküllerinden ısı altında sıvı üretimiyle [21].

İkinci yöntem çoğunlukla çok bileşenli malzeme hazırlamak için kullanılır.

Gaz faz reaksiyonlarında kullanılan proseste püskürtmeli kurutma ve püskürtmeli piroliz sıvı ve katı çevrimi için en yaygın metotlardandır. Bir metal tuz solüsyonu yapılır, bunu atomizasyon takip eder. Çözücünün buharlaştırılmasıyla, kurutma, çöktürme, gaz toz reaksiyonu ve piroliz oluşur[7,20].

Püskürtmeli kurutmada püskürtmeli piroliz benzerdir. Burada başlangıç malzemesi farklıdır. Püskürtmeli kurutma koloidal dispersiyon partikülleriyle oluşur. Bu metotla mikron altı uniform granül üretimi sağlanır[7,20].

Proses sırasında başlangıç solüsyondaki reaktantların arasındaki oran son partiküllerin kompozisyonunu belirler. Ortalama boyut ve boyut dağılımı başlangıç solüsyondaki malzeme konsantrasyonuna ve atomize olmuş damlacıkların boyutuna bağlıdır. Başlangıç malzemelerin özellikleri: sıcaklık, partikül morfolojisi, topaklaşmayı etkiler[7,20].

Normalde kimyasal toz sentezi başlangıç malzemesi içeren solüsyona oksidasyon ve redüksiyon yapıcı malzemeler eklendiğinde oluşur. Reaksiyonların oluşmasıyla ürün doygun hale gelir. Doymuşluk kimyasal sistemde minimum serbest enerji konfigürasyonu ile oluşur. Burada termodinamik eğrisi ürünlerin nükleik yoğunlaşmasıyla belirlenir. Homojen ve heterojen olmak üzere iki tip yoğunlaşma vardır[7,20].

Kinetik faktör büyüme prosesindeki sistemin termodinamiği ile ilgilidir. Kinetik faktör reaksiyon oranı, reaktantların geçiş oranı, uzaklaşma, yer edinme ve tane dağılımı ile ilgilidir. Reaksiyon ve geçiş oranı; solüsyona yeni malzemeler eklendiğinde reaktantların konsantrasyonu, sıcaklık ve pH ile ilgilidir[7,20].

Partiküllerin yapısı ve kristalliğini reaksiyon oranı ve safsızlıklar etkiler. Partikül morfolojisi doymuşluğa, büyüme oranına, kolloidal kararlılık ve kristallenmeye bağlıdır. Doymuşluk çöktürme morfolojisinde etkilidir. Düşük doymuşlukta: küçük taneler kompakt olmuş, iyi şekillenmiştir. Şekiller kristal yapı ve yüzey enerjisine bağlıdır. Yüksek doymuşlukta geniş partikül dağılımı vardır. Bir bakıma taneler topaklaşmıştır. Partiküller küçük olduğunda yüzey difüzyonu kontrolü kolay olur[7,20].

Topaklaşmalar çoğunlukla sentezleme, kurutma, şekillendirme gibi proseslerde sık oluşur[7].

### **3. 2. 2. Hidrotermal Metotla Toz Sentezi**

Sulu ortamda yüksek sıcaklıkta tek veya heterojen faz reaksiyonlarında direk bir şekilde solüsyondan anhidraz seramik malzemelerin kristal basıncıdır. Hidrotermal yöntem geleneksel proseslerde genişçe uygulanan bir metottur. Örneğin; Boksit çözmek ve alüminyum silika zeolitlerini hazırlamak için kullanılır[12].

Hidrotermal sentezde kontrol edilebilir sıcaklık ve basınçta solüsyonda metal tuzlarının, oksitlerin veya hidroksitlerin ısıtılmasıyla oluşur. Hidrotermal prosesdeki sıcaklık suyun kaynama noktası ve kritik sıcaklık arasında düşer. Bu arada basınç 100 kPa üzerindedir. Ürün safsızlıklardan ve çözücüdeki iyonlardan arınmak için saf su ile yıkanır. Havada kurutmadan sonra seramik nano partiküller iyi bir şekilde dağılmış durumdadır. Son ürünlerdeki kararlılık ve partikül boyutu pH değerine, konsantrasyona, reaksiyon sıcaklığına ve zamana bağlıdır. Bu

sentezleme yöntemi elektro kimya, mekana kimya, optiksel kimya, mikrodalga gibi yerlerde kullanılır. [12,20,27].

Örnek: Hidrotermal şartlar altında dar boyut dağılımına, kontrol edilebilir kompozisyona ve morfolojiye sahip zirkonyanın çöktürülmesi.

MgSO<sub>4</sub> veya (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hazır bulunan 250°C de hidrotermal davranan Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> monoklinik zirkonyayı oluşturur. Zirkonya partikülleri 0,3- 1,3 mikron boyutu ve 0,1- 0,2 mikron genişliğindedir [10].

### 3. 2. 3. Düşük Sıcaklıkta Oksitlenmeyle Sentezleme Reaksiyonu

Bu metot çok ince tozların sentezlenmesi için enerji etkisi ve istenilen zamanda ( time saving) yapılan bir tekniktir. Bu metot jelleştirme baskındır ve geniş yüzey alanın metal tuzlarını içeren sulu süspansiyonun yanmasıdır[12].

Örneğin; başlangıç malzemesi olarak metal tuzları ( metal nitrat) sitrik asit kullanılır[12]. Bunlar suda çözünür malzemelerdir. Belirli oranlarda karıştırılan malzemelere amonyak pH ayarı için eklenir. Su çözünme esnasında uzaklaştırılırken solüsyon jelleşmeye başlar. Bu jel dehidrasyon için tekrar ısınır ki bu kendi kendine yanmadır. Gaz çıkışıyla köpükler şekillenir ve ince tozlar oluşur [12,24,26].

### 3. 2. 4. Mekanokimyasal Prosesle Toz Sentezi

Mekanokimyasal sentez katı- katı ve katı- sıvı kimyasal reaksiyonlarda uygulanır. Mekanokimyasal reaksiyon:  $MO + R \longrightarrow M + RO$  [2,7].

MO: Metal oksit

R: Reaktif metal

M: Saf metal

Mekanokimyasal prosesle toz sentezinde prensip; malzemeye atomistik boyutta belli bir kuvvet uygulandıktan sonra bağlar arası düzen bozulur. Yapı daha da kararsız olur. Bu da daha sonra ki kimyasal reaksiyonu kolaylaştırır[2,22].

