KARBON NANOTÜPLERLE GÜÇLENDİRİLMİŞ KOMPOZİT ALUMİNYUM KÖPÜK MALZEME ÜRETİMİ, MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ, OTOMOTİV VE UÇAK SANAYİNDE UYGULAMA ALANLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Onur Ozan ÇİLSAL

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON NANOTÜPLERLE GÜÇLENDİRİLMİŞ KOMPOZİT ALUMİNYUM KÖPÜK MALZEME ÜRETİMİ, MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ, OTOMOTİV VE UÇAK SANAYİNDE UYGULAMA ALANLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Onur Ozan ÇİLSAL
0000-0002-5736-8557

Prof. Dr. M. Cemal ÇAKIR
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2022
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

KARBON NANOTÜPLERLE GÜÇLENDİRİLMİŞ KOMPOZİT ALUMİNYUM KÖPÜK MALZEME ÜRETİMİ, MALZEME ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ, OTOMOTİV VE UÇAK SANAYİNDE UYGULAMA ALANLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Onur Ozan ÇİLSAL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa Cemal ÇAKIR

Karbon nanotüpler, keşiflerinden bu yana sıra dışı malzeme özellikleri nedeniyle bilim dünyası tarafından büyük ilgi çekmektedirler. Bu malzeme özelliklerinin, KNT'lerin tek başlarına veya diğer mühendislik malzemeleri ile kompozit yapılar halinde kullanılarak günümüz mühendislik problemlerine çözüm sunmaları beklenmektedir. Bu tez çalışmasında KNT üretim tekniklerinden deneysel olarak elektrik ark ve CVD metodu denenmiş. CVD tekniği ile çalışan soğuk duvarlı iki farklı reaktör tasarlanmıştır. İki reaktörde de üretim başarıyla gerçekleştirilmiştir. Soğuk duvarlı olarak sınıflandırılan bu reaktörler, farklı katalizör ve karbon kaynakları ile üretime imkân sağlamaktadır. Üretilen karbon nanotüpler SEM ve Raman spektroskopisi kullanılarak tanımlanmıştır. Çok duvarlı KNT'ler ve spiral formda karbon nanofiberler üretilmiştir. KNT'lerin çap değerleri 50nm ile 300nm arasında değişmektedir. Üretilen KNT'ler tez çalışmasının ikinci aşamasında alüminyum köpük malzeme üretiminde katkı olarak kullanılmıştır. Köpürücü ajan kullanımı ve yer tutucu kullanımı tekniği incelenmiş ve hücre boyutlarının daha iyi kontrol edilebilmesi nedeniyle yer tutucu tekniği tercih edilmiştir. Köpük malzeme üretiminde üre tanecikleri yer tutucu olarak kullanılmıştır. Geliştirilen odaklı ekleme yöntemi ile KNT'ler özellikle hücre duvarları etrafına yoğun bir şekilde eklenmiştir. Yapılan deney tasarımı ile yapıya KNT eklemenin, alüminyum köpük malzemenin diğer üretim parametrelerine kıyasla basmada akma gerilimi açısından ne kadar mukavemet artışına sebep olduğu araştırılmıştır. Deney sonuçları temel etkenlerin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi olduğunu göstermiştir. Bu iki parametrenin ardından gelen KNT eklenmesinin ağırlıkça %0,3 seviyesinde katkının mukavemette %10 artış getirdiğini göstermiştir ve düşük miktarlarda KNT katkısı ile mukavemet artışları konusunda yenilikçi bir yaklaşım olduğu görülmüştür. Bu katkı, maliyet etkisi de göz önünde bulundurularak arttırılabilir. KNT üretim maliyetlerinin düşürülmesi, matris yapılar içinde daha etkin yayılım yöntemlerinin bulunması yolundaki çalışmalar KNT katkılarını daha yaygın hale getirecektir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanotüp, CVD, kompozit, köpük malzeme, Alüminyum, deney tasarımı, basma testi.
2022, vii + 151 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

MANUFACTURING OF CARBON NANOTUBE REINFORCED ALUMINIUM FOAM COMPOSITE MATERIALS AND ANALYSIS OF MATERIAL PROPERTIES AND APPLICATION POSSIBILITIES IN AUTOMOTIVE AND AEROSPACE INDUSTRY

Onur Ozan ÇİLSAL

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Cemal ÇAKIR

Since their discovery, carbon nanotubes have attracted great interest from the scientific world due to their unusual material properties. These material properties are intended to provide solutions to today's engineering problems by using CNTs alone or in composite structures with other engineering materials. In this thesis, first of all, the electric arc and CVD method, which are among the CNT production techniques, were tried experimentally. Two different cold-walled reactors operating with the CVD technique were designed. Production was carried out successfully in both reactors. The production reactors, which are classified as cold-walled, allow production with different catalysts and carbon sources. The produced carbon nanotubes were characterised using SEM and Raman spectroscopy. Multi-walled CNTs as well as spiral carbon nanofibers have also been produced. The diameter values of CNTs vary between 50nm and 300nm. The CNTs produced were used as additives in the production of aluminum foam material in the second stage of the thesis study. The use of foaming agents and the use of placeholder techniques were examined and the placeholder technique was preferred because of better control of cell sizes. Urea particles were used as placeholders in the production of foam material. With the developed focused addition method, CNTs were added intensively, especially around the cell walls. With the experimental design, it was investigated how much the addition of CNT to the structure caused an increase in strength in terms of yield stress in compression compared to other production parameters of the aluminum foam material. Experiment results showed that the main factors are sintering temperature and sintering time. The addition of CNT following these two parameters showed that the additive at the level of 0.3% by weight brought an increase of 10% in strength, and it was seen that it was an innovative approach in terms of strength increases with low amounts of CNT additive. This contribution can be increased by considering the cost effect. Studies on reducing CNT production costs and finding more effective diffusion methods in matrix structures will make CNT contributions more common.

Key words: Carbon nanotube, CVD, composite, foam material, Aluminum, design of experiment, compression test.
2022, vii + 151 pages.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Karbon nanotüpler, keşiflerinden beri yarattıkları ilgi ve vaat ettikleri sıra dışı malzeme özellikleri nedeniyle birçok araştırmanın konusu olmuştur. Bu çalışmaya karbon nanotüplerin üretim sürecinde kullanılacak reaktörlerin tasarımından başlanıp, karbon nanotüpler tasarlanan reaktörlerde üretilmiş ve ardından alüminyum köpük kompozit malzemelerin üretimi ile tamamlanmıştır. Tez çalışması makine mühendisliğinin sınırlarının dışına çıkmış ve kimya ve malzeme mühendisliği alanlarına uzanmıştır.

Bu tez bazı özel kişilerin destekleri olmadan yazılamazdı. Özellikle katkılarının anılması gereken kişiler arasında öncelikle sevgili anneciğim geliyor. Bizzat evde ve laboratuvarlarda deneysel çalışmalarımı yaparken yanımda olup yardım eden, kendi kendime inancımı kaybettiğim anlarda bile bana olan inancını kaybetmeyen, hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu konuda da yaptıklarını her düşündüğümde burnumun direğini sızlatan canım annem, sana sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili hocam Prof. Dr. Cemal Çakır, tüm üniversite hayatıma damgasını vuran, benim için bir hoca olmaktan çok daha fazlası olmuş, yenilikçiliğe çok açık, cesaretlendirici ve pozitif bakış açısına sahip bir yol göstericiydi benim için. Normalden uzun süren doktora öğrenim sürecinde paralelde tüm hızıyla devam eden, yoğun iş yaşamımın yarattığı zorluğun farkında olup, bana sonsuz anlayış ve esneklik göstermiştir. Buraya sığdırması zor, birçok iyiliği yapmış ve desteğini her zaman hissettirmiştir.

Tez izleme komitemdeki değerli hocalarım Prof. Dr. Agah Uğuz ve Doç. Dr. Hüseyin Lekesiz'e tez aşamasındaki değerli geri bildirimleri, kendi alanlarındaki uzmanlıklarını bilimsel çalışma sürecimde her ihtiyaç duyduğumda duruma özel uyarlayıp paylaştıkları için, tez sürecindeki birçok başarısız denemeye rağmen bana inançlarını kaybetmedikleri için teşekkürlerimi sunarım.

Tanışıklığımızın uzun yıllar geriye gittiği, tüm doktora eğitimim boyunca üniversite ile ilgili olan tüm işlerimde hem tecrübesiyle hemde bizzat verdiği destekle zor zamanlarda desteğini hissettiğim Dr. Cihat Ensarioğlu'na, ayrıca Tez çalışmamın sonlarına doğru tanışma fırsatı bulduğum Altuğ Bakırcı'ya özellikle alüminyum kompozit üretim süreçlerinde verdiği destek ve fikirlerden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın ilk aşamalarında benimle birlikte yola çıkıp o dönemde çok değerli tecrübeler edindiğimiz, birlikte sanayideki çeşitli firmalarda kendi imkanlarımızla bir şeyler yapmaya çalıştığımız Sercan Türe ve Berk Bilbay'a, Tez çalışmam sırasında yoğun çalışma tempomda bana her zaman destek olan yöneticilerime ve özellikle Adil Okumuşoğlu'na, KNT'lerin karakterizasyonu sürecinde benimle SEM cihazının başında aynı heyecanı paylaşan Selçuk Ergen'e, Tez süresi boyunca tornalama işleri gerektiğinde beni o kadar işinin arasında geri çevirmeyen Alanbaylar Makinadan Memduh Usta'ya teşekkürlerimi sunarım.

Onur Ozan ÇİLSAL
31/08/2022.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
ÖNSÖZ ve/veya TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Yapısı 5
2.2. Karbon Nanotüp Üretim Metodları 9
2.2.1. Elektrik ark metodu ile karbon nanotüp üretimi 9
2.2.2. Lazer yakma metodu ile KNT üretimi 10
2.2.3. CVD metodu ile karbon nanotüp üretimi 11
2.3. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu 24
2.3.1. Raman spektroskopisi 24
2.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscopy SEM) 26
2.3.3. X-Ray foto elektron spektroskopi (XPS) 28
2.3.4. Taramalı tünelleme mikroskopu (Scanning tunelling microscopy) 29
2.3.5. X-Ray Kristalografisi 29
2.3.6. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (Transmission electron microscopy) 30
2.4. Alüminyum metal köpük malzeme üretimi 31
2.5. Karbon Nanotüplerle Güçlendirilmiş Metal Kompozitlerin Üretimi 35
3. MATERYAL ve YÖNTEM 42
3.1. Karbon Nanotüp Üretimi için Elektrik-Ark Reaktörü Tasarımı 42
3.2. Karbon Nanotüp Üretimi için CVD Reaktörü Tasarımı 49
3.3. Tasarlanan Soğuk Duvarlı CVD Tankının Üretilmesi 50
3.4. Sıcak yüzeyin malzeme seçimi ve tasarlanması 52
3.5. Güç Kaynağı Seçimi 64
3.6. Sıcaklık kontrol sisteminin tasarlanması 66
3.7. Vakum Kayıplarının İyileştirilmesi 68
3.8. Gecikmeli Etanol Salınım Sisteminin Tasarımı. 77
3.9. Karbon Nanotüp Üretimi Denemeleri 80
3.10. İyileştirilmiş yeni CVD Reaktör Tasarım Süreci 89
3.11. Aluminyum Köpük Malzeme Üretimi 104
3.12. Alüminyum – KNT Kompozit Köpük Malzeme Üretimi 111
3.13. Köpük Malzemenin Hücrelerinin Odaklı Güçlendirilmesi Yöntemi 113
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 121
4.1. KNT Üretim Reaktörü Validasyon Sonuçları 121
4.2. Aluminyum-KNT Kompozit Köpük Malzeme Üretim Sonuçları 126
5. SONUÇ 139
KAYNAKLAR 144
EKLER 150
ÖZGEÇMİŞ 151

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
µ	Mikron
Ɵ	Chiral açı

Kısaltmalar	Açıklama
NPK	Azot fosfor potasyum
CT	Bilgisayar Tomografi
VLS	Buhar sıvı gaz
RBM	Çevresel nefes alıp verme modu
MWNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
Rpm	Dakikada devir sayısı
EDX	Enerji dağıtıcı x ışını spektrometresi
KF	Küçük flanş
KNT	Karbon nano tüp
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
SLM	Seçimli lazer eritme
SLS	Seçimli lazer sinterleme
SEBM	Seçimli Elektron ışını eritme
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SWNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
XPS	X-Ray foto elektron spektroskopi
HIPCO	Yüksek basınçlı karbon monoksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

		Sayfa
Şekil 2.1.1	KNT yapısındaki zikzak ve koltuk eksen profili.	6
Şekil 2.1.2	C vektörü hesaplamasındaki açı bağıntıları	6
Şekil 2.1.3	Tek duvarlı KNT'lerin süper karakterizasyonu ile iletenliğinin ayarlanması	9
Şekil 2.2.1.1	Sıvı içinde elektrik ark metodu ile KNT üretim mekanizması	10
Şekil 2.2.2.1	Lazer yakma yöntemi ile su altında KNT üretimi	11
Şekil 2.2.3.1	Etanol'ün demir atomları üzerinde parçalanması ve etan veya etilene dönüşmesi	13
Şekil 2.2.3.2	Farklı tek duvarlı KNT oluşum mekanizmaları a) VLS b) dik büyüme. c)tanjant büyüme d) VSS mekanizması	15
Şekil 2.2.3.3	Co/Al2Ox üzerindeki partikel boyutu değişiminin şematik gösterimi. 700C a,c ve 400C b,d sıcaklık seviyesine ısıtmanın etkileri görülmektedir.	16
Şekil 2.2.3.4	Nanotüp tohumları üzerinde yeni nanotüplerin büyütülmesi metodu	17
Şekil 2.2.3.5	Ferrocen kullanılarak yatay konumlanmış KNT üretimi	18
Şekil 2.2.3.6	Mezo-gözenekli kaplamalar sayesinde daha düz KNT üretim metodu	19
Şekil 2.2.3.7	Ferrocen kullanılarak üretilen ultra uzun KNT'ler	21
Şekil 2.2.3.8	Yüksek çözünürlüklü TEM ile çekilmiş nanobud (karbon küreleri) görüntüleri, d-g: nümerik moleküler simülasyon yazılımları ile yapılan bağlanma enerjilerini gösteren simülasyon sonuçları. Bağların enerji değerleri sağdadır.	23
Şekil 2.3.1.1	Raman spektroskopisi, stokes ve antistokes dalga boylarını gösteren spektrum.	25
Şekil 2.3.2.1	Taramalı elektron mikroskopu şematik gösterim	27
Şekil 2.3.2.2	SEM cihazı ile 27000 kere büyütülmüş bir karbon nanolif.	28
Şekil 2.3.3.1	XPS metodunun şematik gösterimi	29
Şekil 2.4.1	Metal köpük malzemelerin üretim tekniklerine göre sınıflandırılması	31
Şekil 2.4.2	Santrifuj karıştırıcı (a) ve şematik resmi (b) gösterilen santrifüj aparatı 1) karşı ağırlık, 2) santrifüj rotoru, 3) santrifüj ekseni, 4) rezistanslı fırın, 5) rezistans sargısı, 6 Grafit ergitme kabı, 7) R tipi termokupl, 8) NaCl kalıbı 9) Aluminyum eriyiği, 10) sıcaklık kontrol devresi	33
Şekil 2.4.3	Alcan metoduna göre alüminyum köpük üretimi	33
Şekil 2.4.4	Eklemeli üretim ile açık hücreli alüminyum köpük malzeme üretim akışı.	34
Şekil 2.5.1	KNT'lerin bulamaç halindeki bir yapıdan sıcak ekstüzyon ile çekilmesi	37

Şekil 2.5.2	Alüminyum tanecikler üzerinde KNT büyütülmesi sonrası ekstrüzyon ile kompozit üretimi	39
Şekil 2.5.3	KNT/Al kompozit malzemenin çekme gerilimi eğrileri	41
Şekil 3.1.1	Elektrik ark metodu için vakum tankı CAD çizimi, ortagonal görüntü.	43
Şekil 3.1.2	Vakum Tankı CAD çizim. Tankın iç yapısı.	43
Şekil 3.1.3	Üretimi tamamlanmış vakum tankı yandan görünüş	44
Şekil 3.1.4	Üretimi tamamlanmış olan vakum tankı iç yapısı ve flanş	44
Şekil 3.1.5	Karbon çubuk hareket mekanizması	45
Şekil 3.1.6	Elektrik-ark karbon nanotüp üretim sistemi	46
Şekil 3.1.7	Elektrik-ark metodunda plazma oluşumu	48
Şekil 3.1.8	SEM ile çekilmiş elektrik ark yöntemi ile üretilen numunenin görüntüsü.	48
Şekil 3.2.1	CVD metodu ile karbon nanotüp üretim tankı taslak çalışması	50
Şekil 3.3.1	CVD reaktörü üst kapağı	51
Şekil 3.3.2	Sızdırmazlık contası ve reaktör tabanına manometre bağlantısı	51
Şekil 3.3.3	CVD metodu ile karbon nanotüp üretim tankı ilk montaj	52
Şekil 3.4.1	Nikel-krom spiral telden üretilen seramik kalıpta ısıtıcı	53
Şekil 3.4.2	Nikel krom tel ve yassı plakardan tasarlanan sıcak yüzeyler	54
Şekil 3.4.3	Silindirik sıcak yüzey tasarımı	55
Şekil 3.4.4	Yüksek ergime derecesine sahip molibden plaka	56
Şekil 3.4.5	3x100x100 mm boyutunda grafit plaka	57
Şekil 3.4.6	İnce yassı grafit plakalar için esnek kıskaçlı elektrik bağlantısı	58
Şekil 3.4.7	Bir metal borunun direnç formülü ve formülün bileşenleri	59
Şekil 3.4.8	Yassı bakır plakalardan üretilmiş grafit plaka tutucuları	60
Şekil 3.4.9	İnce grafit plakaların temas yüzeyini arttırmak için tasarlanan kutuplar	61
Şekil 3.4.10	Grafit plakanın direkt olarak Bakır kutuplardan gelen kablolara bağlantısı	62
Şekil 3.4.11	Vakum altında ısıtılan grafit plaka	63
Şekil 3.4.12	Sıcak yüzeyin renginden hareketle sıcaklığını belirlemek için skala	63
Şekil 3.5.1	Voltajın yükseltilmesi için kullanılan boost converter devresi	64
Şekil 3.5.2	Yüksek akım verebilen sekonder sargısı düşük transformatör	66
Şekil 3.5.3	Yüksek akım transformatörünün vidayı akkor hale getirişi	66
Şekil 3.6.1	PID sıcaklı kontrol cihazı (REX-100)	67
Şekil 3.7.1	Vakum seviyelerinin sınıflandırılması	70
Şekil 3.7.2	Farklı proseslerin vakum seviyesi ihtiyaçları.	71
Şekil 3.7.3	Reçineli kablo girişi sızdırmazlık tasarımı ve iptal edilişi	72
Şekil 3.7.4	Bakırdan üretilen çubuk formunda kutup başları	73
Şekil 3.7.5	Bakır kutuplar ve tank tabanı arasına o-ring uygulaması	74
Şekil 3.7.6	KF bağlantı elemenları ve KF bağlantı montaj resmi	75
Şekil 3.7.7	Vakum sistemleri için özel tasarlanan KF bağlantılı vana	75

Şekil 3.7.8	Bakır kutuplu tasarıma geçişte yaşanan montaj problemi	76
Şekil 3.7.9	KF Flanşların tank tabanına kaynaklanmış halı.....	76
Şekil 3.8.1	Vakum seviyesinin artışıyla etanol dolu kabın içindeki kauçuk zarın patlatılması yöntemi	79
Şekil 3.9.1	Vakum vanası içine biriken etanolün yarattığı aşındırıcı etki.	80
Şekil 3.9.2	İlk denemelerde elde edilen karbon içerikli birikimler.....	81
Şekil 3.9.3	İlk üretim denemelerindeki oluşumların SEM görüntüleri. Karbon nanolif benzeri yapılar.	81
Şekil 3.9.4	Demir III Nitrat molekülünün bağ yapısı	82
Şekil 3.9.5	Demir III Nitrat kristallerinin saf suda eritilmesi	83
Şekil 3.9.6	Demir III Nitrat- Aluminyum tozu karışımının gösterdiği reaksiyon.	84
Şekil 3.9.7	Grafit plaka üzerinde siyah KNT benzeri oluşumları.....	84
Şekil 3.9.8	Karbon nano fiber oluşumları.	85
Şekil 3.9.9	Karbon nano boynuzlar.....	86
Şekil 3.9.10	Karbonun alletropları (Georgakillas ve diğerleri, 2015)	87
Şekil 3.9.11	Yumaklar halinde gözlemlenen 50nm civarı çapa sahip KNT'ler	88
Şekil 3.10.1	Şematik tasarım. Temel bağlantı noktaları ve bileşenler.	90
Şekil 3.10.2	FreeCAD programı kullanılarak yapılan 3 boyutlu tasarım	91
Şekil 3.10.3	Ansys programı ile yapılan ısıl sonlu elemanlar analizi.....	92
Şekil 3.10.4	KF50 kör flanş üzerine silikon conta ile monte edilmiş bakır elektrotlar ve sıcak yüzey montajı.....	93
Şekil 3.10.5	Silisyum plakanın joule ısıtılması sırasında oluşan sıcaklık profili	94
Şekil 3.10.6	Sıcak yüzeyde kullanılan grafitin kırılmaması için seramik destek tasarımı	95
Şekil 3.10.7	Seramik izolatör boru	96
Şekil 3.10.8	Vakum pompası teknik özellikleri.....	97
Şekil 3.10.9	KF16 uçlu direnç metoduyla çalışan basınç sensoru.....	98
Şekil 3.10.10	$FeSO_4$ ve $FeCL_3$ karışımının ısıtıcılı karıştırıcıda hazırlanması.....	101
Şekil 3.10.11	Demir nanopartikellerin mıknatıs yaklaştırıldığındaki tepkisi.....	101
Şekil 3.11.1	Deney1 kalıp görüntüsü ve köpük yapı	106
Şekil 3.11.2	İndüksiyon bobini ile açılabilir çelik kalıp içerisine preslenmeden konan Aluminyum-tuz-TiH2 matris. İşlem başladıktan kısa bir süre sonra tüm karışım tankın içine dağılmıştır.	107
Şekil 3.11.3	İndüksiyon kalıbı içerisine yerleştirilen sıkıştırılmış alüminyum bloğun vakum altında yer tutucular üzerine eritilmesi	108
Şekil 3.11.4	NPK gübre ile yapılan denemede yaşanan patlamalar nedeniyle köpük yapı oluşmamıştır.	109
Şekil 3.11.5	Üre taneleri ile homojen dağılmış hücre yapısı	110
Şekil 3.12.1	Köpük malzeme üretiminde kullanılan Kalıp, maça ve pullar.....	112

Şekil 3.12.2	KNT-Aluminyum toz karıştırma sonrası KNT'lerin dağılımı	113
Şekil 3.13.1	Odaklı KNT güçlendirmesinin proses akışı	114
Şekil 3.13.2	Deney tasarımı numuneleri a) boy ölçümü b) iç yapı c) toplu görünüm	118
Şekil 3.13.3	Çekme testinde numunelerin üst ve alt kısmında bulunan tutma bölgelerinin kopması	118
Şekil 3.13.4	300C de sinterlenmiş bir numunenin basma testinde gevrek kırılışı	119
Şekil 3.13.5	Alüminyum köpük malzeme Basma gerilmesi – uzama grafiğinde teğetler çizerek akma gerilimi tespiti.	120
Şekil 4.1.1	Demir nanopartiküller üzerinde üretilen KNT yumakları	121
Şekil 4.1.2	Raman spektroskopisi grafiğinde D ve G bantları	122
Şekil 4.1.3	İkinci üretimdeki numunelerin Raman spektroskopisi incelemesi	123
Şekil 4.1.4	a) Spiral formda KNT'ler b) Saydam özellikte karbon nanofiberler c,d) Demir nanopartikellerin üzerini kaplamış KNT yumakları	124
Şekil 4.1.5	KNT numunelerinin EDX spektrumu	125
Şekil 4.2.1	Alüminyum köpük numuneden iki eksende alınan kesit görüntüleri.	126
Şekil 4.2.2	CT destekli oluşturulan 3 boyutlu model ve hücre boyutlarının sınıflandırılması.	127
Şekil	4.2.3 Alüminyum köpük örnek basma testi raporu (Shimadzu-ag-xplus250kn)	128
Şekil 4.2.4	faktörlerin etki sıralaması. Ana faktörlerin yanında etkileşimlerde gösterilmiştir.	131
Şekil 4.2.5	Normal dağılım eğrisine uyum, kalıntı analizi ve kalıntı histogramı.	132
Şekil 4.2.6	635° C ile 300C° sıcaklıkta sinterlenen parçalar arasındaki gerilme uzama eğrileri arasındaki farklılık.	133
Şekil 4.2.7	Azaltılmış modelin etki sıralaması.	134
Şekil 4.2.8	Azaltılmış modelin kalıntı analizi sonuçları	135
	Kalıntı analizinde model eğrisinden her bir tekil değerin ne kadar saptığına ve bu sapma değerlerinin normal bir dağılım oluşturup oluşturmadığına bakılır. Şekil 4.2.8'deki analize bakıldığında normal dağılım eğrisi civarında homojen bir dağılım gözlemlenmektedir.	135
Şekil 4.2.9	Basmada akma gerilmesi üzerine deney tasarımı faktörlerinin etkileri.	136
Şekil 4.2.10	Parametrelerin basmada akma mukavemetinin en yüksek değere ulaşabilmesi için alan grafiği	137
Şekil 4.2.11	Basmada akma gerilmesine etki eden faktörleri aralık grafiği.	138

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1	Barometre seçim kriterleri	69
Çizelge 2	Yapılan KNT üretimleri ve kullanılan proses parametreleri	88
Çizelge 3	Düşük maliyetli CVD reaktör masraf çizelgesi	103
Çizelge 4	Deney tasarımı özeti	117
Çizelge 5	Faktörlü deney tasarımı çizelgesi ve basmada akma gerilimi sonuçları	129
Çizelge 6	Deney tasarımının sonunda çıkan modelin terimleri ve etkileri	130
Çizelge 7	Matematiksel model özeti	130
Çizelge 8	Yalınlaştırılmış matematiksel model özeti	133
Çizelge 9	Azaltılmış modelin faktörlerinin tekil ve belirgin etkileşimlerini P-değerlerine göre gösterir tablo.	134

1. GİRİŞ

Tezin konusu olan karbon nanotüplerin (KNT) ne oldukları ve nasıl üretildiklerinden önce nanoteknoloji kavramının anlaşılması yerinde olacaktır. Nanoteknoloji ilk olarak 1950'li yıllarda bilim dünyasında gündeme gelmiş ve bu konudaki en önemli öncülerden birisi Richard Feynman olmuştur. Bu alandaki çalışmaları sonrasında Nobel ödülüne layık görülen Feynman uzaydaki çok uzak mesafelerin araştırılmasına bir alternatif olarak maddelerin bileşenleri olan atomlara doğru araştırılacak birçok şey olduğunu dile getirmiştir. 1956 yılında verdiği bir dersin de adı olarak bilinen "There's Plenty of Room at the Bottom" ifadesi 1980 li yıllara gelindiğinde nanoteknolojinin temellerini atan bir söz olarak tanımlanacaktır (Feynman, 1960). Kendisi aynı dönemde atomların istenildiği gibi dizilebileceği fikrini de öne sürmüştür. Nanoteknoloji o tarihten itibaren giderek gelişmiş ve birçok alt başlığa ayrılmıştır.

Nanoteknolojinin ilk yıllarına paralel olarak karbon atomunun nano boyutlarda farklı dizilimleri, karbon fiberler, grafen ve karbon nanotüpler üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Fakat bu çalışmalardan çok önce de karbon elementinin sıra dışı malzeme özelliklerinden faydalanılmaya çalışılmıştır. Bu alandaki ilk çalışmalar karbonun ampullerde flaman olarak kullanılma fikri ile Thomas Alva Edison tarafından yapılmıştır. Nanotüplerin bulunmasının öncesinde hakkındaki en belirgin yayınlardan biri 1976 yılında (Oberlin ve diğerleri, 1976) yayınlanan ve iç içe karbondan yapılmış tüplerin gözlemlendiği çalışmadır. Bu çalışmada iç içe geçen karbon tüpler bir ağacın yaş halkalarına benzetilmiştir. 1985 yılına gelindiğinde ise Harry Kroto uzun zincirli karbon moleküllerini incelerken C60 Buckminster fullerene adı verilen karbon atomunun bir futbol topunun deri parçalarının kesişim noktalarına yerleştiği 60 atomdan oluşan yeni bir formunu keşfetmiştir. Bu çalışma yepyeni araştırma alanlarının kapısını aralamış ve Harry Kroto'ya da yıllar sonra 1996 yılında kimya alanında Nobel ödülünü kazandırmıştır. Birçok kaynakta karbon nanotüpleri ilk keşfeden bilim insanı olarak geçen kişi ise Sumio lijima'dır. 1991 yılında Japonya'daki NEC laboratuvarlarında araştırmacı olarak çalışırken yayınladığı Helical microtubules of graphitic carbon isimli yayın (Lijima, NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories, 1991) çok duvarlı karbon nanotüplerin bilinen haliyle ilgili en öncü yayındır. Bu yayınla, fullerene

formundan da farklı başka karbon yapılarının üretilmesinin önü açılmıştır. Ortaya çıkan her karbon formu farklı malzeme özelliklerine sahip olduğu için bunların detaylı incelenmesi, olası kullanım alanlarının saptanması ve alternatif üretim metotlarının bulunması için binlerce yayın yayınlanmıştır.

Karbon nanotüpler malzeme özellikleri açısından özellikle çelikle kıyaslandığında çok üstün özellikler sergilemektedir. Karbon nanotüplerin her birinin tek bir büyük molekül oluşu, ayrıca karbon atomları arasındaki güçlü kovalent bağlar bu malzeme özelliklerinin ana sebebidir. Çekme gerilmesi çeliğe kıyasla 100 kat, young modülü 5 kat yüksektir. Saltevat bu özelliklerden özellikle Young modülü ölçümü üzerinde bu alandaki ilk çalışmalardan birini yapmışlardır (Salvetat ve diğerleri, 1999). Ayrıca karbon nano tüplerin kompozit malzemeler içinde yük transferi için uygun özeliklere sahip olmaları bu malzemeleri kompozit malzeme üretimi için oldukça çekici bir seçenek yapmaktadır. Öte yandan karbon nanotüplerin herhangi başka bir madde ile kompozit malzeme üretimi amaçlı birleştirilmesinde, karbon nanotüplerin ıslatılabilirlik açısından problemli olmaları, en önemli engeli teşkil etmektedir. Metal kompozitlerin üretiminde de aynı zorluklar ortaya çıkmaktadır.

Bu tez çalışmasında öncelikle karbon nanotüplerle ilgili detaylı bir bilimsel kaynak taramasının ardından öncelikle karbon nanotüp üretimi için reaktör tasarımına odaklanılmış ilk olarak elektrik ark kaynağı ile üretim denemeleri yapılmış ardından da soğuk duvarlı bir CVD karbon nanotüp üretim reaktörü tasarlanmıştır. Bu tasarım sürecindeki tüm iterasyonlar detaylı olarak anlatılmıştır. Ardından reaktör kullanılarak karbon nanotüp üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu süreç boyunca, denenen tüm katalizörler, farklı substratlar, farklı sıcaklıklar ve sürelerle ilgili yapılan tek seviyeli deneylerle karbon nanotüp üretimi süreç parametreleri incelenmiş ve bağlantılar ortaya konmuştur. Üretilen karbon nanotüplerin taramalı elektron mikroskobu ve raman spektroskopisi ile karakterizasyonu yapılmıştır.

Son aşamada ise alüminyum köpük malzeme üretimi farklı metotlar kullanılarak gerçekleştirilmiş, üretilen karbon nanotüplerin alüminyum köpük malzeme içinde kompozit, yeni malzeme oluşturacak şekilde homojen dağıtımı, malzeme mukavemet

özelliklerinin ölçümü üzerine çalışılmıştır. Kazanılan bilgi ile alüminyum köpük üretim sürecinin temel parametreleri ve köpük yapıya karbon nanotüp eklenmesinin malzemenin mukavemet özelliklerine etkisi bir deney tasarımı ile incelenmiştir. Bu deney tasarımında aynı zamanda kompozit malzemeye karbon nanotüplerin eklenmesinde yeni geliştirilen bir yöntem de denenmiştir. Sonuçlar kısmında hem geliştirilen karbon nanotüp üretim tankının performans sonuçları hem de alüminyum köpük malzemenin üretim parametrelerinin mukavemete etkileri ile karbon nanotüp eklemenin yarattığı etkiler kıyaslanmıştır ve yorumlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynak araştırma süreci dünya çapında bilinirliği yüksek; Science direct, Scopus, Springer Materials, Springerlink, WTI gibi bilimsel yayın veri tabanlarından faydalanılmıştır.

Kaynak araştırmasında aşağıdaki ana konu başlıkları altında kaynaklar toplanmıştır

1. Karbon nanotüplerin kimyasal yapısı: Bu başlığın altında nanoteknolojinin temellerinden hareket ederek karbon nanotüplerin kimyasal olarak yapıları, barındırdıkları kimyasal bağların yapıları, kafes yapıları ve üretimleri sırasında katalizör ve substratlarla yaptıkları bağların özellikleri araştırılmış ve bu alandaki önemli bilimsel yayınlara yer verilmiştir.
2. Karbon nanotüp üretim metotları: Bu başlık altında temel üretim metotları ile ilgili kaynaklar incelenmiş, bu metotların birbirlerine kıyasla avantaj ve dezavantajlarının incelendiği makaleler toplanmıştır.
3. CVD metodu ile karbon nanotüp üretimi: Farklı metotların incelenmesinin ardından özellikle metal kompozit üretimi için avantajlı olduğu düşünülen CVD metodunun kimyasal olarak nasıl gerçekleştiği, proses parametreleri, ekipmanları detaylı olarak araştırılmış ve referans özelliğe sahip makaleler bu başlık altında toplanmıştır.
4. Karbon nanotüplerin karakterizasyonu: Karbon nanotüplerin kimyasal, boyutsal ve yapısal özelliklerinin incelenmesinin ve sınıflandırılmalarının üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar bu başlık altında toplanmıştır.
5. Alüminyum köpük malzeme üretim metotları, açık hücreli ve kapalı hücreli yapıların üretim tekniklerinin, parametrelerinin, yapısal özelliklerinin ve mukavemet ölçüm yöntemlerinin incelendiği başlıca yayınlar özetlenmiştir.
6. Karbon nanotüp metal kompozitlerin üretimi: Karbon nanotüplerin yüksek mukavemet özelliklerinin yüksek mukavemetli yapısal malzemelere dönüştürülmesi sürecinde üretilen metal kompozitlerin türleri ve elde edilen güçlendirme etkilerinin incelendiği makaleler alüminyum malzeme öncelikli olacak şekilde bu başlık altında toplanmıştır.

2.1. Karbon Nanotüplerin Kimyasal Yapısı

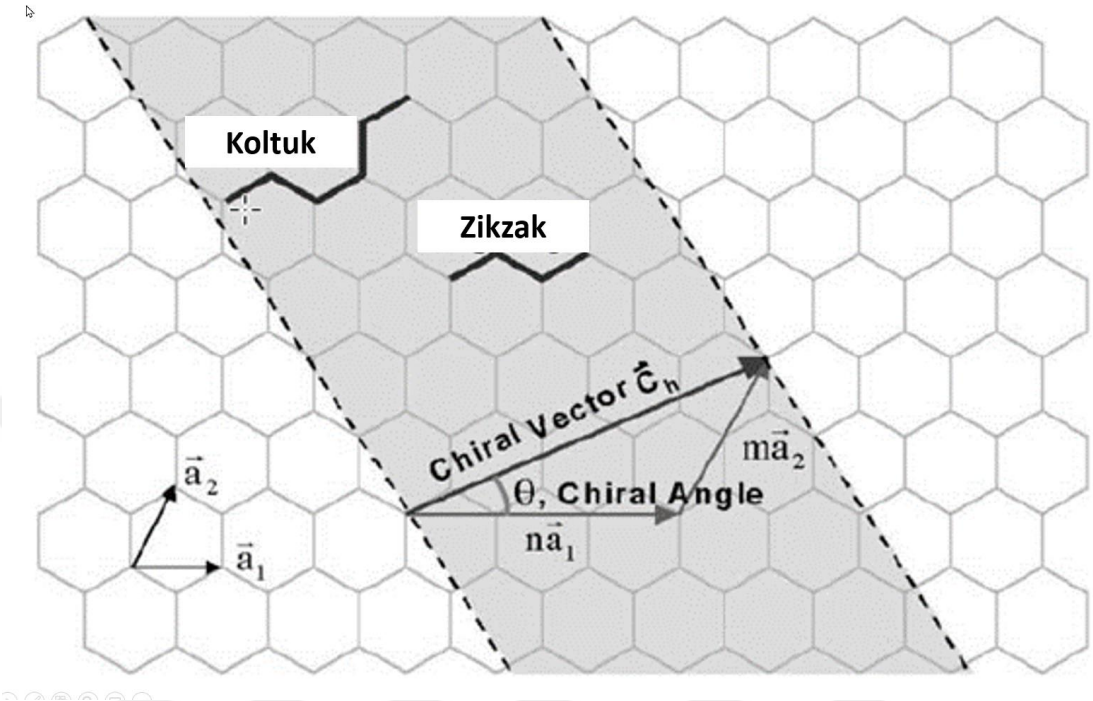
Karbon nanotüpler tek atom kalınlığındaki grafit katmanlarının yuvarlanarak bir boru şekline getirilmesi ile oluşmuştur. KNT'lerin yapıları hakkında yayınlanan kaynak araştırmalarında özellikle kafes yapısını detaylı olarak anlatılmıştır (Thostenson ve diğerleri, 2021). Bu atomik yapıda karbon atomlarının dizilimi kendisine eşit mesafede 3 karbon atomunun ortasında yer alacak şekilde olmaktadır. Bu durumda da atomik dizilim bir arı peteğine benzemektedir. Karbon nanotüpler bu grafit katmanlarının tesadüfi bir pozisyonda rulo şeklinde kıvrılması ile oluştuğu için KNT'lerin karbon atomlarının dizilimi açısından karakterizasyonu için bazı referans noktaların belirlenmesi gerekmektedir.