Üç tane mekono kimyasal olay vardır;

- Mekaniksel öğütme (saf metaller ve bileşikler)
- Mekaniksel alaşımlama
- Reaksiyonla öğütme

Mekaniksel öğütmede, tane küçülür. Ne kadar çok deformasyon olursa o kadar çok tane sınırları oluşur. Tane sınırında enerji daha fazla olduğundan çok fazla enerji depolanır. Bu enerjide kimyasal reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta oluşmasını sağlar[2,22].

Mekaniksel öğütmedeki tane boyutu[22]:

$$D = k \cdot t^{-2/3}$$

D= Tane boyu ( $\mu\text{m}$ )

k= Sabit

t= Zaman (sn)

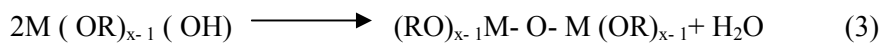
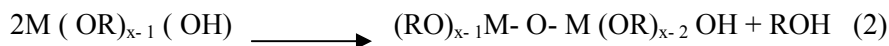
### 3. 2. 5. Sol- Jel Metoduyla Toz Sentezi

Sol- jel prosesi uzun zamanlardan beri uygulanmaktadır. Çok eski zamanlarda bu teknik faz eğrisi çalışmalarında kullanılmıştır. Sol- jel prosesi metal alkoksitlerin hidrolizini ve yoğunlaştırılmasını içerir. Metal alkoksitlerin genel formülü,  $M(OR)_x$ 'dir ve alkol içinde çözünür. Metal alkoksitlerin genel sentezi bir alkol ile metal türlerinin (metal hidroksit, metal oksit) reaksiyonunu içerir. [2,7,12].

Metal alkoksit iyi bir başlangıç malzemesidir. Çünkü kolayca hidrolize uğrar.



Hidroliz sol oluşarak daha sonra yoğunlaşma gerçekleşir.



Bu yoğunlaşma reaksiyonunda jel oluşur. İkinci ve üçüncü eşitliklerde önce alkol sonra su hidrolize olur [2,7,12].

Sol-jel prosesi öncelikle sol hazırlanması, solun jelleştirilmesi, sıvının uzaklaştırılması işlemlerini içerir. Sıvı içindeki koloidal partiküllerden veya polimer moleküllerinden bir sol hazırlanır. Bu sıradaki jelleşme; koloidal partiküllerin veya polimer moleküllerinin aralarında yavaş yavaş bağ oluşmasıyla meydana getirdikleri yarı rijit şeklindeki şekillenmiş kütedir. Şekil 3.6 da gösterildiği gibi sol-jel prosesinde; solün hazırlanması için başlangıç bileşimler inorganik tuzlar veya metal organik bileşiklerdir. Fakat genelde metal alkoksitler kullanılır. Proses esnasında kimyasal reaksiyonlar oluşur bu kimyasal reaksiyonlar başlangıç malzemelerinin konsantrasyonları, bileşimleri, solüsyonun pH ve sıcaklıkla kontrol edilir[20].

Sol hazırlandıktan sonra, sıvı karıştırılmasıyla jelleşme başlar. Belirli sürede karıştırılan jel daha sonra normal şartlar altında kurumaya bırakılır. Proses sonrasında elde edilen jellerden polimerik jelde koloidal partiküllü jele göre porlar daha küçüktür[20].

Birçok jel kurduktan sonra amorf yapıda olur ve çok küçük porlar içerir. Bundan dolayı yoğun bir seramik nihai ürün elde etmek için yapının çok iyi sinterlenmesi gerekir. Bu yüzden de sinterleme sıcaklığı ve pişirme rejimlerine dikkat edilmesi gerekmektedir [20].

Sol- jel yöntemi malzemelerin moleküler düzeyde karışımını esas alır. Bu yöntem sonucunda çok fazla yüzey alan ve yüzey serbest enerjisi içerirler ve bu özelliklerinden dolayı malzemelerin daha düşük sıcaklıkta sinterlenmesine imkân verir[12].

Toz üretiminde kontrol edilebilir şekil ve boyuta sahip ürünlerin elde edilmesiyle sol, jel yöntemi kullanılır [2,7,12].

Örneğin; M. Thiruchitrabalam başlangıç malzemesi olarak alüminyum metalini kullanmıştır. Öncelikle alüminyum metalini 100 °C'de hidrolizle böhmite sentezlemiştir. Böhmitten peletler oluşturarak içindeki safsızlıkları hidroklorik asitle temizlemiştir. Peletler deiyonize suyla birkaç kez yıkandıktan sonra aşağıdaki iki aşama izlenmiştir.

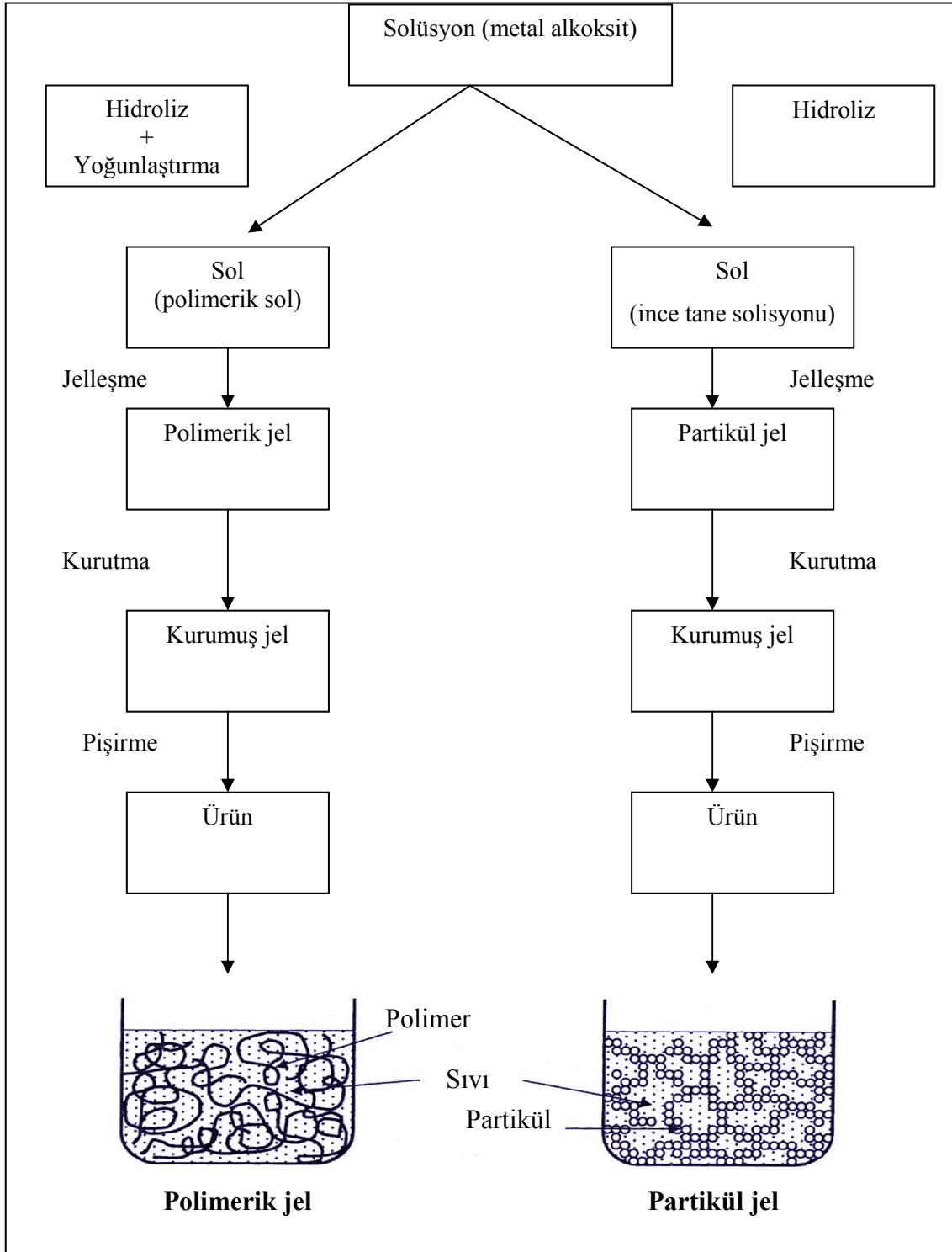
i) Sıcak su hidroliziyle hazırlanan jelleşmiş böhmit içinde HNO<sub>3</sub> dağıtılarak sol hazırlanmıştır.