Bu referanslardan en önemlileri karbon nanotüpün ekseni ve bu eksene 90º olacak şekilde çizilen Chiral vektördür. Chiral vektör, karbon nanotüpün çevresi boyunca dönüp, başladığı yerde tamamlanan, bir çember şeklinde düşünülebilir. Karbon nanotüpün ekseni uzama yönüne bakılarak tespit edilebilir. Chiral vektörün tanım ise vektör matematiği ile yapılır. Chiral vektör ile nanotüpün boyu hariç tüm özellikleri tanımlanmış olur. Bu vektörün tanımlanmasında birim vektörlerden faydalanılır. Birim vektörler hegzagonal petek yapı içerisinde komşu atomdan bir sonraki atomla başlangıç noktası arasında çizilen vektörlerdir. a_1 ve a_2 ile gösterilirler ve boyları karbon atomları arasındaki mesafeye bağlıdır. Bir karbon nanotüpün Chiral vektörü de birim vektörler kullanılarak tanımlanır. Chiral vektörün birim vektörlerle gösterimi sırasında a_1 ve a_2 vektörlerinden kaç birim kullanılacağı hegzagonal yapı üzerinden hesaplanarak aşağıdaki formül (2.1) ile ifade edilir.

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \qquad (2.1)$$

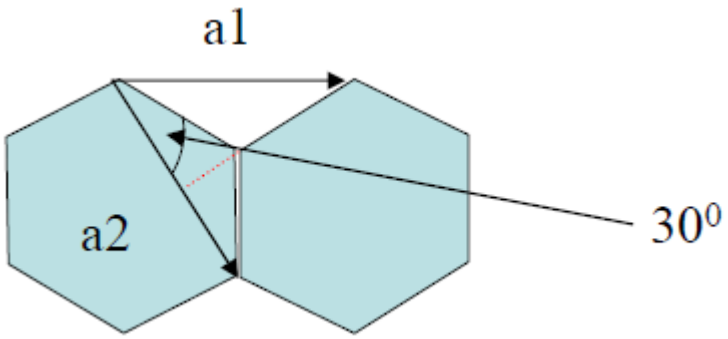
n ve m değerleri birim vektörlerin kaç adet kullanılacağını gösteren tamsayılardır. Hegzagonal petek yapısında birbirinden uzak karbon atomlarının arasında kurulabilen iki temel yol vardır. Biri zig-zag şeklinde izlenerek gidilen yol, diğeri de koltuk benzeri bir profil izlenerek gidilen yoldur (Şekil 2.1.1). n ve m değerleri birbirine eşit olduğu durumda koltuk tipi (Θ=30º) karbon nanotüpler ortaya çıkmaktadır. M=0 olması

durumunda (Θ=0º) zikzak tipi karbon nanotüpler oluşmaktadır. n≠m olan durumlarda da chiral nanotüpler ortaya çıkmakta ve Θ değeri 0 ile 30 derece arasında değişmektedir. Bu açının değerine göre KNT'lerin optik, mekanik ve elektronik özellikleri değişmektedir.



Şekil 2.1.1 KNT yapısındaki zikzak ve koltuk eksen profili.

C vektörü karbon nanotüplerin çevresini gösterdiği için bu vektörün uzaklığını da hesaplamak gerekmektedir (Şekil 2.1.2). C hesabı için kosinüs teoremine göre;



Şekil 2.1.2 C vektörü hesaplamasındaki açı bağıntıları

$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab\cos(C) \qquad (2.2)$$

60 derecelik açı durumunda formül 2.3 formuna gelmektedir.

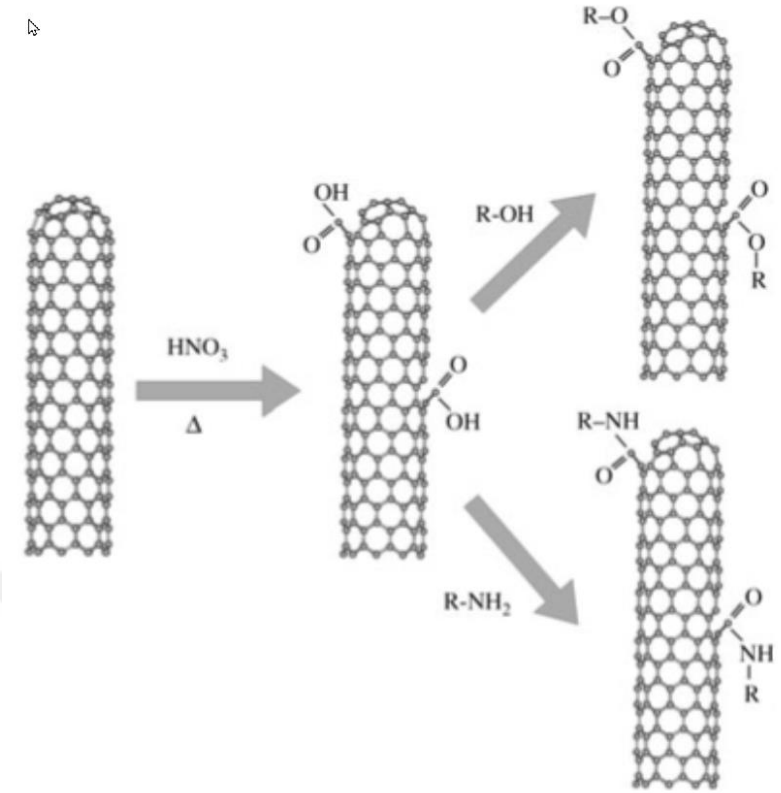
$$c = \left|\vec{C}\right| = a\sqrt{(n^2 + nm + m^2)} \quad (2.3)$$

Birim vektörün büyüklüğü a_1 ve a_2 için aynı olup,

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{cc}\sqrt{3} \quad (2.4)$$

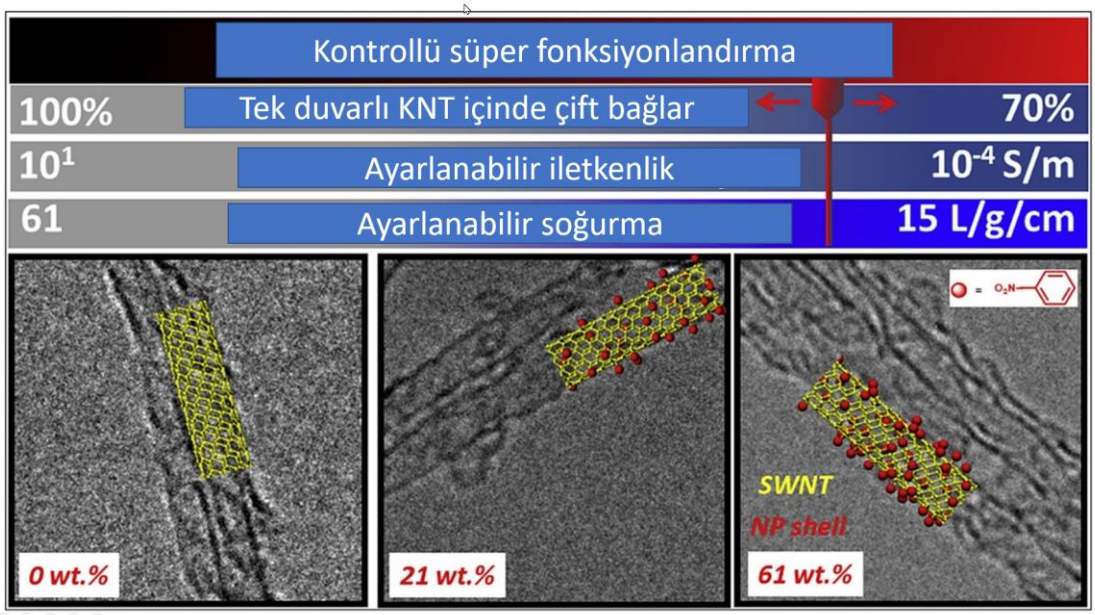
ile hesaplanabilir. Bu formülde a_{cc} karbonlar arası mesafeyi gösterir ve grafit için 0.144nm değerindedir. Tek duvarlı KNT'ler hakkında detaylı kaynak tarama yayınları yapılmıştır (Yang ve diğerleri, 2019). Tek duvarlı KNT'ler chiral yapılarına bağlı olarak çok üstün özellikler taşıyabilen yapılardır. Bu yayınlarında özellikle kontrollü büyüme, üretim sonrası istenilen özelliklerde KNT'lerin ayıklanması ve karakterizasyon konularını detaylandırmışlar ve gelecekteki gelişim potansiyellerine işaret etmişlerdir.
KNT'lerin elektriksel özelliklerinin ve bu özelliklerin kontrol parametrelerinin neler olduğunun anlaşılması yönünde (Wildoer ve diğerleri, 1998) tek duvarlı KNT'ler incelenmiştir. Özellikle tüp çapının ve chiral açının elektriksel iletkenliği, hatta iletken veya yarı iletken olma durumu arasında geçiş yarattığını tespit etmişlerdir.

KNT'lere farklı moleküllerin bağlanması sonucu yeni fonksiyonlar kazanması birçok yeni kullanım alanı doğurmaktadır. Karbon nanotüp kompozitlerin performansı KNT'lerin matris içinde homojen dağılmasına yakından bağlıdır. Karbon nanotüplerin bu özelliklerinin geliştirilebilmesi için dış yüzeylerine farklı moleküllerin bağlanması gerekmektedir. Bu bağlama işlemi KNT'lerin yoğun ultrasonik titreşim altında, sülfürik veya nitrik asit içinde oksitlenmesi ile yapılmaktadır. Bu işlem sırasında KNT'lerin uçlarında veya dış yüzeylerinde boşluklar açılmakta ve boyları 30nm'ye kadar kısalmaktadır. Bu etki ultrasonik titreşimin etkisinin azaltılması ile boy kısaltma etkisinin daha az olduğu şartlarda gerçekleştirilebilir. Yapılarında küçük hasarlar alan KNT'ler buna rağmen elektriksel ve mekanik özelliklerini korumaya devam etmektedirler. Eklenen bu moleküllerin yarattığı önemli bir etkide KNT'ler arasındaki Van der Walls kuvvetlerinin azalmasıdır.



Şekil 2.1.3 KNT'lerin dış yüzeylerine karboksil gruplar bağlanması

KNT'lerin elektriksel iletkenliklerinin kontrol edilebilmesi konusunda yapılan bir başka çalışmada (El-Moussawi ve diğerleri, 2019) tek duvarlı KNT'lerde düşük maliyetle ve hassas bir şekilde kontrol edilebilir bir yöntem bulunmuştur. 4-nitrobenzenediazoether molekülü ile farklı seviyelerde karıştırılan tek duvarlı KNT'lerde kovalent aril bağları oluşmakta ve KNT'lerin iletkenliklerini değiştirmektedir (Şekil 2.1.3). Farklı seviyelerde fonksiyonelleştirilmiş iletken ve yarı iletken KNT'ler bu yöntemle üretilebilmiş ve Raman, UV-Vis spektroskopisi, TEM gibi metotla karakterizasyon yapılmıştır. İletkenlikteki düşüş 34000 katı bulmuştur. Bu yöntem büyük ölçekli miktarlarda yarı iletken üretiminde kullanılabilecek umut verici bir metot olmuştur.



Şekil 2.1.4 Tek duvarlı KNT'lerin süper karakterizasyonu ile iletenliğinin ayarlanması

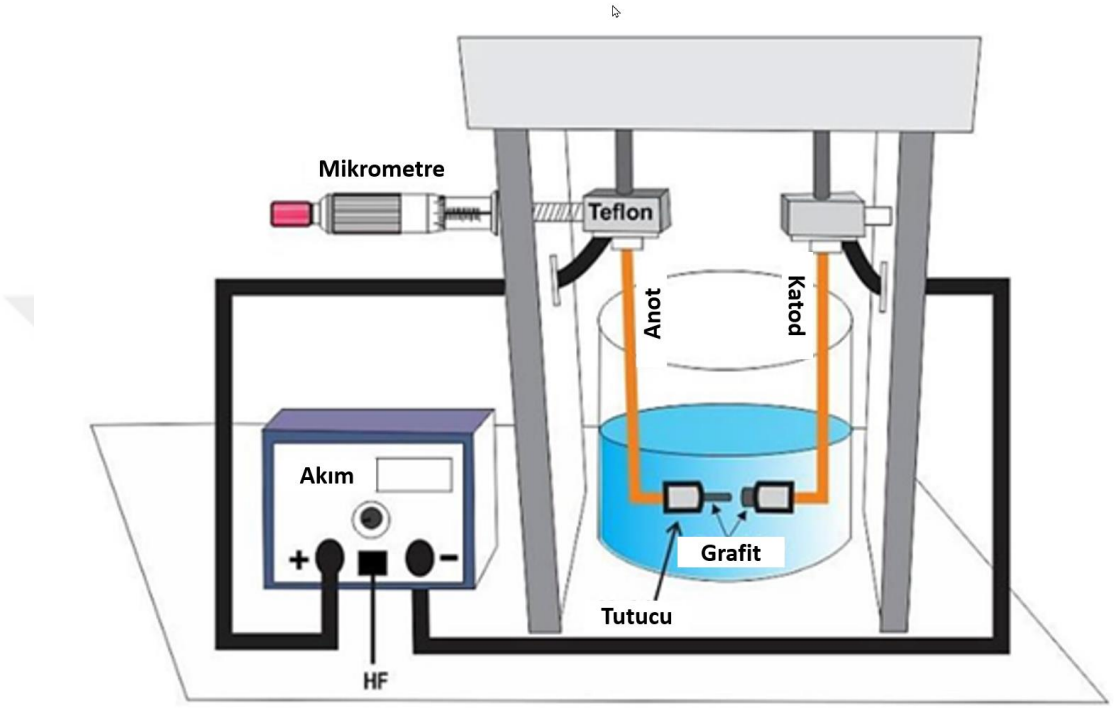
2.2. Karbon Nanotüp Üretim Metodları

KNT üretimi birden fazla metodla yapılabilmektedir. Her metodun kendine özgü avantaj ve dezavantajları vardır. Wang, Vinodgopal, & Dai, (2019) CVD metodu ile KNT üretimini 3 ana başlık altında incelemiştir. Karbon kaynağı, katalizör ve substrat seçiminin KNT sentez miktarı ve KNT türüne etkisi özetlenmiştir. Yaptıkları kaynak araştırmasında özellikle katalizörlerin KNT yapısına etkisinin yüksekliği paylaşılmıştır.

2.2.1. Elektrik ark metodu ile karbon nanotüp üretimi

Elektrik ark metodu ile KNT üretiminde, vakum altında iki grafit elektrot arasında oluşturulan elektrik arkının yarattığı plazmanın içinde elektrotlardan kopan karbon atomlarının dizilimleri karbon nanotüp formuna dönüştürülmektedir. Bu yöntemde DC elektrik kullanılmakta ve yüksek akım değerlerine ulaşılmaktadır. Elektrotlar arası boşluk proses boyunca hassas bir şekilde ayarlanmalıdır ve bu işlem çoğunlukla hassas konumlama ve besleme sistemleri ile yapılmaktadır. Elektrik ark metodu ile üretilen KNT'ler çoğunlukla tek duvarlı olup çok büyük uzunluklara (>1mm) erişememektedirler. Vakum ortamı yerine farklı sıvılar içerisinde de elektrik ark metotu ile KNT üretimi Şekil

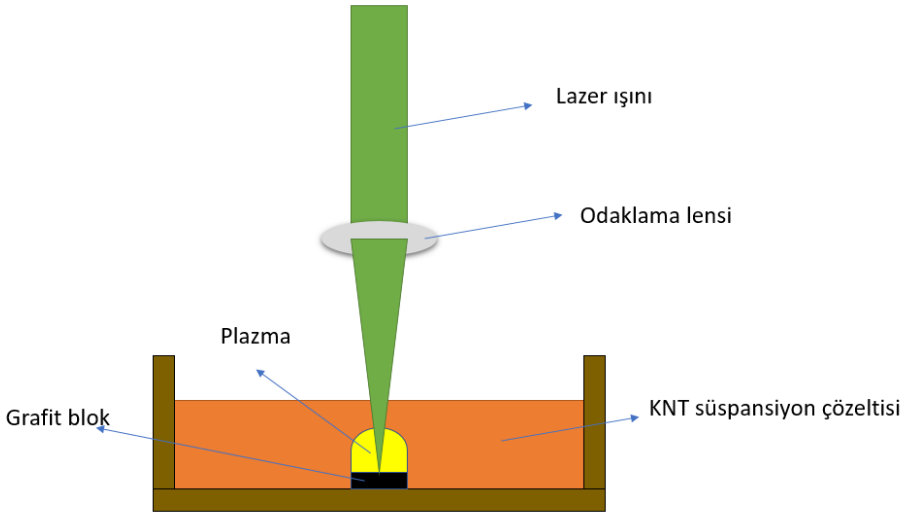
2.2.1.1'de görüldüğü gibi yapılabilmektedir. NaCl ile yapılan bir çalışmada (Sari ve diğerleri, 2018), optimum NaCl konsantrasyonu tespit edilmeye çalışılmıştır. Su veya sıvı nitrojene göre hem iletkenlik hemde soğutma kapasitesi açısından avantajlı olan NaCl, düşük maliyetle KNT üretmek için güzel bir alternatif olarak gözükmektedir.



Şekil 2.2.1.1 Sıvı içinde elektrik ark metodu ile KNT üretim mekanizması

2.2.2. Lazer yakma metodu ile KNT üretimi

Lüksek güçlü lazerler ile yapılan bu sentezleme metodunda karbon kaynağı olarak çoğunlukla karbon grafit plakalar kullanılmakta ve grafit – KNT dönüşümünü sağlayabilmek için enerji kaynağı olarak farklı dalga boylarında lazerler kullanılmaktadır. Bu yöntemde de elektrik ark metodunda olduğu gibi vakum ortamı veya sıvı içinde bir sentezleme yapılabilmektedir (Şekil 2.2.2.1). Sıvı altında lazer yakma tekniği ile yapılan bir çalışmada (Ismail ve diğerleri, 2020) dalga boylarındaki değişikliğin KNT'lerin boylarına etki ettiği gözlemlenmiştir. 532nm lazer dalga boyu ile üretilen KNT lerin çaplarının 20nm boyutunda olduğu, 1064nm lazer kaynağı ile üretilen KNT'lerin ise 75nm çapına çıktıkları gözlemlenmiştir.