ii) Kurumuş böhmite HNO<sub>3</sub> eklenerek aglomerasyonu önlemek için ultrasonik banyo uygulanmış ve kararlı sol hazırlanmıştır.

Her iki yolla hazırlanan sollar kurutulduktan sonra sinterlenmiş ve sonuçta 1000 °C'de nano  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilmiştir [16].



Metal alkoksit ve solüsyon içindeki partikül/polimer kullanarak sol- jel elde edilmesi:



Şekil 3. 5. Sol- Jel yöntemi [20]

Örneğin; Jiang Li başlangıç malzemesi olarak sitrik asit ve Alüminyum nitrat malzemelerini kullanmıştır. Deney aşamasında alüminyum nitrat ve sitrik asiti belirli stokiometrik oranlarda hazırladıktan sonra çözerek manyetik karıştırıcı belirli sıcaklıklarda birkaç saat karıştırıp kurutma işlemini gerçekleştirerek daha sonra sinterlemiştir. Bu işlem sonucunda sol jel metodunu uygulayarak 1000 °C'de 72 nm boyutunda  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde etmiştir [11].

Ji Guang Li ve Xudong Sun başlangıç malzemesi olarak alüminyum nitrat ve amonyum solüsyonunu kullanmışlardır. Belirli oranlarda hazırlanan alüminyum nitrat çözüldükten sonra amonyum eklenerek solüsyon hazırlanmış ve aglomerasyondan da kaçınmak için solüsyona PVA eklenmiştir. Daha sonra belirli bir süre karıştırmaya bırakarak homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Jelleşme oluşunca kurutma işlemi yapılarak sonrasında da sinterleme yapılmıştır. Sinterleme işlemi sonrasında yapılan XRD sonuçlarına göre nano boyutlu  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün 1200 °C'de oluşabileceği görülmüştür [8].

Ranjan K. Pati ve Panchanan Pramanik başlangıç malzemeleri olarak alüminyum nitrat ve HNO<sub>3</sub> kullanmışlardır. Karışım belirli stokiometrik oranlarda hazırladıktan sonra oluşan sole PVA eklenmiştir. Solüsyon 180 °C'de karıştırıldıktan sonra kurutma yapılmış ve sonrasında sinterlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, XRD sonuçlarına göre 1150 °C'de nano  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluştuğu görülmüştür [19].

Sol- jel prosesi çözücü, sıcaklık, başlangıç malzemesi, pH, katkıları ve mekaniksel karıştırma ile ilgilidir. Bu faktörler kinetik, büyüme reaksiyonu, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonu etkileyebilir. Çözücü kinetikleri başlangıç malzemeyi de etkileyebilir. pH, hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonunu etkiler. Asidik ortamda hidroliz yoğunlaşmadan önce başlar ve düşük bir bağlanma vardır. Bazik ortamda yoğunlaşma hidrolizden önce olur. pH izoelektrik nokta ve solün kararlılığını da etkileyebilir [2,7,12].

**Çizelge 3. 4.** Sol- Jel prosesi için kullanılan yaygın alkoksitler [2].

İsim	Formül	$M_A$ (g)	20°C'de $d$ (g/ cm <sup>3</sup> )
TEOS (tetraetil orta silikat)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	208	0,936
Trimetil borat	B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	104	0,915
Titanyum izopropoksit	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	284	0,955

### **3. 2. 5. 1. Sol-jel uygulamaları**

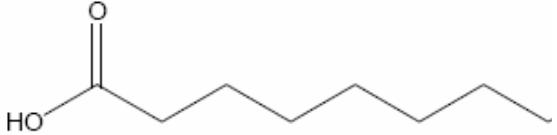
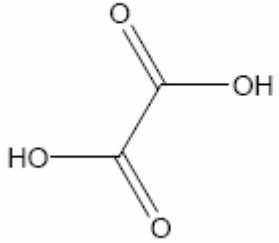
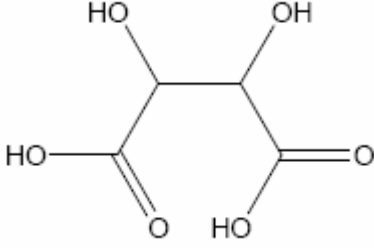
- a) Optiksel malzemeler
- b) Elektronik malzemeler: Elektriksel seramik, ince filmler.
- c) Mekaniksel malzemeler: Kaplamalarda ve korozyon için kullanılır.
- d) Kimyasal uygulamalar: Al kaplamalarda (erozyon ve korozyonu önlemek için) [20].

#### **4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

Yapılan test çalışmasının amacı başlangıç malzemesi olarak alüminyum nitrat, stearik asit, oksalik asit, tartarik asit gibi malzemeleri kullanarak sol- jel yönteminin uygulanmasıyla nano boyutlu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  toz sentezini gerçekleştirmektir.

Aşağıda çizelge 4.1’de tez çalışması sırasında kullanılan tozlar ve kimyasal yapıları görülmektedir.