Şekil 2.2.2.1 Lazer yakma yöntemi ile su altında KNT üretimi

2.2.3. CVD metodu ile karbon nanotüp üretimi

CVD metodu farklı KNT üretim metotları arasında, ölçeklenebilirliği, prosesin çıktı miktarı, ayarlanabilir proses parametreleri nedeniyle endüstriyel boyutlarda üretim yapabilmek için en uygun metot olarak öne çıkmaktadır. CVD metodunda temel süreç girdileri substrat, katalizör ve karbon kaynağıdır. Vincent Jourdain ve Christophe Bichara (Jourdain & Bichara, 2013) yaptıkları kaynak taramasında bu metodun temel bileşenlerini incelemişler özellikle de KNT yapısına etki eden parametreleri özetlemişlerdir. Ayrıca metal nanopartikellerin CVD metodu ile KNT üretimindeki seçimi ve etkileşimini de birçok farklı kaynaktan faydalanarak özetlemişlerdir.

Karbon nanotüplerin en önemli yapısal özelliklerinden biri olan çaplarının hangi üretim parametrelerinden etkilendiğinin anlaşılabilmesi için yapılan deney tasarımı çalışmalarında (Kuo ve diğerleri, 2005) reaksiyon sıcaklığının ve metan akış hızının arttırılmasının KNT çapını arttırdığı görülmüştür. Yaptıkları çalışmada KNT çaplarını 15nm ile 420nm arasında hassas bir şekilde ayarlayabilmişlerdir.

Kochandra Raji yaptıkları kaynak taramasında CVD metodunu özellikle de ilk KNT oluşum anının ve sonrasının modellenmesi konusunu detaylı bir literatür araştırması sonrası özetlemişlerdir (Raji & Sobhan, 2013). Modelleme yaklaşımları; kimyasal kinetik

modelleme, her bir molekülün reaksiyonuna kadar inilen ayrık hesaplamalı modeller ve diğerleri olarak üç grupta ele alınmıştır. Ardından tüm bu modellerin zayıflıkları ve sınırları paylaşılmıştır. Son olarak her bir metodun gerçek sonuçlarla kıyaslanması için referans alınabilecek KNT sayısı veya çapı gibi karakteristikler önerilmiştir.Bu çalışmada demir nano parçacıklar kullanıldığından, etanolün bir demir katalizör üzerinde parçalanması derinlemesine incelenmiştir. Etanol yüksek bir sıcaklıkta ayrıştığında, bir dizi karbon içeren molekül üretir (Park ve diğerleri, 2002).

$C_2H_4 + H_2O$ (1)

$CH_3 + CH_2OH$ (2)

$CH_3CHO + H_2$ (3)

$C_2H_3OH + H_2$ (4)

$CH_4 + CH_2O$ (5)

$CH_4 + CHOH$ (6)

$CH_3CH + H_2O$ (7)

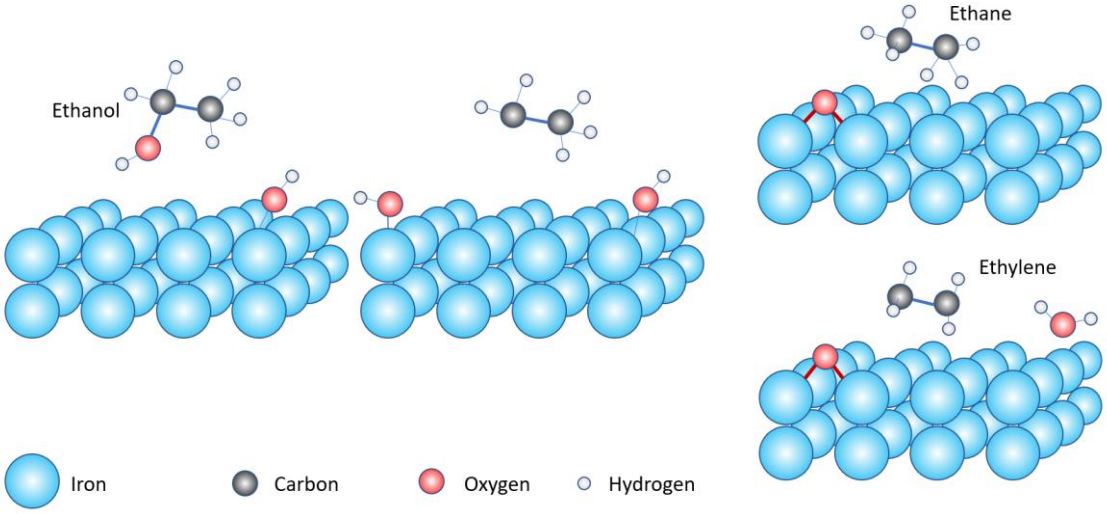
$C_2H_5 + OH$ (8)

$C_2H_5O + H$ (9)

$CH_3CHOH + H$ (10)

$C_2H_4OH + H$ (11)

C-C, C-O, C-H ve O-H, etanolün parçalanması sırasında meydana gelen dört kimyasal bağ bölünmesidir. Sıcaklık altında bozulma sürecinde birinci ve ikinci reaksiyonlar baskındır. Katalizör, parçalanma yüzeyinde dizilmiş demir atomları içeriyorsa, özellikle C atomlarında C-O bağ bölünmesi meydana gelir (Fukuhara ve diğerleri, 2019). CNT yapısı serbest yüzen C atomlarını içerir. Paralel olarak OH molekülleri ve CH_3CH_2 radikalleri daha sonra etan veya etilene dönüşür. Etanolün ayrıştırma işlemi, bazı bilgisayar simülasyon yazılım paketleri kullanılarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) aracılığıyla incelenmiştir. Piko saniyelerde gerçekleşen OH ayrışma süreci DFTB+ yazılımından alınan grafiklerle (Şekil 2.2.3.1) görselleştirilmiştir (McLean ve diğerleri, 2022).



Şekil 2.2.3.1 Etanol'ün demir atomları üzerinde parçalanması ve etan veya etilene dönüşmesi

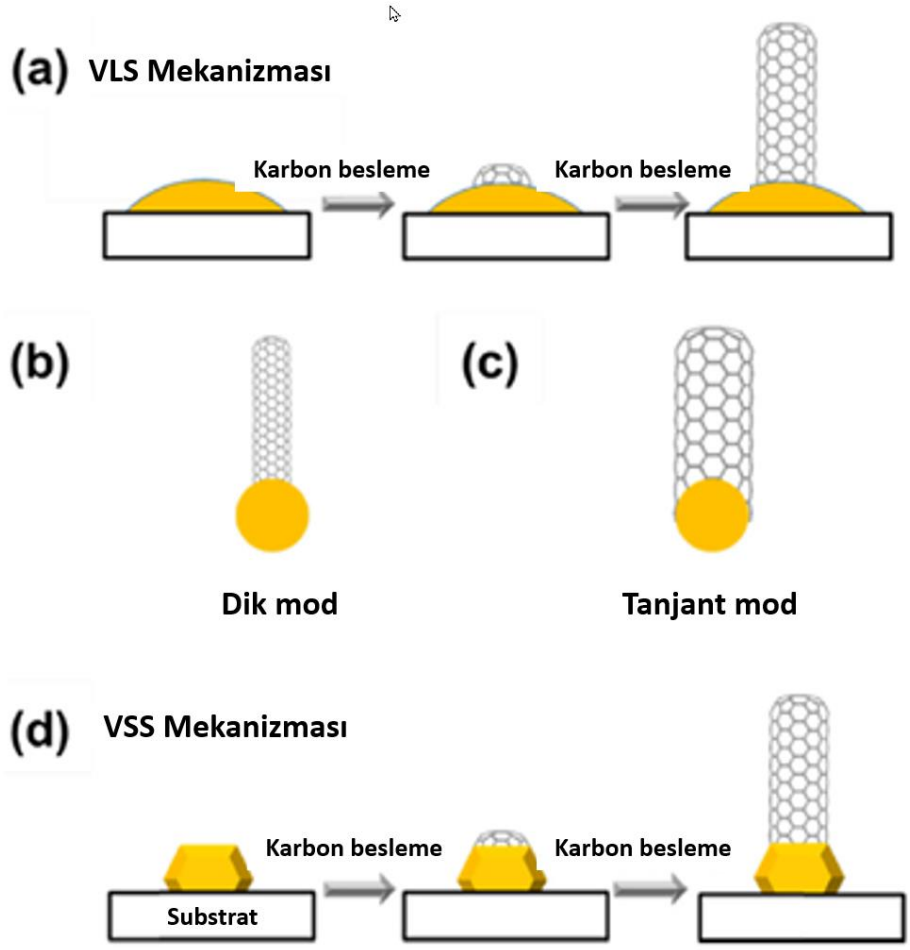
Smith, Fuchs, & Meyyappan, (2010), NASA ve Nevada Üniversitesi ile ortaklaşa yürütülen kimya mühendisliği lisans seviyesi projesi kapsamında sıvı yataklı bir CVD reaktörü (FBCVD) tasarlamışlardır. İki yıla yayılan bu çalışmada yıllık 10.000 tonluk bir üretim hacmi tasarım kriteri olarak tanımlanmıştır. FBCVD nin seçim sebebi kolay ölçeklenebilir olmasıdır. Tasarımı yaparken reaktörü sürekli karıştırılan tank reaktör (CSTR) olarak kabul etmişlerdir Çalışmanın sonunda kar başlangıç noktasının KNT'lerin 400$/gr fiyatının üzerinde satılması ile mümkün olduğu görülmüştür.

Bir başka CVD ile KNT üretim süreci incelemesi Adedeji E. Agboola tarafından yapılmıştır (Abedi ve diğerleri, 2020). Yıllık 5000 metrik ton üretim yapabilecek bir süreç tasarımı hedefi koymuşlar ve çalışmalarında iki KNT üretim yöntemi seçmişlerdir, ilki yüksek basınçlı karbonmonoksitin, karbondioksit ve hidrojene dönüşümü (HIPCO : High pressure carbon monoxide) ve demir nanopartikelleri üzerinde KNT sentezleme yöntemi, diğeri de katalitik olarak karbonmonoksitin, karbondioksit ve hidrojene dönüşümü (HIPCO : High pressure carbon monoxide) sonrası karbon atomlarının silisyum dioksit destekli substrat üzerinde kobalt-molibden katalizör üzerinde KNT'ye dönüşüm (CoMoCAT reaktör) sürecidir. Bu iki süreç sürekli üretime imkân vermeleri nedeniyle seçilmiştir. CoMoCAT reaktörler daha düşük basınçta (1-10atm) çalışma ve Co-Mo katalizörlerin getirdiği %80 oranında karbon atomlarını KNT'ye dönüştürme oranına

sahiptir. HIPCO reaktörlerde dönüşüm oranı ise %20 seviyesindedir. Bu yüzden sürekli olarak karbon monoksitlerin geri kazanımla tekrar prosese verilmesi gerekmektedir. Çalışmalarında üretim metodunun yanında saflaştırma yöntemleri hakkında da özet bilgi paylaşmışlardır. İki prosesin de hedeflenen yıllık üretim miktarına ulaşabilmesi için seçilen proses adımlarını bir proses diyagramında görselleştirmişler ve tüm tesisin kurulması için toplam maliyeti hesaplamışlardır. İki tesis içinde yaklaşık 4,5M$ seviyesinde bir yatırım gerekmektedir. Tüm üretim masrafları (tesis, işçilik, satış, hammadde vb.) dikkate alındığında HIPCO süreci 187M$, CoMoCAT süreci ise 124M$ olarak hesaplanmıştır. 10 yıllık bir tesis ömrü dikkate alınarak net güncel değer hesabı yapıldığında ise HIPCO süreci 609M$ CoMoCAT süreci ise 758M$ olarak hesaplanmıştır.

Katalizör kullanmadan yapılan bazı deneyseler çalışmalar da mevcuttur. Yapılan bir çalışmada direkt olarak Alümina üzerinde KNT üretimi başarılmıştır (Tripathi ve diğerleri, 2014). Substrat olarak Alümina (Al_2O_3), karbon kaynağı olarak da Asetilen kullanmışlardır. Uyguladıkları üretim tekniği aynı alandaki birçok üretim süreci ile benzerlikler taşımaktadır ve araştırmacılar yenilikçi bir adımdan bahsetmemektedirler. Çalışmalarının karakterizasyon kısmında TEM, SEM ve Raman spektroskopisi kullanmışlar ve KNT oluşumunu teyit etmişlerdir. Sonuç olarak KNT oluşumunda substrat yüzeyinin yeterince pürüzlü olması durumunda, herhangi bir katalizöre ihtiyaç duyulmadan da KNT üretiminin yapılabileceğini, katalizörlerin ilk KNT nüvelenmesinin başlamasının ardından fonksiyonlarını kaybettiklerini paylaşmışlardır.

Li, ve diğerleri, (2017) CVD metodu ile metal katalizör kullanarak tek duvarlı çap ve chiralite kontrollü KNT'leri üretme sürecindeki temel KNT oluşum mekanizması, katalizör malzemesi, karbon kaynağı, CVD şartları gibi konuları detaylı incelemişlerdir. Metal katalizör vasıtasıyla üretilen KNT'ler için temel oluşum malzemesinin VLS (buhar-sıvı-katı) faz karışımı olduğuna inanılmaktadır (Şekil 2.2.3.2). Karbon kaynağı metal nanopartikeller üzerinde bozunarak metal-sıvı alaşım oluşturmaktadır. Karbon doygunluğu bu yüzeyde arttıkça karbon atomlarında KNT'lerin kapakları oluşmaktadır.

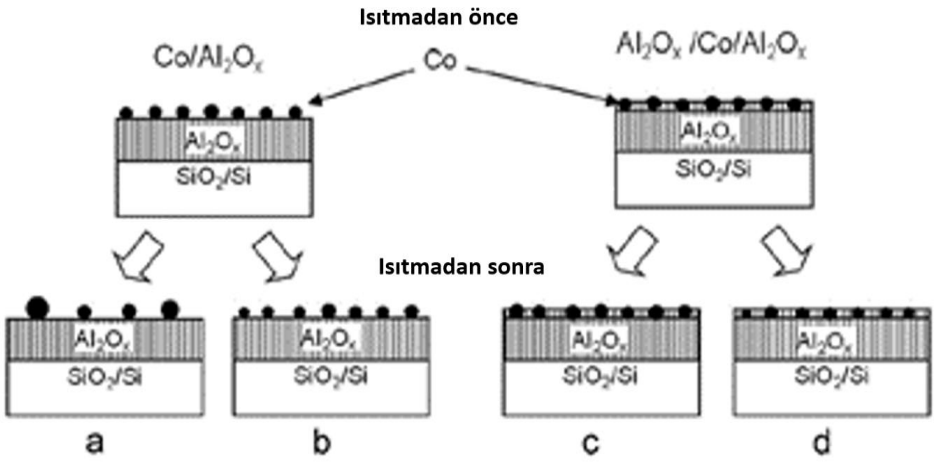


Şekil 2.2.3.2 Farklı tek duvarlı KNT oluşum mekanizmaları a) VLS b) dik büyüme. c)tanjant büyüme d) VSS mekanizması

Murakami, ve diğerleri, (2004) karbon kaynağı olarak etanol kullanmış ve quartz substratlar üzeri karmaşık kaplama yöntemleri yerine basit bir sıvıya daldırma adımı ile KNT üretmeyi başarmışlardır. Yapılan Co-Mo kaplama ile 1-2nm kalınlığında bir tabaka elde edilmiştir. Sentezlenen KNT'lerin aynı zamanda dikey yönelimli olduğu SEM analizi ile gözlemlenmiş, ayrıca Raman analizi ile de numuneler karakterize edilmiştir.

Mizutani ve ark. (2011) $Al_2O_x/Co/Al_2O_x$ şeklinde dizilmiş çok katmanlı bir katalizör kullanarak KNT üretim miktarını arttırmaya çalışmışlardır. Çift katmanlı Co/Al_2O_x yapısına kıyasla 700°C'de belirgin bir artış sağlanmıştır. Aynı çalışmada kıyaslama sıcaklığı olarak 400°C'de de KNT üretilmiş fakat verim oldukça düşük olmuştur. Bunun nedeni 400°C'de Co taneciklerinin Şekil 2.2.3.3'de görüleceği gibi üst katmanın da

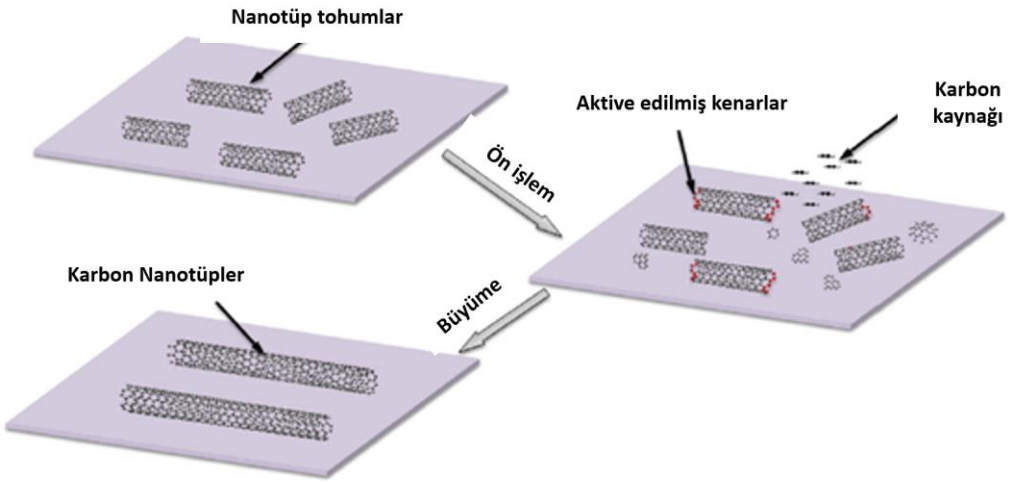
üzerine çıkmasına fırsat bulamamasıdır. Düşük sıcaklıklarda da KNT üretimi yapabilmek için Co partikel boyutlarının buna göre ayarlanması gerektiğini tespit etmişlerdir.



Şekil 2.2.3.3 Co/Al2Ox üzerindeki partikel boyutu değişiminin şematik gösterimi. 700C a,c ve 400C b,d sıcaklık seviyesine ısıtmanın etkileri görülmektedir.

CVD metodu ile üretim sürecinde üretilen KNT'lerin saflığı, yapı içinde az sayıda katalizör metal atomları barındırması da istenen bir özelliktir. Bu amaçla üretim sonrası farklı asitler kullanılarak yapılan saflaştırma adımları da uygulanabilmektedir.