**Çizelge 4.1.** Kullanılan tozlar ve kimyasal yapıları

<b>Tozlar</b>	<b>Kimyasal Yapıları</b>
Malzeme Adı : Alüminyum Nitrat Formül : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Molekül Ağırlık : 375,13 gr/mol Marka : Merck	
Malzeme Adı : Stearik Asit Formül : $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ Molekül Ağırlık : 284,48 gr/mol Marka : Merck	
Malzeme Adı : Oksalik Asit Formül : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Molekül Ağırlık : 126,07 gr/mol Marka : Merck	
Malzeme Adı : Tartarik Asit Formül : $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ Molekül Ağırlık : 150,09 gr/mol Marka : Merck	

Burada farklı asitler denenerek öncelikle aynı sıcaklıklardaki nano kristal  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşumlarıyla, kristal boyutları arasındaki farklılıklar görülmeye çalışılmış, daha sonra düşük sıcaklıkta en küçük nano boyutlu  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elde edilmiştir.

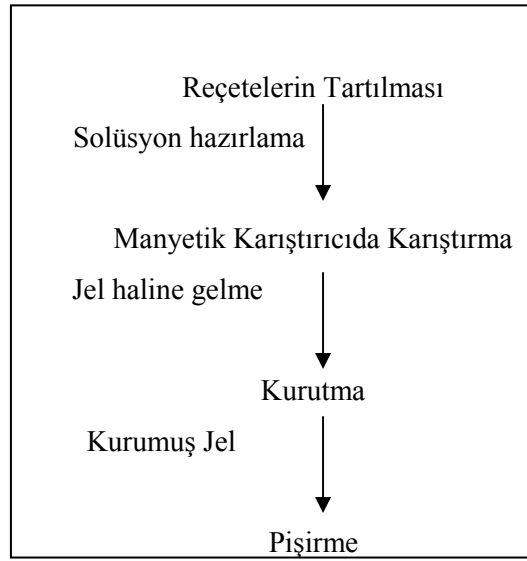
Çalışmalar sırasında elde edilen XRD analiz sonuçlarına bakılarak kristal boyut hesaplamaları  $d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$  Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

$d$  = Kristal boyutu (nm)

$\lambda$  = 1,54

$B$  = Pik genişliği (radyan)

Deney çalışması sırasında aşağıda şekil 4.1’de görülen yöntem uygulanmıştır.



**Şekil 4.1.** Süreç Akış Şeması

Deney çalışması sırasında ise Çizelge 4.2’deki değerler kullanılarak nano kristal  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sentez prosesi gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Deney çalışmasında kullanılan tozların miktarları, pişirme sıcaklıkları ve oluşan fazlar

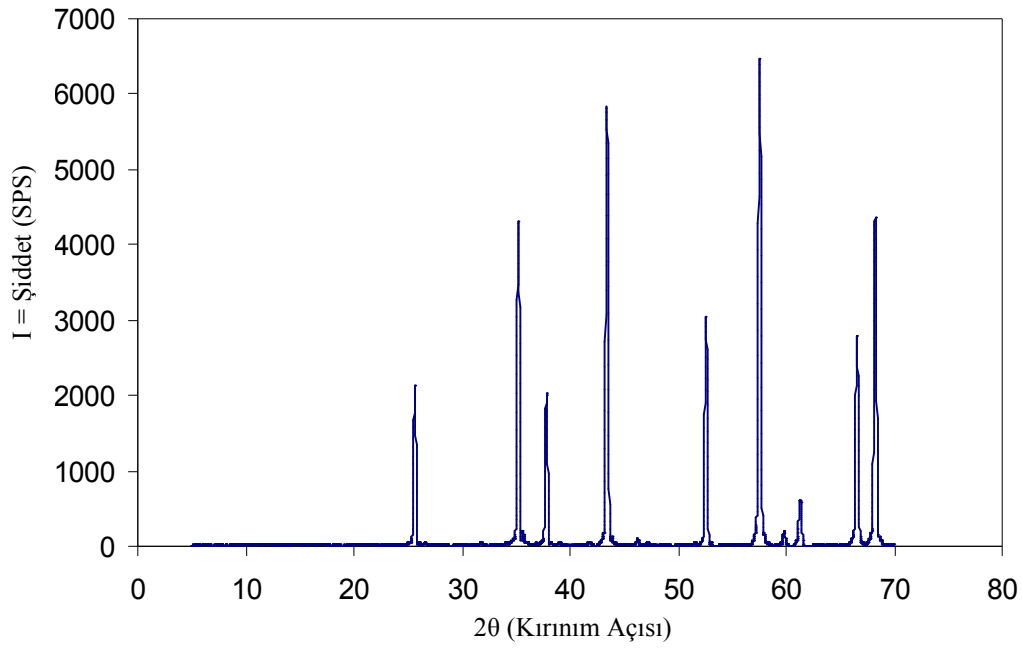
Numuneler	Kullanılan Miktarlar (mol)	Pişirme Sıcaklığı (°C)	Oluşan Fazlar
Reçete-1 Alüminyum Nitrat (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, Stearik Asit (C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> )	0,26  0,52	1250	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reçete- 2 Alüminyum Nitrat (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, Oksalik Asit (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	0,1  0,1	1100 1000 950	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> çok fazla $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , az miktarda $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Reçete- 3 Alüminyum Nitrat (Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O, Tartarik Asit (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	0,1  0,1	1000 950 925	$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Hesaplanan miktarlar hassas terazide tartılarak hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan karışıma su eklenerek jel haline gelmesi için manyetik karıştırıcıda belirli sıcaklıklarda ve belirli sürede karıştırılmaya bırakılmıştır. Oluşan jeller oda sıcaklığında kurutulduktan sonra Çizelge 4.1'deki sıcaklıklarda sinterlenerek  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilmiştir.