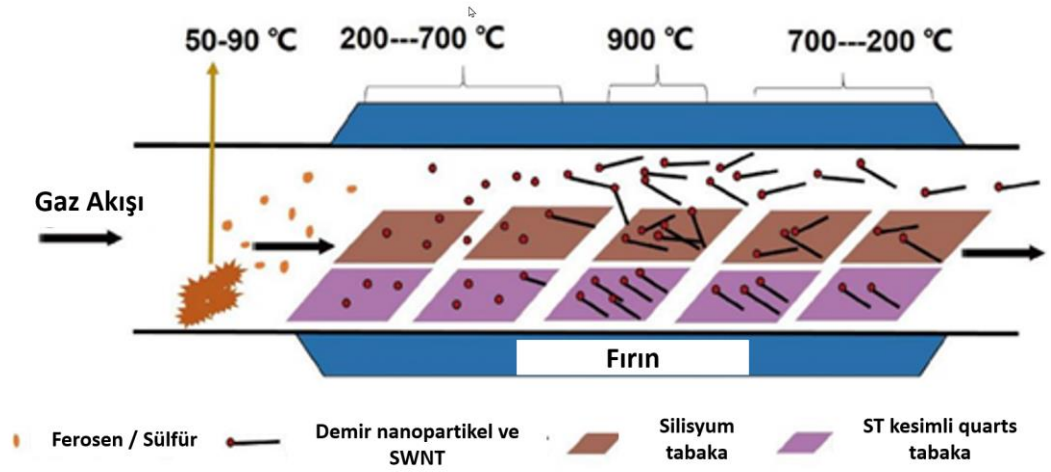
Wang, ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada daha önce üretilmiş kısa boylu tek duvarlı KNT'ler kullanılarak tekrar bunların üzerinde KNT büyütülmesi ve bu prosesin (Şekil 2.2.3.4) optimizasyonu üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmayı hem sıcak duvarlı hem de soğuk duvarlı reaktörlerde asetilen ve ethanol kullanarak yapmışlardır. Bu tekrar büyütme sürecinde ilk KNT'lerdeki chiral yapının devam ettiği gözlemlenmiştir.



Şekil 2.2.3.4 Nanotüp tohumları üzerinde yeni nanotüplerin büyütülmesi metodu

Shirazi ve ark. (2011) CVD metoduyla ürettikleri çok duvarlı KNT'leri sülfirik asit ve nitrik asit kullanarak hem amorf karbon atomlarını hemde metal atomlarını azaltmışlardır. Bu araştırmada kıyaslamayı KNT'lerin karakterizasyonunda kullanılan ana yöntemler olan SEM, TEM, Raman spektroskopisi ve TGA (Thermal gravimetric analysis) kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmalarında karbon kaynağı olarak da Cyclohexanol ve xylene kullanmışlardır.

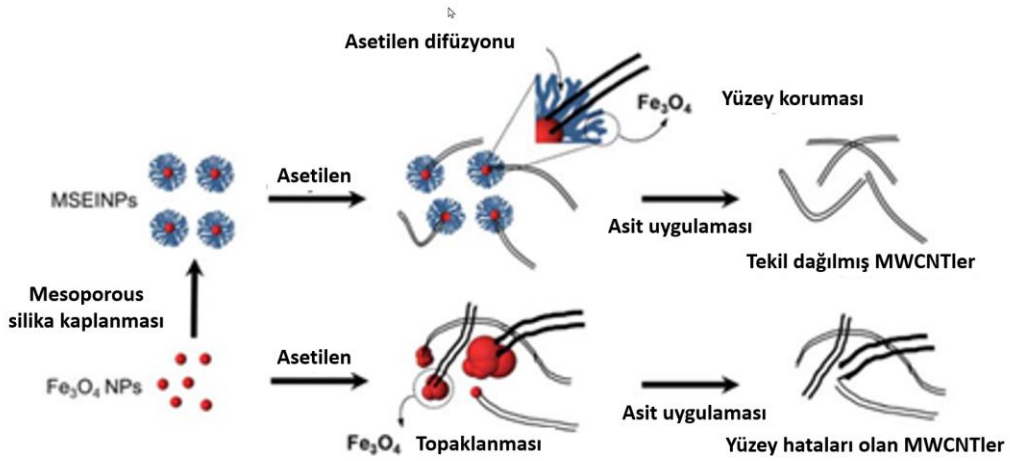
(Cui ve diğerleri, 2017) yatay olarak konumlanmış tek duvarlı KNTlerin üretimi için yeni bir strateji geliştirmişlerdir. Bu metotta özellikle KNT için eşik değer olarak kabul edilen 600 C altında bu üretimi gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada kullandıkları Ferrocen özellikle KNT üretiminde giderek önemli bir katalizör olarak son yıllarda daha çok araştırmada kullanılmaktadır. Ferrocen merkezde bulunan bir demir atomunun etrafını çevreleyen karbon atomlarından oluşan bir moleküldür. Bu çalışmalarında substrat olarak ST-kesimli tek kristalli quartz kullanmışlardır. Ferrocen molekülünün parçalanması ile ortaya çıkan karbon ve demir atomları, silikon yapının yüzey formu ile uyumlu olacak şekilde büyümüşlerdir.



Şekil 2.2.3.5 Ferrocen kullanılarak yatay konumlanmış KNT üretimi

Bu çalışmada elde edilen yatay ve doğrusal yapıda oluşan KNT'ler (Şekil 2.2.3.5), bu yöntemin elektronik devre üretiminde fayda sağlayabilecek bir metod olduğunu göstermektedir.

Atchudan, Cha, Lone, Kim, & Joo, (2018) CVD metodu ile üretilen KNT'lerde yapısal kusurları gidermek KNT lerin daha düz olmasını sağlayan, ortalama KNT boyunu ve çap dalgalanmasını azaltan bir proses hızlandırıcı kullanmışlardır. Nano gözeneklere sahip silisyumdan yapılmış nano borular olan bu malzeme, ana katalizör olan demir III Oksit (Fe_4O_3) nano partiküller üzerine kaplanmıştır. Kıyaslama grubu olarak da bu kaplamanın yapılmadığı saf demir III oksit nano partikülleri kullanılmıştır. Mezo-gözenekli olarak adlandırılan bu malzeme büyük ve sık gözenekleri sayesinde daha fazla KNT'nin nüvelenmesine fırsat vermektedir (Şekil 2.2.3.6). KNT'lerin aralarında büyüdüğü bu gözenekli yapının belirli çap odaklı üretim yapılmak istendiğinde uygun metod olacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.2.3.6 Mezo-gözenekli kaplamalar sayesinde daha düz KNT üretim metodu

CVD metodu kullanılarak substrat yüzeyine dik olacak şekilde orman benzeri yan yana yüksek yoğunlukta dizilmiş KNT ler üretmek, ilerleyen aşamalarda KNT ipleri üretmek gibi endüstride kullanılabilecek üretim metodları için ön bir prosestir. Bu tür KNT ormanlarının üretimi konusunda önemli kriterlerden birisi yoğunluk ardından da KNT'lerin boyudur.

Murakami, Miyauchi, Chiashi, & Maruyama, (2003), bu konudaki öncül çalışmalardan birini ethanol kullanarak yapmışlardır. Substrat olarak quartz, katalizör olarak ise Co-Mo çift metalli bir yapı kullanışlardır. Sonuç olarak 2µ boyutunda KNT'lerden oluşan bir film tabakası üretebilmişlerdir.

Substrat yüzeyine dik olan KNT'lerin üretimi kadar yüzeye yatay olacak şekilde KNT demetleri üretmek de özellikle elektronik devrelerde KNT kullanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Bu tür yatay KNT yapıların belirli bir desene göre ve istenilen hassasiyette üretimi mevcut elektronik devrelerde KNT 'lerin komponentler arası iletken bağlantı kullanımını mümkün kılacaktır.

Basheer, Baba, & Bahlawane, (2019) birim alan başına KNT yoğunluğunun kontrol edilebilmesi konusunda yaptıkları çalışmada karbon kaynağı olarak etanol, katalizör olarak ise kobalt kullanmışlardır. CVD ile KNT üretiminde katalizörlerin aktif olma

süresi oldukça kısadır. Bu çalışmada sürekli bir püskürtme sistemi kullanılarak etkisini yitiren katalizör sürekli olarak yenilenmiştir. Bu sayede proses süresinin uzatılması mümkün olmuştur. Co katalizörü içeren etanol püskürtüldükçe porlu yapıya sahip KNT katmanının üzerine yapışmış ve yeni KNT'ler bu yüzeyden nüvelenmiştir. Bu sayede de KNT yoğunluğu arttırılmıştır. Bu çalışma ile KNT kaplamaların ihtiyaca uygun adaptasyonu için bir yoğunluk değiştirme yolu bulunmuştur.

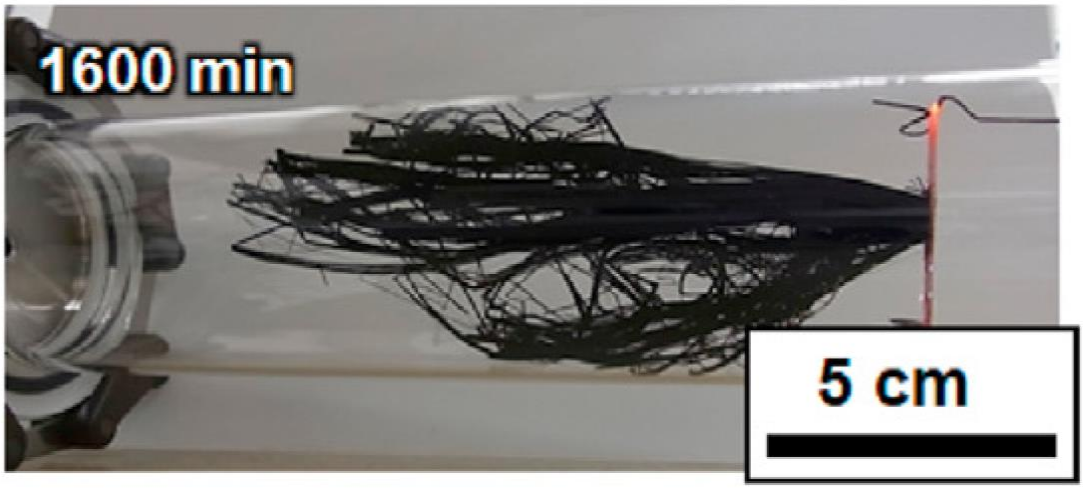
Xiao, ve diğerleri, (2009) KNT'lerin belirli bir desen üzerinde dizilmesi konusunda yaptıkları deneysel ve teorik çalışmalarda substrat ile KNT'ler arasında ortaya çıkan açıya bağlı Van der Waals kuvvetlerinin ana etken olduğu, piezo elektrik veya yüzey polarizasyonu gibi kuvvetlerin ikincil olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu çalışma KNT'lerin moleküler seviyede malzeme üzerindeki çeşitli yarıklarda ilk kez oluştuğunu, bu yüzden kristal yapısının çok belirleyici olduğunu, yüzey pürüzlülüğü gibi etkenlerin ise aynı derecede etkin olmadığını belirlemişlerdir.

Tek metalli katalizörler yerine ikili bileşiklerin KNT özelliklerine etkisini inceleyen Deniz Ürk ve arkadaşları (2021) Demir Nikel alaşımlarının dikey olarak sentezlenmiş KNT'lerin çap, saflık chirality gibi özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. KNT lerin elektriksel özelliklerinin Ni eklenmesi ile arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca Ni-Fe alaşımı üzerinde sentezlenen KNT'lerin en içte yer alanlarının çaplarının saf demir partikeller üzerinde üretilenlere kıyasla daha küçük olduğunu tespit etmişlerdir.
KNT'lerin uzunluklarının arttırılması konusuna büyük bir ilgi bulunmaktadır çünkü bu yolla KNT'lerin kompozit malzemelerde güçlendirici matris bileşeni olarak kullanımı mümkün olacaktır. KNT'lerin boylarının uzatılmasındaki önemli bir engel prosesin katalizörlerin bir süre sonra üzerinin kapanması veya KNT'lerin iç yapısına karışması nedeniyle sentezleme sürecinin yavaşlamasıdır. Bu durumun önüne geçmek için yapılması gereken önemli bir değişiklik özellikle CVD sürecinde reaktörün içine sürekli olarak katalizör beslemesi yapılmasıdır.

Su, ve diğerleri, (2006) KNT üretimini sürekli hale getirebilmek için Ferrocen isimli proses hızlandırıcı demir karbon bileşiğini kullanmışlardır. Bu ve benzeri bileşiklere metallocene denmektedir ve alkol içinde çözündükleri durumda yüzen katalizör olarak

tanımlanan, sabit bir yüzeyin üzerinde yer almayan katalizörler kullanılmış olmaktadır. Çalışmalarında kullandıkları sürekli püskürtme düzeneği sayesinde KNT üretimini daha uzun sürelerle gerçekleştirmeyi başarmışlardır. Bu çalışmalarında Ferrocen konsantrasyonunun aşırı artmasının KNT'ler içindeki ve ortamdaki demir partikeli sayısını arttırmakta ve prosesi baskılamaktadır. Ayrıca sıcaklığında 1100 °C üzerine çıkması amorf karbon miktarının arttığını göstermiş, 900 °C altına indiğinde ise etanolün yeterince parçalanamadığı gözlemlenmiştir.

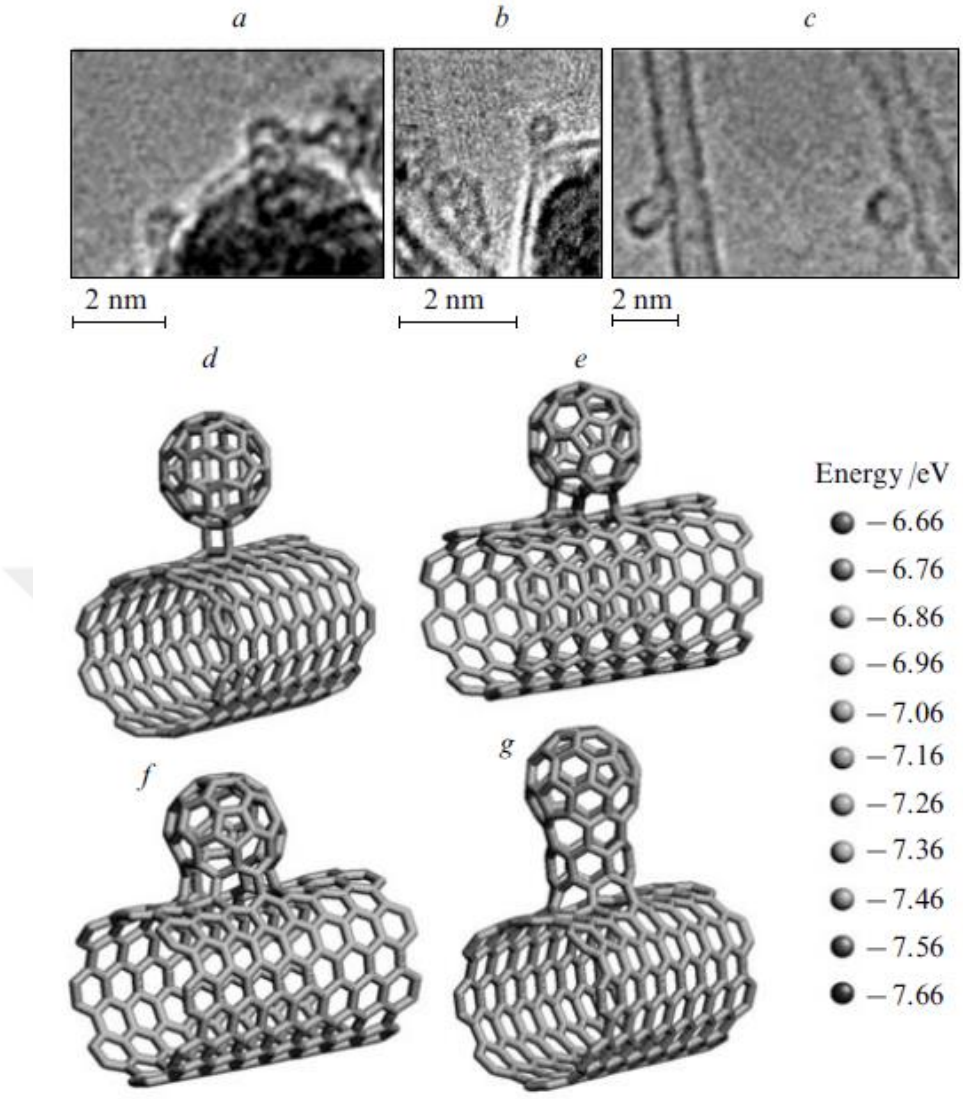
Sugime, ve diğerleri, (2021) Çok uzun KNT üretimi konusunda bugüne kadar üretilmiş en uzun KNT'leri soğuk duvarlı bir CVD reaktörü içinde üreterek başarmışlardır. Boyları 14 cm'ye ulaşan bu KNT'ler birçok etken faktörün eş zamanlı optimum seviyeye ayarlanması sayesinde üretilebilmişlerdir. Demir, gadolinyum ve alüminyum oksit kullanılarak hazırlanan bir katalizör üzerine Ferosen ve alüminyum buharı içeren argon gazı geçirilmiş, ardından da Astilen gazı ile toplam 26 saatlik bir proses sonunda çok uzun boyutlu (Şekil 2.2.3.7) KNT'ler üretilmiştir.



Şekil 2.2.3.7 Ferrocen kullanılarak üretilen ultra uzun KNT'ler

Bu çalışmada elde edilen KNT'ler bugüne kadar gerçekleştirilmesi, yeterince uzun KNT olmaması nedeniyle oldukça zor olan çeşitli mukavemet testleri için önemli bir adım olmuştur.

Nasibulin, Shandakov, Timmermans, & Kauppinen, (2011) aerosol kullanılarak tek duvarlı KNT üretimi metodlarını incelemişlerdir. Hem deneysel hem literatür taraması şeklindeki makalelerinde vurguladıkları ana noktalar; Aerosol kullanarak KNT üretiminde ilk belirgin çalışma 1999 yılında yüksek basınçlı karbonmonoksitin, karbondioksit ve hidrojen'e dönşümü (HIPCO: High pressure carbon monoxide) sırasında ortaya çıkan karbon atomu kullanılarak tek duvarlı KNT üretimidir. Bu metodun ardından yüksek basınç altında olmayan, karbon içerikli içinde demir nanopartikelleri içeren aerosolün sıcak reaktörün içine püskürtülmesi yöntemi geliştirilmiştir. Bu metoda direkt enjeksiyonlu ısıl parçalanma ile sentezleme (DIPS: Direct injection pyrolitic synthesis) adı verilmiştir. KNT'lerin karakterizasyonu konusunda direkt mobilite analizi (DMA) adı verilen, CVD reaktörü içerisinde prosesin gerçekleşmesi sırasında çalışan ve anlık olarak reaktör içindeki gazların yoğunluğu hakkında bilgi verebilen bir ölçüm sistemi hakkında bilgiler vermişler, KNT'lerin proses sonrası çeşitli fitrelerde biriktirilmesi, KNT demetlerinin ayrıştırılması, sentezleme koşullarının KNT'lere etkisi konularına değinmişlerdir. KNT'lerin yüzeylerinde büyüyen nanobuds adı verilen fullerenler ürettiklerini paylaşmışlardır (Şekil 2.2.3.8).