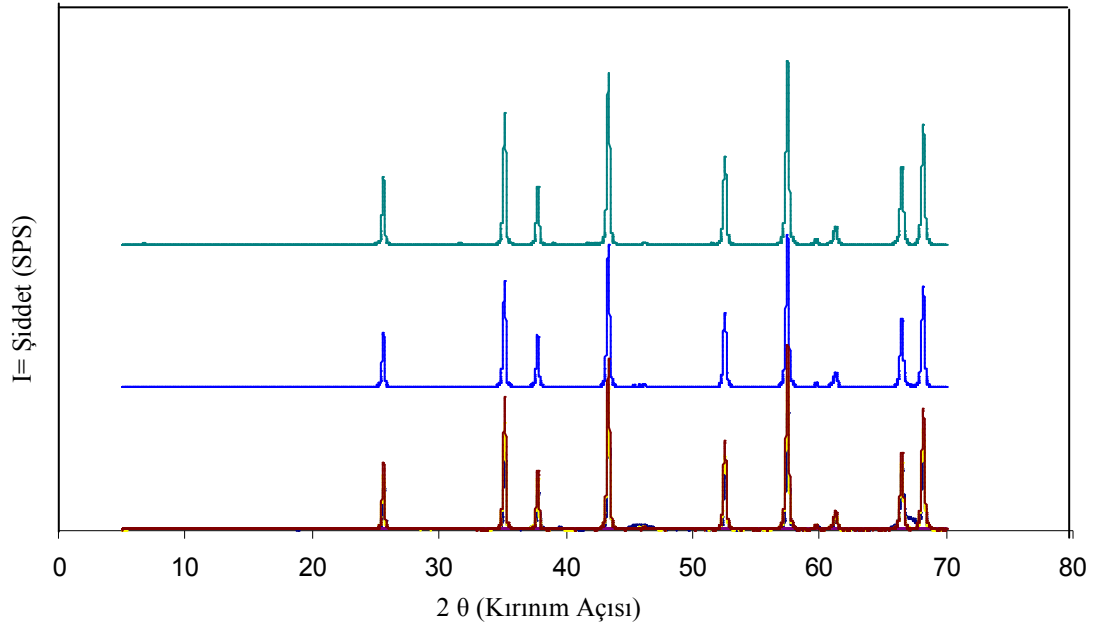
## 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Faz Analiz Sonuçları

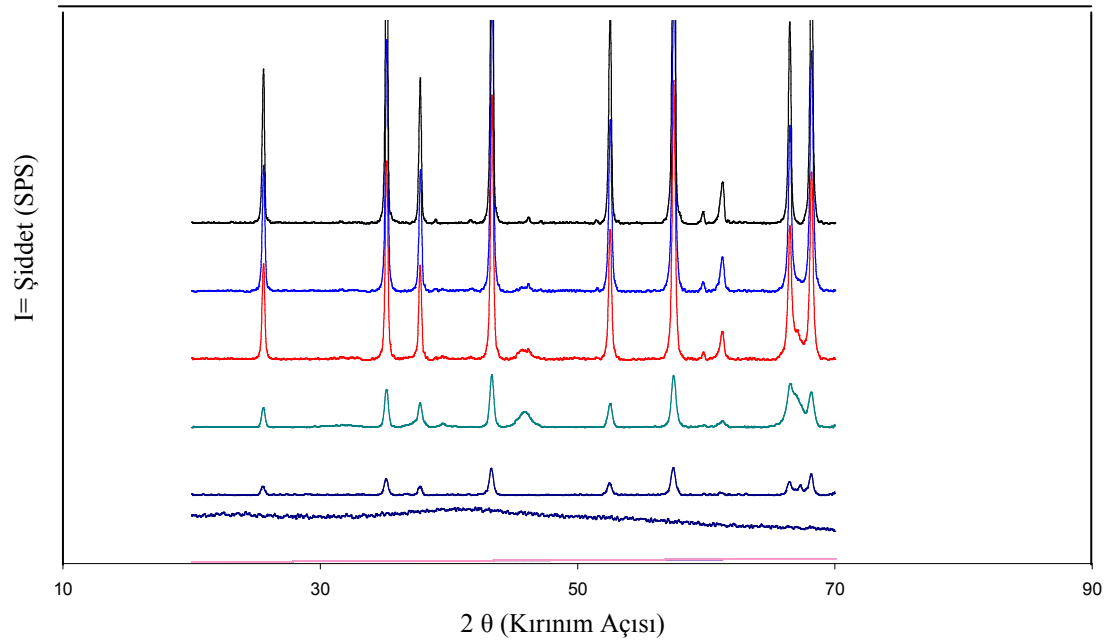
Sinterleme sonrası tozların XRD analizleri yapılarak elde edilen verilerden  $2\theta$  ve yansıma alınan düzlemler referanslarla karşılaştırılarak istenen fazın oluştuğu görülmüştür. Aşağıdaki Şekil 5.1’de stearik asit ve alüminyum nitrat başlangıç tozları kullanıldığında  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de nano kristal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oluşurken, Şekil 5.2’de ogzalik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de nano kristal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oluşmuş fakat Şekil 5.3’de ise başlangıç tozu olarak alüminyum nitrat ve tartarik asit kullanıldığında  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $925\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de nano kristal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  elde edilmiştir.



**Şekil 5.1.** 1 numaralı reçetede stearik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında oluşan nano kristal  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’ün  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’deki XRD spektrumu paterni



**Şekil 5.2.** 2 numaralı reçetede oksalik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında oluşan nanokristal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ün sırasıyla aşağıdan yukarı 950 °C, 1000 °C, 1100 °C deki XRD spektrumu paterni



**Şekil 5.3.** 3 numaralı reçetede Tartarik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanıldığında oluşan nanokristal  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ün sırasıyla aşağıdan yukarı 110°C, 500 °C 800 °C, 925 °C, 950 °C 1000 °C deki XRD spektrumu paterni



### 5. 1. 1. XRD analiz sonuçlarının kristal boyut hesaplamaları

Deney çalışması sırasında XRD sonuçlarına bakılarak tüm reçetelerin kristal boyut hesaplamaları aşağıdaki gibi yapılmıştır.

**Reçete 1'in 1250 °C için;**

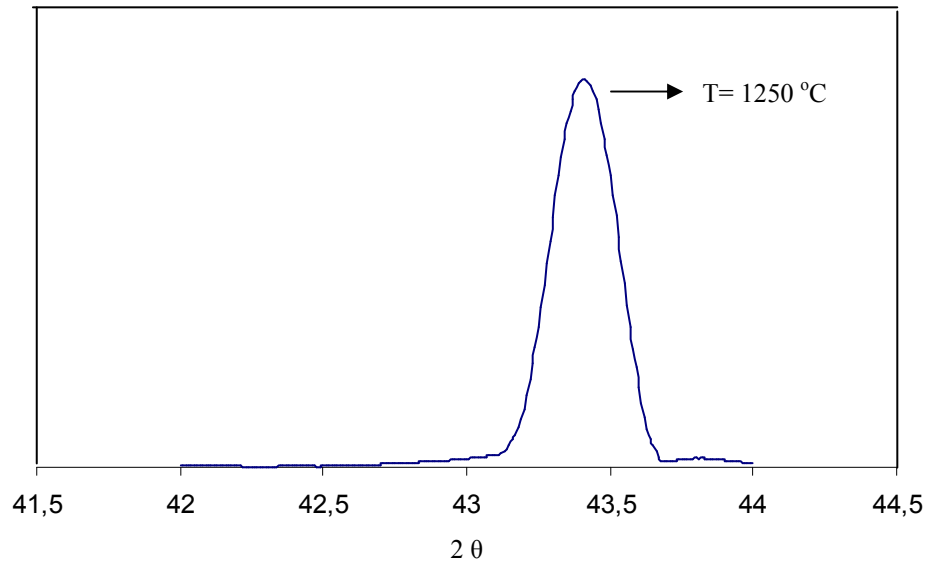
$$d = \frac{0,9.1,54}{0,00259.\cos 28,77} = \frac{0,9.1,54}{0,00259.0,8765} = \frac{1,384}{2,27.10^{-3}} = 610,5A^{\circ} = 61,05nm$$

Reçete-2'nin 1100°C'deki kristal boyutu 46 nm, 1000°C'deki kristal boyutu 48 nm,950°C'deki kristal boyutu 53,3 nm'dir.