Şekil 2.2.3.8 Yüksek çözünürlüklü TEM ile çekilmiş nanobud (karbon küreleri) görüntüleri, d-g: nümerik moleküler simülasyon yazılımları ile yapılan bağlanma enerjilerini gösteren simülasyon sonuçları. Bağların enerji değerleri sağdadır.

(Esquenazi ve diğerleri, 2018) direkt sıvı püskürtülmeli CVD prosesini katalizör olarak oldukça kompleks demir, molibden ve karbondan oluşan bir nanoküme olan polyoxometalate [HxPMo12O40⊂H4Mo72Fe30(O2CMe)15O254 (H2O)98-y(EtOH)y] , karbon kaynağı olarak ise Etanol veya tolüen kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Etanol kullanıldığında, etanolün ilk püskürtüldüğü bölgede sıcaklığın 250 °Cye çıkarılması ile üretim miktarı artmaktadır. 900 °C'de ise maksimuma ulaşmaktadır. Bu durumda G:D oranı maksimum dereceye ulaşmaktadır. Püskürtme hızının arttırılması da üretim

miktarını arttırmaktadır fakat G:D oranında belirgin bir düşüş olmaktadır. Çalışmalarının sonunda yayınladıkları proses haritaları ileriki dönemler için proses optimizasyonu açısından ilk adım niteliğindedir.

CVD tasarımlarında biri olan soğuk duvarlı CVD reaktörleri, reaktörünün dıştan ısıtılması mantığı yerine reaktörün içindeki bir sıcak yüzeyin üzerinde reaksiyonun gerçekleştirilmesi mantığına dayanmaktadır.

Bointon, Barnes, Russo, & Craciun, (2015) CVD methodunu kullanarak ürettikleri tek katmanlı grafenlerde üretim sürecinin 100 kat hızlı olduğunu, maliyetlerin de %99 daha az olduğunu göstermişlerdir. Oldukça iddialı olan bu rakamların farklı proses şartları ile tekrarlı denemelerde kıyaslanması gerektiğini düşünmekteyim. Yaptıkları çalışmada grafen kalitesini ölçmek için Q kısaltmasına sahip bir kalite faktörü tanımlamışlardır ve bu faktöre göre soğuk duvarlı reaktörlerin, sıcak duvarlılara kıyasla daha yüksek kalitede grafen üretebildiğini göstermişlerdir. Çalışmalarının son kısmında da soğuk duvarlı CVD kullanılarak elde ettikleri grafenin kullanıldığı ilk esnek dokunmaya hassas yüzeyin detaylarını paylaşmışlardır.

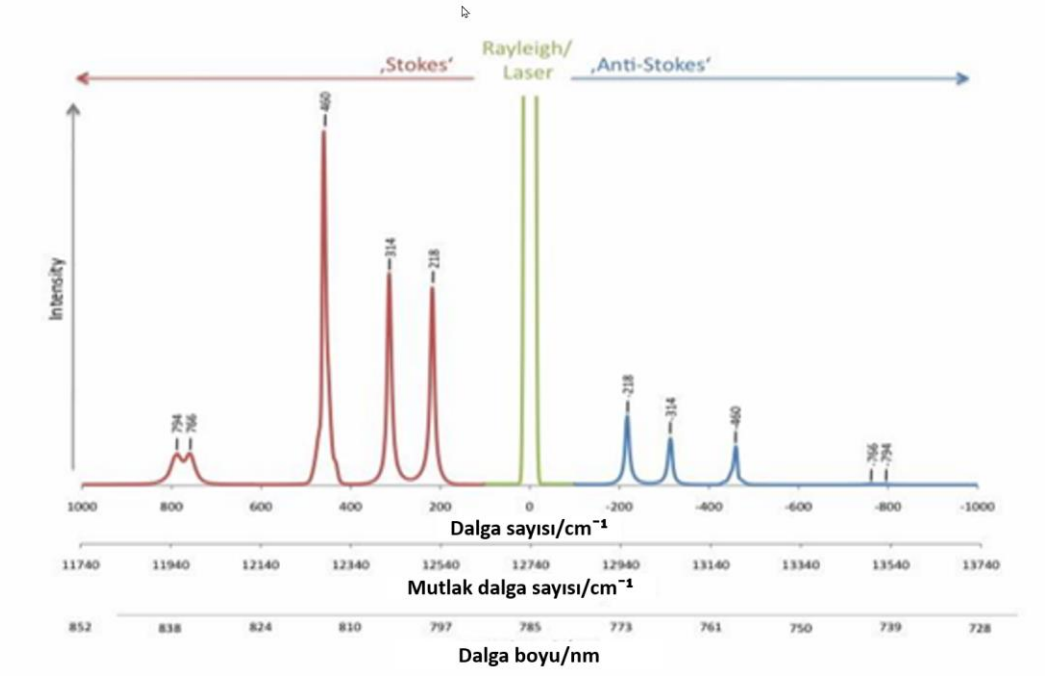
2.3. Karbon Nanotüplerin Karakterizasyonu

2.3.1. Raman spektroskopisi

Karbon nanotüplerin karakterizasyonunda en çok kullanılan metodların başında Raman spektroskopisi gelmektedir. Raman spektroskopisi Raman efekti üzerine kurulmuş tahribatsız ve hızlı bir ölçüm metodudur. C.V Raman 1928 yılında yayınladığı makalesinde ışığın dalga boyundan daha küçük moleküllerden oluşan maddelere tek dalga boyuna sahip (monokromatik) güçlü bir ışın gönderildiğinde ortaya çıkan saçılmada ışınların büyük bir kısmının aynı dalga boyuna sahip olduğunu fakat çok az bir kısmının farklı dalga boylarında yansıdığını bildirmiştir. Bu doğa olayı şöyle özetlenebilir; Işık ışınlarının çarptığı moleküllerde, fotonlar moleküllerin enerji seviyelerini arttırabilmektedir. Bu artış fotonların moleküllerin elektronlarına çarpması ve enerjisini yükseltmesi ile olmaktadır. V fotonun elektromanyetik frekansı ve h planck sabiti olarak tanımlanırsa;

$$E=hV \qquad (2.5)$$

Formülü ile kazanılan enerji, tekrar aynı molekülün bir foton ışımasıyla kaybedilmektedir. Kaybettiği enerji ile tekrar başlangıçtaki enerji seviyesine dönmesi durumunda Rayleigh ışıması gerçekleşmektedir. Raman saçılması durumunda molekül başlangıçtaki enerji seviyesine dönememektedir. Bu durumda saçılan fotonun elektromanyetik frekansı da başlangıçtaki fotonun frekansından farklı olmaktadır. Bu enerji kaybı sonucu dönülen yeni enerji seviyesinin, ilk enerji seviyesinden az veya daha fazla olması durumuna göre stokes ve antistokes denilen saçılmalar olmaktadır. Tüm bu saçılan fotonların referans Rayleigh noktasına göre dalga boyundaki sapmaları belirli dalga boylarında yoğunlaşmaktadır. Kullanılan ışık kaynağının dalga boyundan bağımsız olacak şekilde dalga numarası (birim alana düşen dalga sayısı, birimi 1/cm) ile her bir malzemeye özel olan raman spektrumları çizilir (Şekil 2.3.1.1).



Şekil 2.3.1.1 Raman spektroskopisi, stokes ve antistokes dalga boylarını gösteren spektrum.

M.S. Dresselhaus ve arkadaşları Raman spectroskopisinin karbon nanotüpler üzerinde tanımlayıcı bir araç olarak kullanılmasını çok boyutlu incelemiş ve zamanına göre en

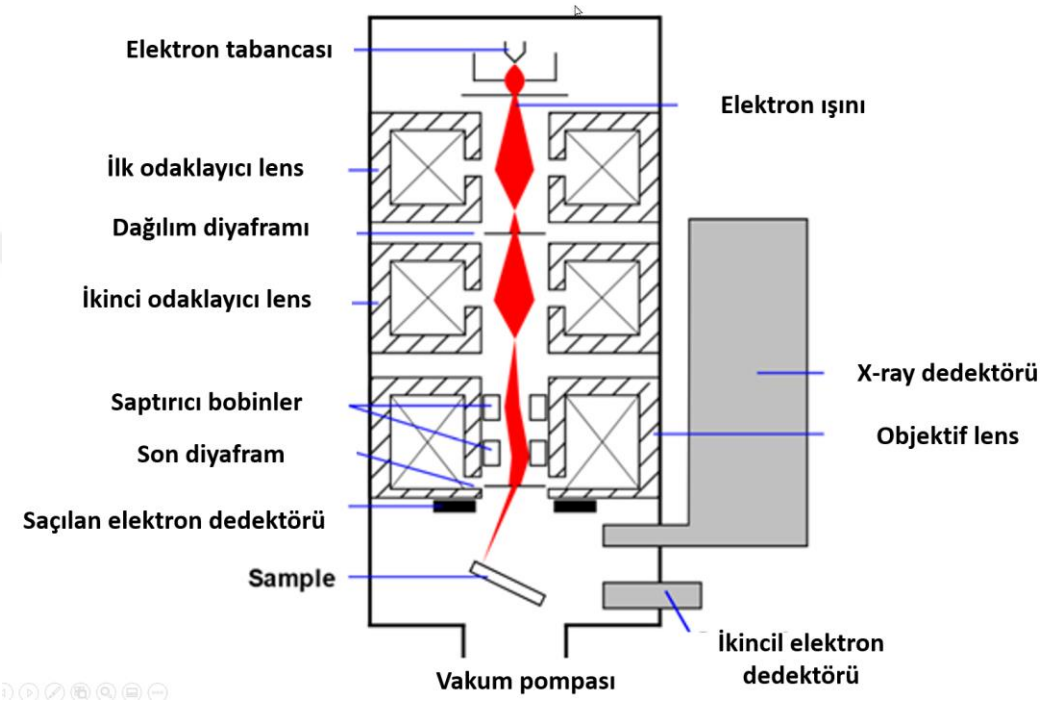
kapsamlı makaleyi yayınlamışlardır. Çalışmalarında yumaklar halinde bir arada olan tek duvarlı KNT'leri van Hove tekillikleri olarak tanımlanan enerji noktalarında birer birer ayrıştırmanın nasıl yapılacağını açıklamışlardır. Raman spektroskopisi ile KNT'lerin çap, chirality, n ve m değerleri, yumak halinde mi yoksa izole bir şekilde bulundukları mı, yapılarındaki kusurların miktarı gibi bilgilerin nasıl alınabileceğini konusunda teorik altyapıyı paylaşmışlardır. Yayınladıkları başka bir çalışmada özellikle KNT'lere ait olan Raman spektroskopilerinde karakteristik olan RBM, D, G bantları hakkında teorik bilgiler paylaşmışlardır. Raman titreşimlerinin yoğunluğu mevcut olan enerji seviyelerinin yoğunluğuna (DOS: Density of electric states) bağlıdır. RBM (Radial breathing mode) sadece tek duvarlı ve çapı 1-2 nm arasında olan KNT'ler için gözlemlenebilen KNT'lerin çapının nano boyutlarda artıp azalmasına sebep olan bir titreşim modudur. Bu çaptaki tek duvarlı KNT'ler için çap hesabı aşağıdaki formül ile belirlenebilmektedir.

$$\omega_{RBM} = A/d_t + B \tag{2.6}$$

Bu denklemde A ve B deneysel olarak belirlenen parametreler olup dt karbon nanotüpün çapını ifade etmektedir. ωRBM değeri Raman spektrumu sonuçlarından bakılarak denklemde bilinmeyen değer olan dt hesaplanabilir. dt = 1.5 ± 0.2 nm arasında olduğu aralık için, A = 234 cm−1 nm ve B = 10 cm−1 olarak bulunmuştur. G bandı ise grafitin içinde bulunan yüksek enerjili sp2 bağlarının Raman spektrumu ölçümü sayesinde tek dalga boylu ışınla daha da üst enerji seviyelerine çıkıp titreşmesi üzerine oluşan adını Grafitin baş harfinden alan titreşim aralığıdır. D bandı ise KNT yapısındaki düzensizlikler veya hataların yoğunluğunu gösteren bir titreşim modudur. Tek duvarlı KNT'lerde D bandı G bandından 1/50 ile 1/100 arasında bir oranda küçük olmaktadır. D bandının yoğunluğunun artması amorf karbon miktarının veya başka düzensizliklerin arttığını göstermektedir. Çok duvarlı KNT'ler söz konusu olduğunda Raman spektrum analizi tek duvarlı KNT'lerde olduğu gibi çok keskin ayrımlar yapamamakta ve grafit ile bazı özellikler birbirine karışabilmektedir.

2.3.2. Taramalı elektron mikroskopisi (Scanning electron microscopy SEM)

SEM metodu KNT'lerin sınıflandırılmasında en yaygın ve ilk başvurulan metottur. Çalışma mantığı bir elektron yayıcı flamana gönderilen yüksek voltajlı elektrik sayesinde incelenecek numune üzerine bir elektron bombardımanı yapılmaktadır. Numunenin üzerinden saçılan elektronlar bir tarayıcı sensör vasıtasıyla algılanıp görüntüye dönüştürülür (Şekil 2.3.2.1).



Şekil 2.3.2.1 Taramalı elektron mikroskopu şematik gösterim

KNT'ler çapları itibariyle en düşük 3-5 nm boyutlarında olabilmektedirler ve SEM metodunun sınırlarını zorlamaktadırlar. SEM metodu ile yapılan görüntülemelerde aynı zamanda saçılan x-ray ışınları analiz edilerek KNT'lerin yapılarında bulunan saflığı azaltıcı artık maddelerde tespit edilebilmektedir. Özellikle KNT üretiminde kullanılan katalizörün tespit edilmesinde görüntüleme sürecine eş zamanlı olacak şekilde bu bilgilere de ulaşılabilir. Yürütülen tez çalışması sırasında yapılan denemelerde üretilen bir karbon nanolif Şekil 2.3.2.2 de görülmektedir.

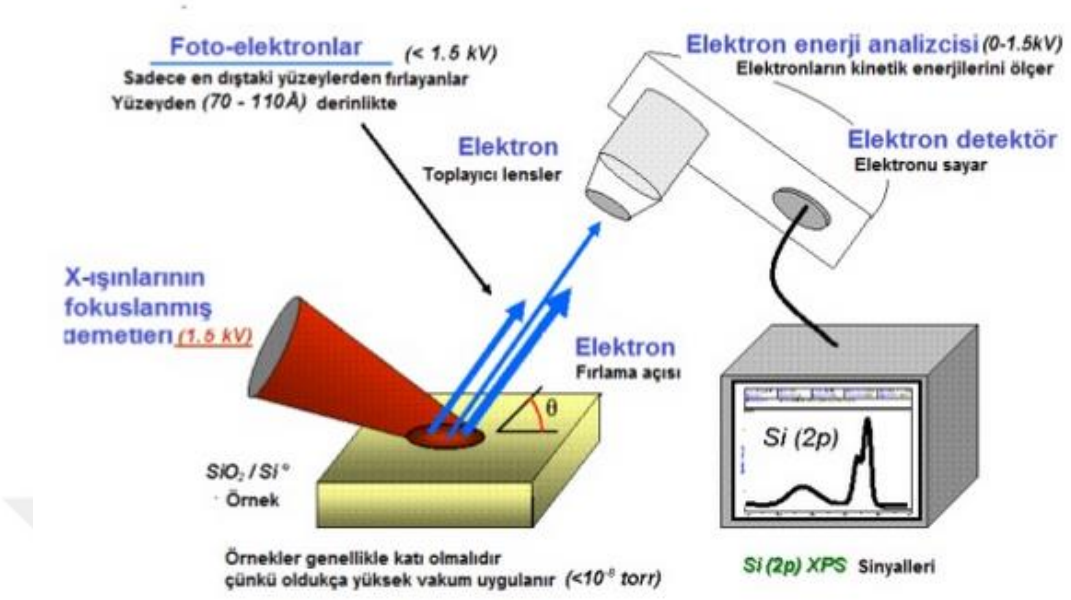


Şekil 2.3.2.2 SEM cihazı ile 27000 kere büyütülmüş bir karbon nanolif.

2.3.3. X-Ray foto elektron spektroskopi (XPS)

XPS sayesinde KNT'lerin kimyasal yapıları hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. XPS metodu kimyasal bileşiklerde aktif olarak bileşik oluşumunda rol almadığı düşünülen çekirdeğe yakın elektronların incelenmesini mümkün kılar. Oysaki bu elektronlar kimyada büyük öneme sahiptir. XPS genellikle maddelerin yüzeylerinin kimyasal yapısını incelemek için kullanılır. XPS sırasında yüzeye x-ray ışınları gönderilir ve yüzeyden yayılan elektronların enerji seviyelerinin analizi yapılır (Şekil 2.3.3.1). Ortaya çıkan spektrum her bir enerji seviyesi için elektron sayısının bu elektronların kinetik enerjilerinin karşılaştırılmasını içerir. Her malzemenin kendine özgü bir spektrumu vardır.

KNT'lerin yapılarındaki diğer element kalıntılarının analizi için XPS oldukça uygun bir metottur. Yapılan araştırmalar arasında KNT'ler içinde bulunan azot atomlarının tespiti, Grafit ve KNT'ler arasındaki farkın tespiti gibi çalışmalar vardır.



Şekil 2.3.3.1 XPS metodunun şematik gösterimi (www.gazi.academia.edu/ibrahimuslu)

2.3.4. Taramalı tünelleme mikroskopu (Scanning tunelling microscopy)

Bu görüntüleme yönteminin en önemli avantajı 3 boyutlu atomik seviyede görüntüler verebilmesidir. Bu metotta çok ince ve küçük çapta olan STM mikroskop ucu KNT'lerin yüzeylerine yaklaşmakta ve özellikle KNT'lerin çapı gibi önemli bilgilerin toplanmasına yardımcı olmaktadır. Bu metot ile chiral açısının tespiti mümkün olmaktadır. Ayrıca KNT'lerin yapılarındaki bozukluklar (eksik atomlar kaynaklı dislokasyonlar vb.) de tespit edilebilmektedir.

2.3.5. X-Ray Kristalografisi

Bu metot, maddelerin içindeki moleküler yapının, atomlar arası mesafenin de altında dalga boyuna sahip X ışınları sayesinde incelemektedir. İncelenecek malzeme üzerine gönderilen X ışınlarının kırınımları toplatıcı yüzey üzerinden algılanarak kırılım miktarına ve açısına göre malzemeler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu metotta malzemelerin kristal yapıda olması yansımaların hep aynı şekilde gerçekleşmesi açısından kritiktir. Dolayısı ile malzeme kristal yapıda değilse bile soğutularak

kristalleşmesi sağlanır. KNT'ler açısından önemli bir zorluk, KNT'lerin farklı açılarla pozisyonlanması ve çok katmanlı KNT'lerin yarattığı değişikliklerdir. Bu gibi sebeplerden dolayı direkt bir ölçüm yerine istatistiki bir yakınsama yapılabilir. KNT'ler grafite benzer bir kırınım desenine sahiptir. X-ışınları kırınım desenlerinin bilgisayar ile simülasyonu Cochran-Crick-Vand gibi yöntemlerle mümkün olmuştur. Yapılan çalışmaların genel mutabakatlarından birisi KNT tüp çapının TEM metoduna göre daha yüksek hesaplanmasıdır.

Bu metodun kullanımı Bursa Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında mümkün gözükmektedir. Bulunan cihazın tanımı: Dalga boylu ayrımlı X-ışını floresan spektrometresi (Rigaku Supermini200), Ayrıca Bruker AXS/Discovery D8 model bir XRD'de merkez laboratuvarında bulunmaktadır.

2.3.6. Geçirimli Elektron Mikroskopisi (Transmission electron microscopy)

TEM metodunda elektronlar incelenmesi amaçlanan malzemenin çok ince katmanlı bir numunesi üzerine elektron gönderilir ve bu ince plaka veya malzemenin arkasına geçen elektronlar algılayıcı bir yüzey üzerinden toplanarak numuneler analiz edilir. Bu metot ile yapılan analizlerde gönderilen elektron demeti özellikle MWNT'lerin birden fazla katmanını aşmakta ve KNT'lerin yüzeyinde C atomlarının dizilimi hakkında değerli bilgiler vermektedir. Eğer KNT helis açısına sahip bir tüpse bu katmanlar kaymış bir şekilde konumlanmaktadırlar. Bu kayma helis açısının iki katına denk gelmektedir. Yapılan çalışmalarda çap ölçümünde ±12% ve helis açısı ±0,6º hassasiyetle hesaplanmıştır. Öte yandan bu metot spektroskopi metotlarında ihtiyaç duyulan karbon – karbon atomları arası mesafeye ihtiyaç duymamaktadır. (Colomer ve diğerleri, 2002) KNT'lerin elektrik ark, lazerle yakma ve CVD metodu ile üretilenlerinin sarmal oluşturmuş formlarını bu yöntem ile incelemişlerdir. Ayrıca çok katmanlı KNT'lerin katmanlar arası mesafeleri de TEM metodu ile incelenmiş ve KNT çapının artması ile birlikte katmanlar arası mesafenin arttığı görülmüştür. Bu analiz metodunun kullanımı Bursa'da Uludağ Üniversitesi Tıp Fakültesi laboratuvarlarında mümkün gözükmektedir. Bilgi kaynağı: Prof. Dr. Mürsel Alper Uludağ Üniversitesi Fizik bölümü

2.4. Alüminyum Metal Köpük Malzeme Üretimi

Singh & Bhatnagar, (2018) metalik köpük ve gözenekli malzeme üretiminin 1925 yılından günümüze kadarki gelişim sürecini bir makalede özetlemişlerdir. Çalışmalarında özellikle biyomedikal uygulamalarla ilgili sınıflandırmaya ve bu alanda başlayan ilk çalışmalara yer vermişlerdir. Özellikle canlı dokuların gözenekli yapılar içinde büyüyebilmeleri, sıvıların akışına izin vermeleri sebebiyle gelecek vadettiklerini paylaşmışlardır. Magnezyum vücut içinde hem dokularla uyumlu olması hem de uzun vadede parçalanabilir olması nedeniyle ön önemli adaydır. Ayrıca güncel köpük veya gözenekli malzeme üretim tekniklerini de sınıflandırmışlardır (Şekil 2.4.1).



Şekil 2.4.1 Metal köpük malzemelerin üretim tekniklerine göre sınıflandırılması

Baez-Pimiento, Hernandez-Rojas, & Pardav, (2015) metal gözenekli malzeme üretiminde eriyik alüminyumu basınç altında önceden hazırlanmış NaCl tanecikleri içeren bir yapının içine yayma amaçlı bir yöntem geliştirmişlerdir. Tasarladıkları sistem sayesinde neredeyse tamamen açık hücreli gözenekli malzeme üretebilmişlerdir. Ulaştıkları porozite oranı %73,7 olmuştur.

Porozite hesabı;

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{2.7}$$

$$P_c = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_{th}}$$

$\rho_c = sıkıştırılmış\ halde\ yoğunluk,\ \rho_f = aluminyum\ köpük\ yoğunluğu,$
$\rho_{th} = teorik\ sıkıştırılmış\ yoğunluk$
P_c = sıkıştırılmış haldeki porozite, P_f = köpük porozitesi

$$\rho_{th} = (\rho_{Al} * W_{Al}) + \left[\rho_{y.tutucu} * (1 - W_{Al})\right] \tag{2.8}$$

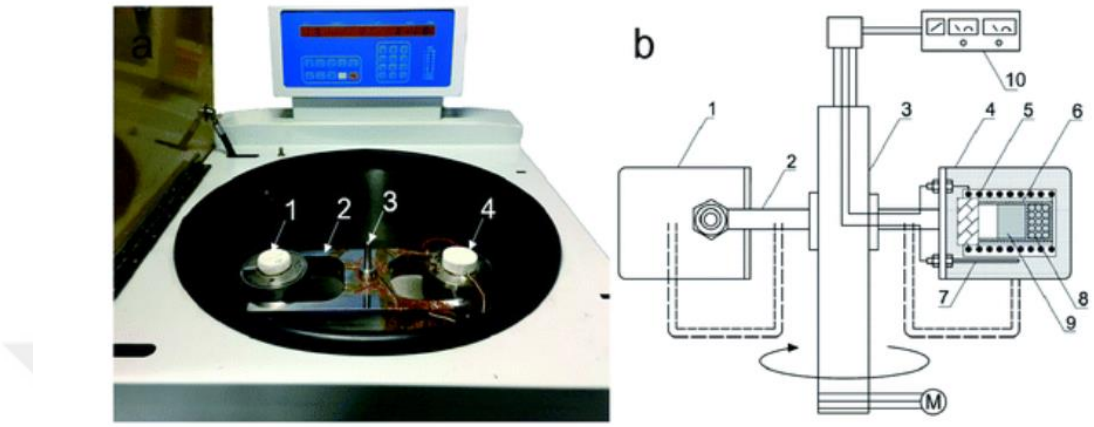
$$W_{Al} = Aluminyum\ sıkıştırılmış\ yapıda\ ağırlık\ payı$$

$$P_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_{Al}} \tag{2.9}$$

Bafti & Habibolahzadeh, (2010) alüminyum köpük üretiminde açık hücreli üretim tekniğini üre tanecikleri ile yapmışlardır. Köpük boşluklarının oluşumunda kullanılan üreyi öncelikle alüminyum tozu ile karıştırmışlar ardından sinterleme öncesi sıkıştırmışlardır. Sonrasında matris içinden üreyi eriterek çıkarmışlardır. Bu çalışmada alüminyum toz malzeme 630°C ortalama sıcaklıkta sinterlenmiştir. Çalışmalarındaki önemli bir bulgu üre taneciklerinin formlarını kaybetmeden preslenmeleri için gereken basıncın 330Mpa olmasıdır. Ürettikleri numunelerde sinterleme sıcaklığı olarak 610 dereceden 640 dereceye çıktıklarında ve süreyi de bir saatten iki saate çıkardıklarında plato basınç değeri 6 MPa 'dan 12,4 MPa 'a yükselmiştir.

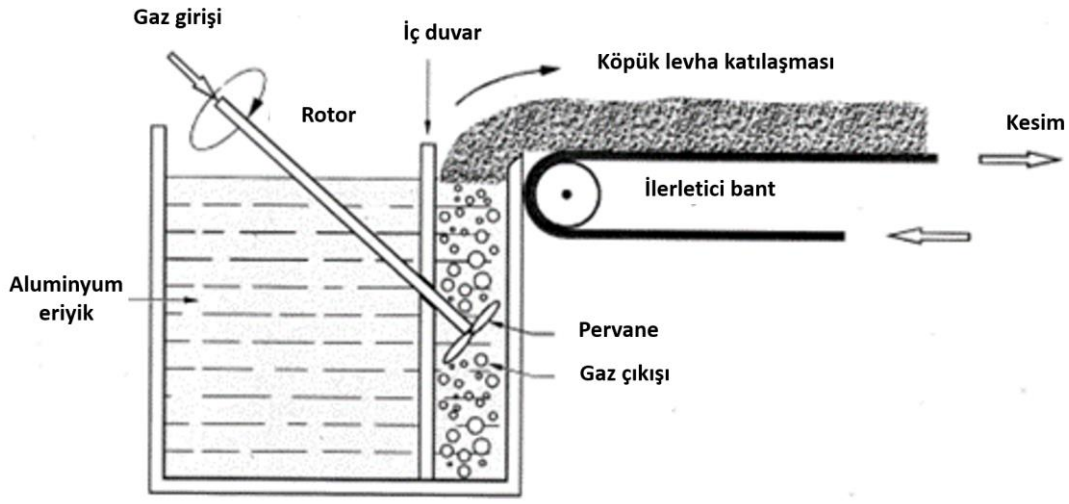
Wang, ve diğerleri, (2018) alüminyum köpük üretiminde süper yerçekimi olarak tanımlanan, dairesel hareketin yarattığı merkezkaç kuvvetini köpük üretiminde alüminyum eriyiğin dolgu malzemesi taneciklerinin etrafını kaplayacak şekilde dağıtılması üzerine çalışmışlardır. Kullandıkları dolgu malzemesi NaCl (sofra tuzu) olan çalışmada, yerçekimi etkisinin arttırılmasıyla birlikte köpük malzemenin yoğunluğunun da arttığını tespit etmişlerdir. Kullandıkları mekanizma dairesel hareket yapabilen mini bir fırın şeklindedir (Şekil 2.4.2). Dönme hareketi sırasında alüminyum blok merkezkaç

kuvveti ile NaCl taneciklerinin arasına sızmakta ve köpük yapı ortaya çıkmaktadır. Çalışmalarında farklı tane büyüklüklerini de denemişler ve mukavemet değerlendirmesinde bası mukavemeti sonuçlarını incelemişlerdir.



Şekil 2.4.2 Santrifuj karıştırıcı (a) ve şematik resmi (b) gösterilen santrifüj aparatı 1) karşı ağırlık, 2) santrifüj rotoru, 3) santrifüj ekseni, 4) rezistanslı fırın, 5) rezistans sargısı, 6 Grafit ergitme kabı, 7) R tipi termokupl, 8) NaCl kalıbı 9) Aluminyum eriyiği, 10) sıcaklık kontrol devresi

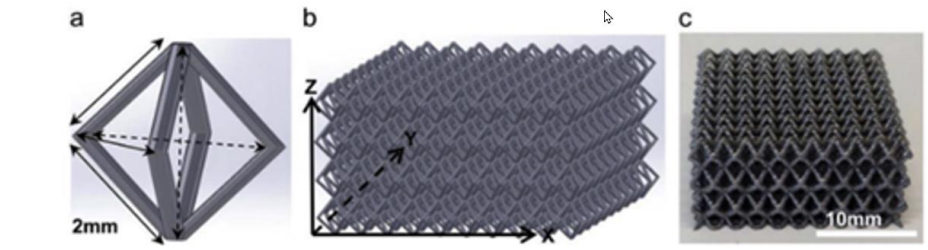
Aluminyum köpük üretiminde yüksek miktarlarda üretimi mümkün kılan ve Hydro Aluminium ve Cymat Aluminium isimli iki ticari firma tarafından kullanılan patenti Alcan firması tarafından (USA Patent No. US4973358A, 1990) alınmış bir üretim metodu bulunmaktadır (Şekil 2.4.2).



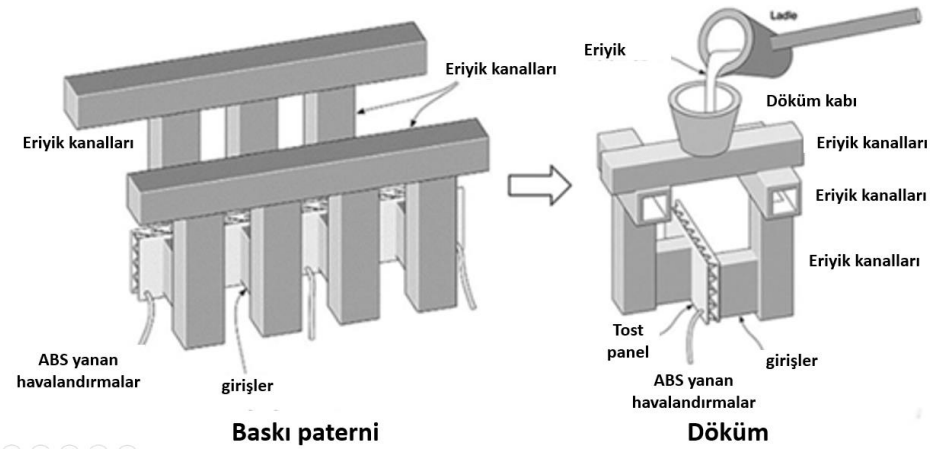
Şekil 2.4.3 Alcan metoduna göre alüminyum köpük üretimi

Bu yöntemde hazırlanan aluminyum eriyiğinin içine silikon karbit, aluminyum oksit veya magnezyum oksit eklenerek, eriyiğin viskozitesi arttırılır. İkinci adımda özel pervaneler ve gaz püskürtme nozulları vasıtasıyla eriyik içinde baloncuklar oluşturulur. Yüzeye yaklaştıkça katılaşmaya başlayan yapı sürekli akan bantlara aktarılarak köpük malzeme üretilir.

Wan, Liu, Zhou, Chen, & Li, (2021) açık hücreli alüminyum köpük yani gözenekli metal yapı konusunda bir literatür taraması çalışması yapmış ve özellikle metal baskı (eklemeli imalat) yöntemiyle gözenekli yapı üretimi hakkında bilgiler paylaşmışlardır. Bu üretim metotlarında seçimli lazer eritme (SLM), seçimli lazer sinterleme (SLS), Seçimli Elektron ışını eritme (SEBM) gibi eritme yöntemleri kullanılmaktadır. Aluminyum yüksek yansıtma özelliği ve ısıl iletkenliği nedeniyle bu eritme yöntemlerine çok uygun değildir. Endirekt baskı yönteminde ise eritilmiş alüminyumun istenen forma akıtıldığı sırada yok olan desenler hazırlanmakta ve köpük malzeme üretilmektedir (Şekil 2.4.4).



A ve B birim hücre ve petek dokunun CAD modelleri C) Aluminyum köpük malzemenin son hali



Şekil 2.4.4 Eklemeli üretim ile açık hücreli alüminyum köpük malzeme üretim akışı.

2.5. Karbon Nanotüplerle Güçlendirilmiş Metal Kompozitlerin Üretimi

KNT'ler çok yüksek çekme dayanımlarından dolayı metal matrisli kompozitlerde istenen bileşenlerdir. KNT'lerin metal matris içinde homojen olarak dağılması, bu tür kompozitlerin üretiminde önemli bir zorluktur. Van der Waals kuvvetleri nano boyutlarda daha güçlüdür ve demetler oluşturmak için tek KNT'leri bir araya getirir (Rubel, Ali, Jafor, & Alam, 2019). Bu aglomerasyon etkisi, KNT'lerin homojen olmayan dağılımına ve metal kompozitlerde yapı kusurlarına benzer kusurlara neden olur. Metal kompozitlerin tane sınırları ortak birikme alanlarıdır ve gerinim altında bu zayıf noktalardan malzeme kırılmalarına neden olur. Bu fenomenin üstesinden gelmek için toz metalurjisi, işlevselleştirme, ultra-sonifikasyon vb. gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Abedi, Fangueiro, & Correia, 2020). Toz metalürjisi, farklı buluşma noktalarına ve moleküler yapılara sahip farklı malzemelerin karıştırılmasına izin veren doğası gereği en uygun yöntemlerden biridir. Homojen CNT ve Metal tozu hazırlama, her türlü stres altında metal matris nano kompozitlerin (MMNC'ler) gücünü arttırır [9]. Güçlendirme mekanizması çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. İlk modeller süreklilik mekaniğine dayanıyordu. Son modeller, süreklilik etkilerinin yanı sıra eklenen parçacıkların mikro düzeydeki etkilerini ve bunların matrisle olan etkileşimlerini de içermektedir. Ramakrishnan,)1996), modifiye kayma gecikmesi modelini ve termal gerilimlerden gelen dislokasyon yoğunluk etkisini dikkate almıştır.

$$\sigma_e = \sigma_y(1 + f_d)(1 + f_l) \tag{2.9}$$

Burada σ_e, modifiye edilmiş kayma gecikmesi etkisi f_d ve güçlendirilmemiş matris σ_y üzerindeki yük taşıma etkisi f_l'yi içeren artırılmış akma dayanımıdır. Orowan mekanizması, nano düzeyde güçlendirmenin açık açıklamalarından biri olarak kabul edilir. Zhang & Chen, (2006) Orowan güçlendirmesinin Ramakrishnan modeline entegrasyonunu yapmıştır.

$$\sigma_e = \sigma_y(1 + f_d)(1 + f_l)(1 + f_{Orowan}) \tag{2.10}$$

Radhamania, Laua, & Ramakrishna, (2018) KNT metal kompozitleri ve özellikle de çelik ile yapılan güçlendirme çalışmaları ile ilgili detaylı bir kaynak taraması yapmışlardır. Bu çalışmalarında metal kompozitlerin güçlenme mekanizmalarını açıklamışlardır.

Bu mekanizmalar;

Yük transferi: En çok kabul gören bu mekanizmada yük düşük mukavemetli yapıdan yüksek mukavemetli yapıya transfer edilmekte ve mukavemet artışı sağlanmaktadır.

Orowan mekanizması: malzeme içi dislokasyonların hareketine bağlı ve plastik deformasyon sırasında oluşan bir mekanizmadır. Küresel geometrideki bir güçlendirici katkısına kıyasla çubuk geometrisindeki güçlendiricilerin daha etkin olduğu görülmüştür.

Termal uyumsuzluk: Bu mekanizma ana malzeme ile güçlendirici malzeme arasındaki yüksek ısıl genleşme katsayısı farkına dayanmaktadır. Bu fark sayesinde birleşme noktalarında yüksek miktarda dislokasyonlar oluşmaktadır.