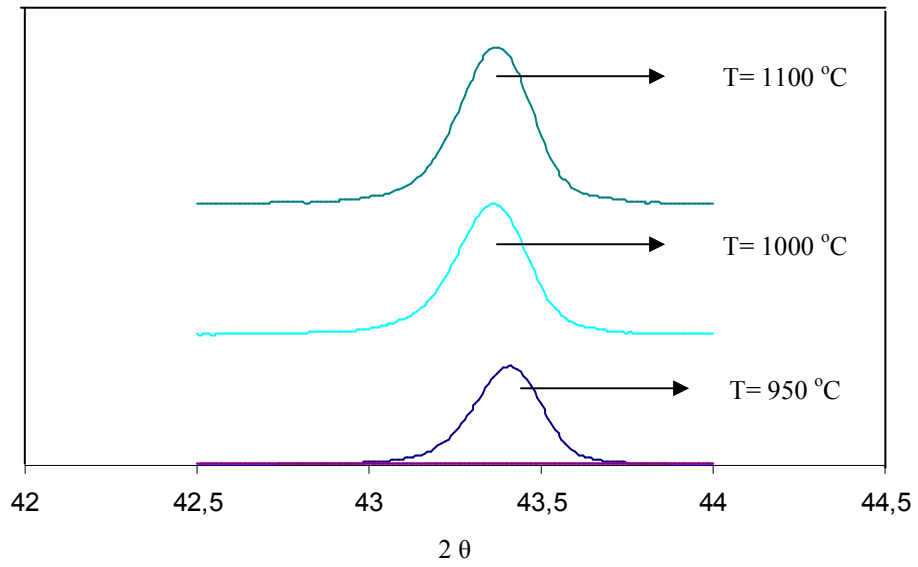
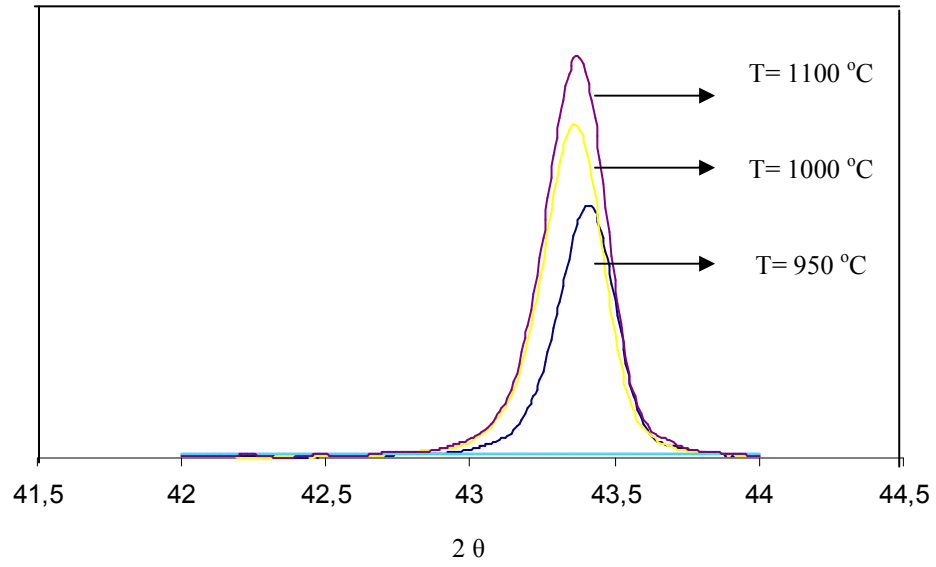
Reçete-3'ün 1000°C'deki kristal boyutu 55nm,950°C'deki kristal boyutu 42,6nm,925°C'deki kristal boyutu 37,5nm'dir.

Yukarıdaki kristal boyut sonuçları o sıcaklıklarda tamamıyla  $\alpha$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı elde edildiğinden bu sıcaklıklar kullanılmıştır.Bu sonuçlara bakıldığında tartarik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanılarak yapılan deney sonucunda en düşük sıcaklıkta en düşük kristal boyutlu  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elde edilmiştir.

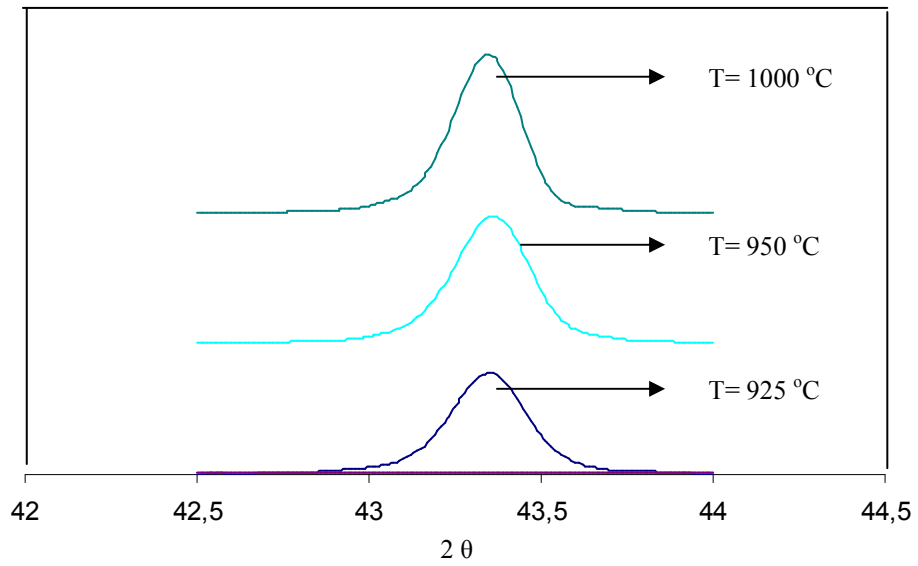
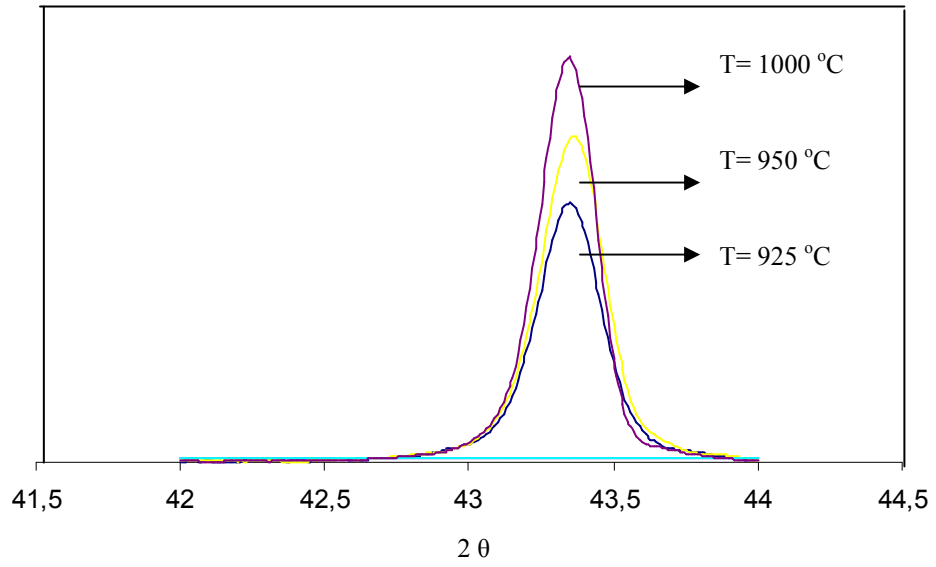
Aşağıdaki Şekil 5.4, Şekil 5.5, şekil 5.6'de ise reçetelerin kristal boyutlarının XRD analiz sonuçlarına göre pik genişlikleri görülmektedir. Bu pik genişlikleri esas alınarak kristal boyut hesapları yapılmıştır. Buna göre reçete-3 en düşük kristal boyutlu malzeme olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 5.4.** 1 numaralı reçetenin % 100'lük piki esas alınarak hesaplanan kristal boyutunun pik genişliği



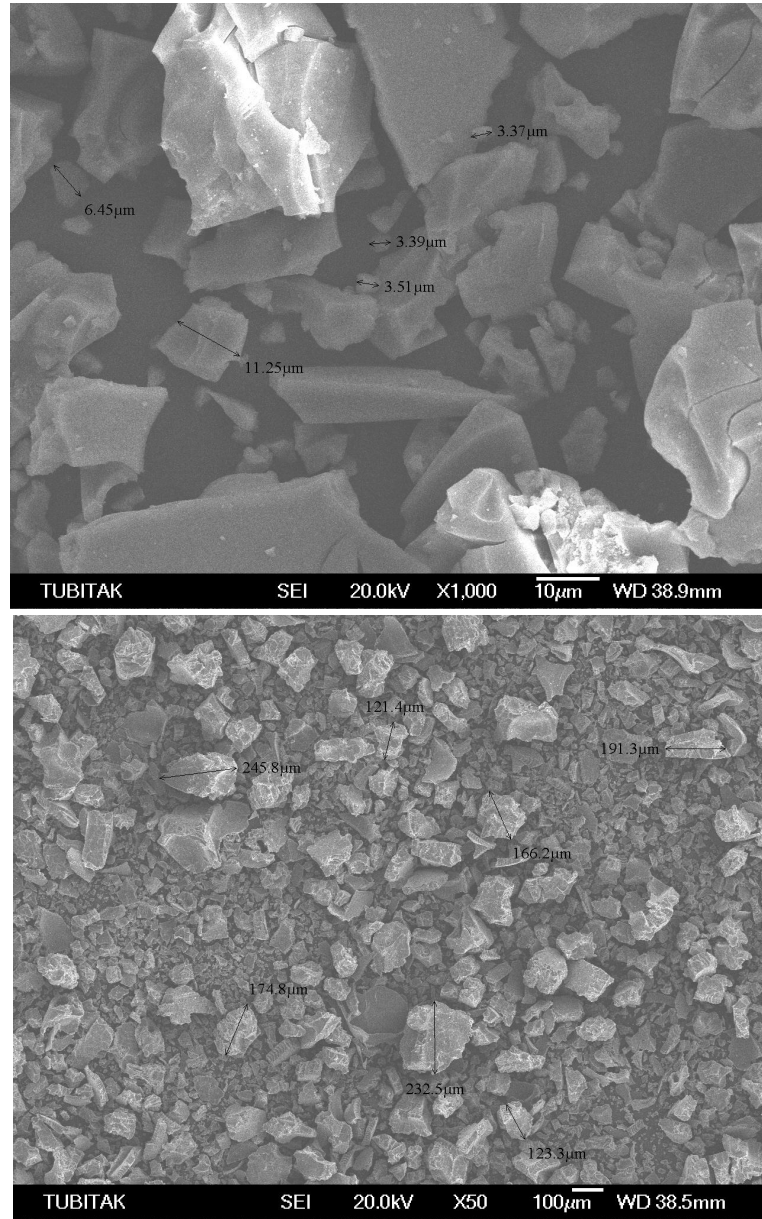
**Şekil 5.5.** 2 numaralı reçetenin % 100'lük piki esas alınarak hesaplanan kristal boyutunun pik genişliği



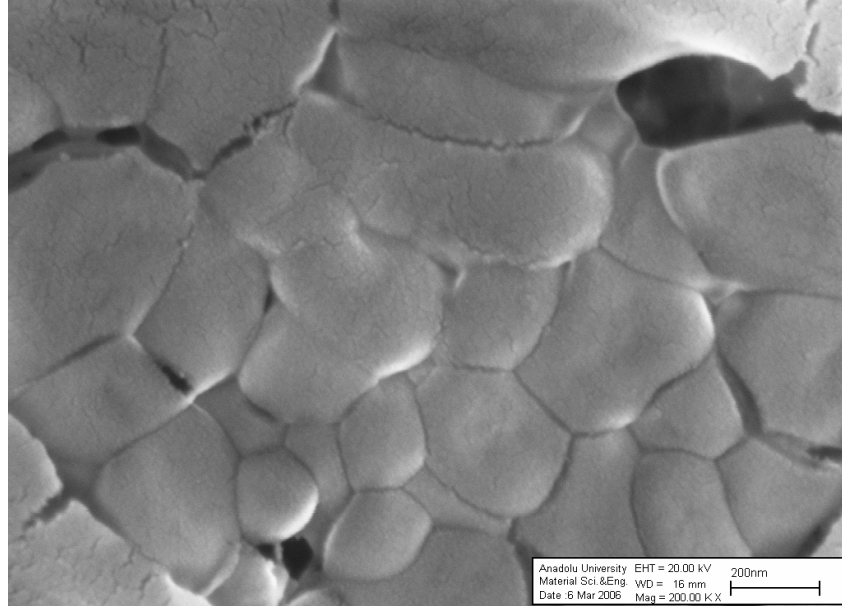
Şekil 5.6. 3 numaralı reçetenin % 100'lük piki esas alınarak hesaplanan kristal boyutunun pik genişliği

## 5.2. Mikroyapısal Analiz Sonuçları

Aşağıdaki şekil 5.7’de tane morfolojisi için oksalik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanılarak yapılan deneyin ve şekil 5.8 de Alüminyum nitrat ve tartarik asit kullanılarak yapılan deneyin taramalı elektron görüntüleri (SEM) görünmektedir. Buna göre bu görüntüde numune hazırlama esnasında numune iyi dağıtılamadığı için tanelerde topaklanma olduğu görülmektedir.



Şekil 5.7. Oksalik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanılarak elde edilen nano boyutlu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tozun temsili SEM analiz görüntüleri



**Şekil 5.8.** Tartarik asit ve alüminyum nitrat tozları kullanılarak elde edilen nano boyutlu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozun temsili SEM analiz görüntüleri

## **6. GENEL SONUÇLAR**

Sol-jel yöntemi ile elde edilen nano kristal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün analiz sonuçlarına genel bir bakışla bakıldığında farklı asitlerin kullanımı nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşum sınırını genişletmekte hatta tartarik asit ve alüminyum nitrat başlangıç malzemeleri kullanıldığında diğer asitlere oranla oluşum sıcaklığını daha düşük sıcaklıklara çekilebilmekte ve daha küçük boyutlu malzeme elde ederek ve sinterlenebilme karakteristiği artmaktadır. Bu özellik hesaplamalarda kullanılan mol oranlarının arttırılmasıyla pekiştirilebilmekte ve oluşum kabiliyeti artmaktadır. Bu düşük sıcaklıktaki oluşum özelliği maliyeti de beraberinde olumlu etkilemektedir.

## **7. GELECEK ÇALIŞMALAR**

Tez çalışması esnasında yapılan deneyler farklı asit ve başlangıç tozlar kullanılarak yapılabileceği gibi, farklı sıcaklıklarda sinterlenebilir, deney aşamasında gerçekleştirilen proses aşamaları değiştirilerek yeniden uygulanabilir.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] W.H. Gitzen, Ed, 1970, Alümina as a Ceramic Material, p: 14-27
- [2] A. S. Edelstein, R. C. Cammanata. , Ed, 1996, Nano materials: Synthesis, Properties and applications, USA, p. 147- 340.
- [3] A. N. Goldstein. , Handbook of Nanophase Materials, p. 43- 58.
- [4] A. Şakar. , 2006, Preparation and Characterization of Alümina Powders and Suspension, Master of Science, Turkey, p. 1- 8.
- [5] E. Ponthiev, E. Payen and J. Grimblot. , 1992, Ultrafine Alümina Via Sol Emülsiyon- Jel Method, J. Non. Cryst, Solid, p. 147- 148.
- [6] Gitzen and Walter. , 1970, Alümina AS Ceramic Material Amer. Cer. Soc. Chig. USA.
- [7] G. M. Chow and L. K. Kurihara. , Chemical Syntesis and Processing of Nanostructured Powders and Films.
- [8] J. G. Li and X. Sun. , 1999, Synthesis and Sintering behaviour of A Nanocrystalline  $\alpha$   $Al_2O_3$  Powder, p. 3104- 3111.
- [9] J. Liuage, Y. Pan, C. Xiang, Q. Ge and J. Guo. , 2005, Low Temperature Synthesis of Ultrafine  $\alpha$   $Al_2O_3$  Powder by a SimpleAqueous Sol- Gel Process, p. 1- 5.
- [10] O. Eckert, C. C Hung- Houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka and Riman. , 1996, Kinetics and Mechanisms of hydrothermel Synthesis of Barium Titanate, p. 2929- 2939
- [11] J. Livage and J. Lemerle. , 1982, Annu, Rcu. Mater. Sci
- [12] L. Zhang. , 2004, preparation of Multi- Component Ceramic Nanoparticle, p. 1- 24.
- [13] L. C. Klein. , 1985 Annu, Rev. Mater. Sci.
- [14] L. C. Klein. , 1998, Ed, Sol- Gel Technology For thin Films, Fibers, Preforms, electronics and Specialty shapes, Park Ridge.
- [15] M. Henry, P. Jolivet and J. Livape. , 1992, struct. Bonding, p. 153- 206.
- [16] M. Thiruchitrabalam, V. R. Paklar, V. Gopinathan. , 2004, Hydrolysis of Alüminium Metal and Sol- Gel Processing of Nano Alümina, p. 3064- 3066.
- [17] N. Lchinose. , 1993, Superfine Particle Techonology Springer Verlog, London. UK.
- [18] R. Uyeda. , 1991, Prog. Master. Sci. 35.
- [19] R. K. Pati, J. C. Ray and P. Pramonik. , 2000, A Novel Chemical Route For The Synthesis of Nanocrystalline  $\alpha$   $Al_2O_3$  Powder, p. 300- 3005.
- [20] M. N. Ramahan, 2003, Ceramic Processing and Sintering, p: 1-260

**KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)**

- [21] S. S. Tarar. , 1993, Sol- Jel Yöntemi İle Alümina Jel ve Toz Üretimi Yüksek Lisans Tezi.
- [22] Suryanarayana, C. , 2001, mechanical alloying and milling, Process in materials Science 46, p. 1- 184.
- [23] W. M. Zeng, L. Guo. , 1998, A New Sol- Gel Route Using İnorganik Salt for Synthesing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Powders, Nano Struct. Mater. Sci.
- [24] W. Luther. , 2004, Industrial Application of Nanomaterials Chances and Risks Technology Analysis.
- [25] W. Li, J. Li and J. Guo. , 2003, Synthesis and Characterization of Nanocrystalline CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Powders by Low Temperature cumbustion, J. Eur. Ceram. Soc. 23, p. 2289- 2295.
- [26] Y. Palacı. , 2001, Alüminanın Özelliklerine Şekillendirme Yönteminin, Katkılarının ve Sinterleme Sıcaklığının Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, p. 6- 30.
- [27] Z. Chen, E. Shi, W. Li, Y. Zheng, N. Wu and W. Zhang. , 2002, Particle Size Comparison of Hydrothermally Synthesized Cobalt and zinc Alüminately spinels, J. Am. Ceram. Soc, 85, p. 2949- 2955.
- [28] 2005, News Week, p: 1-25