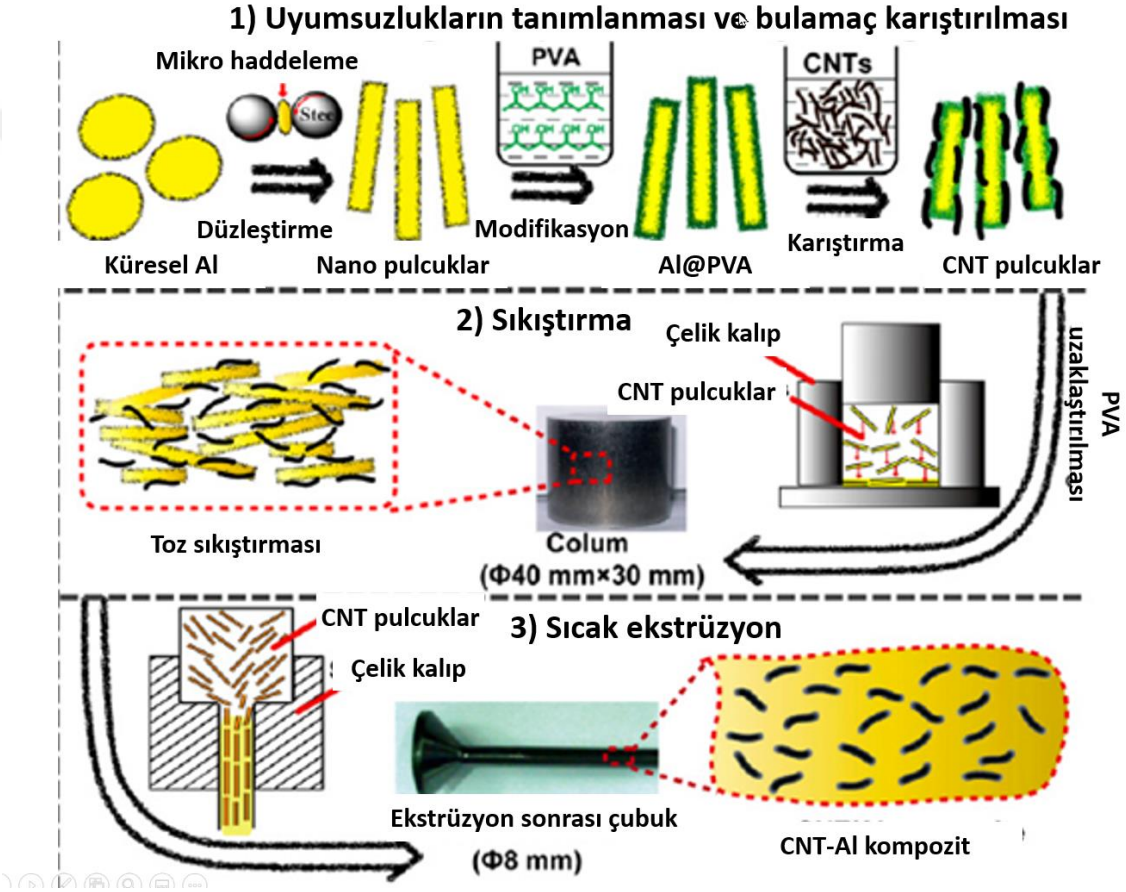
Kesme-ötelemesi modelleri: Bu modeller fiberleri veya KNT'leri tek eksenli yaylar gibi modellemektedir. Bağlantı noktalarındaki yük transferleri temas noktasının homojenliğine bağlıdır ve yük bağlantı noktalarında tam yüzeyden aktarılamamakta ve aktarımda önce bir kesit daralması yaşanmaktadır.

KNT'ler karışım içinde kısa sürede bir araya toplanarak mukavemet artışını olumsuz yönde etkileyecek heterojen yapılar oluşturmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için iki yöntem uygulanmaktadır;

1- Toz metalürjisi yönetim benzeri metal tozlarının çok uzun karıştırma süreleri (>1 saat) boyunca metal bilyalar eşliğinde KNT lerle karıştırılması yöntemidir. Bu yöntemin olumsuz etkisi KNT'lerin bu karıştırma sürecinde hasar görmesi ve üstün mukavemet özelliklerini kompozit malzemeye aktaramamasıdır.

(He ve diğerleri, 2006) Bu alanda yapılan erken çalışmalardan biri CVD yöntemiyle KNT üretiminde, alüminyum tozlarının, geçiş elementi katalizörlerini taşıması üzerine yapılmıştır. Burada geçiş elementi olarak nikel seçilmiştir. 600 derecede alüminyumun ergime sıcaklığının altında yaptıkları üretimde çok duvarlı, çapları 10-20nm civarında çok duvarlı KNT'ler üretmişlerdir. Yapılan çalışmanın etkisini kıyaslamak için içinde alüminyum olmayan sadece nikel partiküller ile de KNT üretimi aynı şartlarda başarılı olmamıştır. Alüminyumun, katalizör nikel partiküllerini ve KNT'leri birbirinden ayrıştırıcı olumlu bir etkisi olmuştur.

Bu yöntemin verimliliğini arttırabilmek için yapılan çalışmalardan biri Lin Jiang ve ark. tarafından 2012 yılında yapılmıştır. Bu çalışmada metal bilyalarla karıştırmanın etkisini azaltmak için öncelikle alüminyum partikelleri düzleştirilmiş ve yüzey alanları büyütülmüştür (Şekil 2.5.1). Ardından polivinil alkol hidrosol kullanılarak partikel yüzeyleri KNT yapışmasına elverişli hale getirilmiş, sonrasında direkt olarak bulamaç şeklinde karıştırılmış ve yüksek çekme gerilimi 435 Mpa seviyesinde kompozit malzeme üretilebilmiştir.



Şekil 2.5.1 KNT'lerin bulamaç halindeki bir yapıdan sıcak ekstüzyon ile çekilmesi

Hamidreza Sadegh, Ramin Shahryari-ghoshekandi ve arkadaşları demir-oksit nanopartikellerini (Fe_3O_4) çok duvarlı KNT'ler üzerine yapıştırılması için farklı karıştırma yöntemleri kullandıkları bir metod geliştirmişlerdir. Hazır üretilmiş olarak aldıkları KNT'leri kendi sentezledikleri demir nanopartikelleri su/etil alkol karışımı içerisinde karıştırarak ve ardından da durulama ve süzme işlemleri sonrasında KNT

yüzeyine demir partikellerinin yapıştığı yapıyı elde etmişlerdir. Ardından elde ettikleri numuneleri XRD, FTIR, SEM, TEM ve TGA metodları ile karakterize etmişlerdir.

Yang, ve diğerleri, (2016) arkadaşlar hem in-situ üretim, hem de bilyalarla öğütme yöntemini kullanarak ağırlıkça 0-4,5 % oranlarında KNT kullanarak yaptıkları metal kompozit üretme çalışmalarında, KNT ağırlığının artışının doğru orantılı bir şekilde çekme gerilimini arttırdığını tespit etmişlerdir. Bu artış ağırlıkça %4,5 seviyesinde tepe noktasına ulaşmakta ve 2,3 kata kadar çekme dayanımında artış gözlemlenmektedir. Bunun yanında ısıl genleşme katsayısında da KNT oranının artışına ters orantılı olacak şekilde düşüş yaşanmaktadır. Katalizör olarak kobalt kullanılmıştır. Sentezleme ve karıştırma işleminde sonra, 500 C'de sıcak çekme metoduyla numuneler üretilmiştir. Çalışmanın sonuçları değerlendirme kısmında, aynı zamanda o tarihe kadar yapılmış benzer çalışmalardaki bulgular da paylaşılmıştır. Çekme dayanımı artışı KNT'lerin yapı içinde homojen dağılmaya devam ettiği sürece artmaktadır. Kompozit malzeme üretiminde KNT'lerin yumaklanmalarını önlemek en önemli hedef olmaktadır. Isıl genleşme katsayısındaki düşüş de KNT'lerin Al matrisin boyut değiştirmesine engel olduğunun göstergesidir.

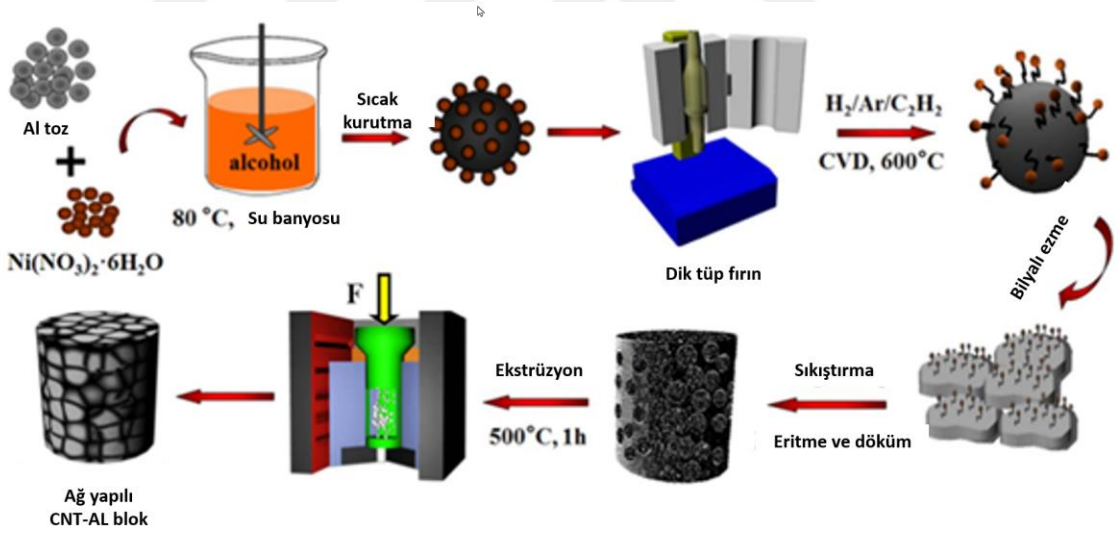
2- KNT Oluşumu sırasında metal tozları ile birleştirme. Bu yöntemde KNT'ler direkt olarak metal toz tanelerinin üzerlerinde büyütülmekte ve her bir tanecik üzerinde homojen bir şekilde KNT oluşumu sağlanmakta, dolayısı ile karıştırma ve homojen dağıtım problemi oldukça azalmaktadır. Fakat bu yöntemin üretim miktarları ekonomik anlamda bir kompozit üretimi için yeterli olmamaktadır.

Kompozit malzeme üretiminde gelecek vadeden önemli bir ikili alüminyum KNT kompozitlerdir. Bu kompozit alüminyumun hafifliğini yüksek mukavemetli KNT'ler ile birleştirip özellikle havacılık ve uzay sanayinde kullanım alanı bulabilecektir. Bu yönde son zamanlarda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Aluminyum köpük malzemelerin mukavemetleri üzerine yapılan en önemli çalışmalardan birisi (Olurin ve diğerleri, 2000) bu malzemelerin basma ve çekme mukavemetlerinin teorik modellerle pratikte ölçülen sonuçlar arasında belirgin farklar gözlemlemişlerdir. Akma mukavemeti, elastisite modülü ve tokluk bağıl yoğunluğun artması ile artmıştır. Yaptıkları testlerde derin keskin çentiklerin basma ve çekme gerilimlerini etkilemediği

görülmüştür. Darbe dayanımı testleri R-eğrisi yani çatlağın ilerlediği süre boyunca çatlak ilerlemesine gösterilen direncin değiştiği bir karakteristik göstermektedir. Bu özelliğin arkasında çatlağın ilerlemesi sırasında ayrılan iki yüzeyi birbirine kala bağlamaya çalışan dokuların varlığı olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın sonunda sünek kabul edilen aluminyum köpük malzemeler için bir tokluk modeli geliştirilmiştir.

Xinghai Liua, Jiajun Lia ve ark. (2018) alüminyum tanecikler üzerinde CVD metodu ile büyütülen KNT üretim tekniğini kullanmışlardır. Çalışmalarında dikey bir CVD fırını ve tüpü kullanmışlardır (Şekil 2.5.2). Katalizör malzeme olarak ise (Ni (NO3)2·6H2O) kullanılmıştır. Tanecikler arası bir Al4C3 ara faz oluşumu gözlenmiştir.ve bu arafazın KNT alüminyum bağlanmasını güçlendirdiği sonucuna ulaşılmıştır. %1,5 hacimsel KNT/Al karışımı saf alüminyuma kıyasla %80 oranında mukavemet artışı getirmiştir. Mukavemet artış mekanizması yukarıda bahsedilen mekanizmalardan yük transferi mekanizması ile uyumlu olacak şekilde tanımlanmıştır.



Şekil 2.5.2 Alüminyum tanecikler üzerinde KNT büyütülmesi sonrası ekstrüzyon ile kompozit üretimi

Haipeng Li, Jianli Kang ve arkadaşları alüminyum toz malzeme üzerinde büyütülmüş balık sırtı veya tüp yapıda KNT'lerin malzeme özelliklerinde yarattığı iyileşmenin ve alüminyum ile arada oluşan ara yapının özelliklerini incelemiştir. Balık sırtı desene sahip KNT'ler ile alüminyum malzeme arasında 1-4 mm arasında bir ara katman (Al_4C_3)

oluşmakta iken tüp formlu yapıda bu ara katman oluşmadığını gözlemlemişlerdir. Al_4C_3 gevrek bir yapıya sahip olduğu için balıksırtı yapıdaki KNT'ler ile yapılan güçlendirmelerin %25 oranında daha zayıf olacağı sonucuna varmışlardır.

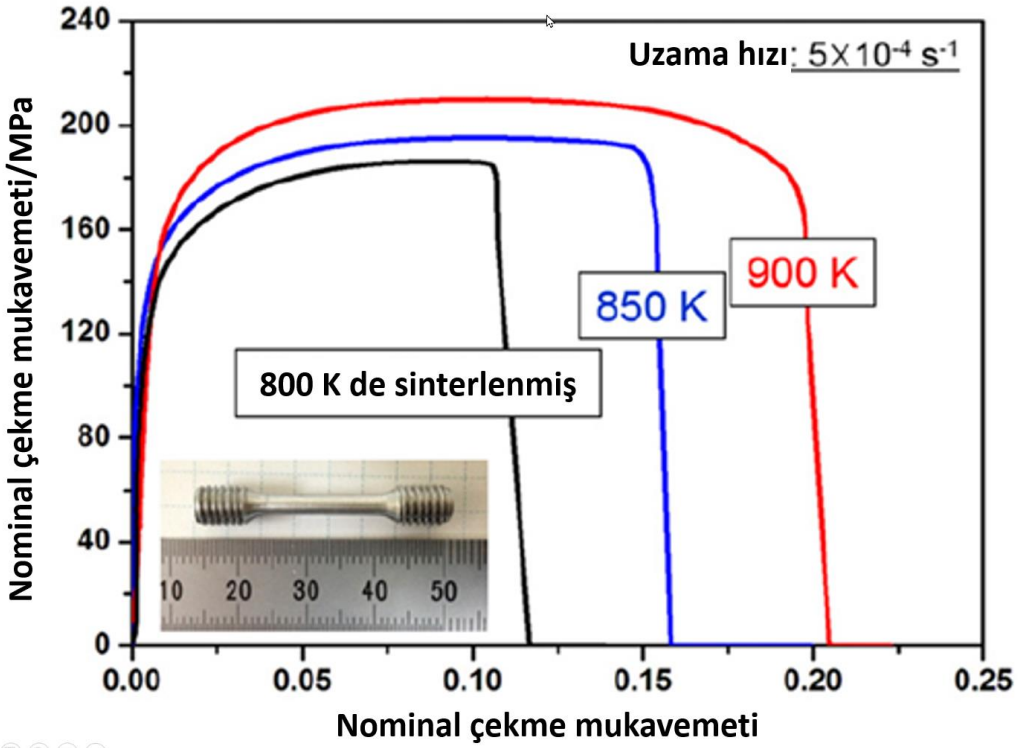
Wang ve arkadaşları Karbon nanotüplerin bu tezin konusu ile de ilgili olan alüminyum köpük malzeme içine entegrasyonu konusunda çalışmalar yapmışlardır. CVD metodu kullanarak Al tanecikler üzerinde katalizör kaplanması sonrası büyüttükleri KNT'leri çelik bilyalarla ezdikten sonra amonyum tuzu ile presleyerek matris yapıyı elde etmişlerdir ve sonrasında bu yapıyı sinterleyerek köpük malzemeyi üretmişlerdir. Saf alüminyum köpük ile kıyaslandığında %25 ile %67 oranında akma dayanımında artış sağlamışlardır. Yaptıkları çalışmada KNT katkısı ağırlıkça %2 seviyesinde denenmiştir.

Kunming Yang , Xudong Yang ve arkadaşları alüminyum tanecikleri üzerinde büyütülen karbon nanotüpler kullanılarak üretilen alüminyum köpük malzemenin birçok özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmaların ilkinde sönümleme karakteristiklerini incelemişlerdir. Enerji soğurma oranı sıcaklığa bağlı olarak 1,77 ile 2,71 kat artmaktadır. Bu artış alüminyum köpüklerin ses ve titreşim yalıtımı için güçlü bir aday olduğunun göstergesidir. Aynı çalışma grubu alüminyum köpük malzemenin akma gerilimi konusunda da çalışmalar yapmış ve 25 C ve 250 C arasında bu malzeme özelliğinin değişimini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada katalizör metal olarak Co kullanmışlardır. Bu çalışmada 2,5 kata kadar artan akma gerilim değerleri gözlemlenmiş ve malzemenin sünek bir yapıdan sünek-gevrek bir yapıya geçtiği görülmüştür. Grubun yaptığı diğer bir çalışmada da köpük malzemelerin mukavemeti, bası gerilmelerine karşı sadece KNT oranının arttırılması ile değil aynı zamanda şekil değiştirme hızının artışı ile de artmaktadır. Saf alüminyum köpük malzemede deformasyon çoklu katmanlar şeklinde ortaya çıkarken KNT kompozit malzemede kayma deformasyonu şeklinde olmaktadır. Bu değişimlerin arkasındaki mekanizmanın köpük malzemenin por duvarlarındaki yapı farklılığı olarak açıklanmıştır.

Xin Meng, Tao Liu ve arkadaşları Al-Cu KNT kompozitlerde mukavemet artışını ve özellikle çökelme sertleşmesinin etkilerini incelemişlerdir. Toz metalürjisi kullanarak ürettikleri numunelerde KNT'leri AL-Cu kompozit in-situ olacak şekilde üretip partikül

yüzeylerine yapıştırmışlardır. Cu element partikelleri sinterleme sırasında Al_2Cu yapısına dönüşmektedir. Bu çalışmalarında KNT'lerin yarattığı ek mukavemet artışı %33,6 seviyesinde olmuştur. Ek olarak T6 adı verilen ısıl işlem adımının uygulanması ile %20,3 seviyesinde ek bir iyileşme daha sağlanacağı paylaşılmıştır. Bu çalışmada Al-Cu kompozit yapıların güçlendirilme mekanizmasında KNT etkisi ve çökertme sertleşmesinin rol aldığı gözlemlenmiştir. Yapılan tüm alüminyum-KNT kompozit malzemelerin karşılaştığı önemli bir olumsuz etki sünekliğin düşük kalmasıdır.

Chen, Kondoh, Imai, Umeda, & Takahashi, (2016) KNT alüminyum kompozitlerde ortaya çıkan süneklik düşüşü problemini arttırılmış sıcaklıklardaki sinterleme metodu ile büyük ölçüde iyileştirmişlerdir. Öncelikle ortaya çıkan süneklik düşüklüğünün nedeni KNT'ler tarafından ortaya çıkan mikro yapılardır. Sıcaklık artışının KNT-Al yapışma noktalarındaki bağlanma mukavemetini arttırdığı görülmüştür. Çalışmanın göze çarpan çıktılarından biri 900 K'de sinterlenen kompozit malzemenin 800 K'de sinterlenen malzemeye kıyasla %82 iyileşirken, akma mukavemeti %18, kopma mukavemeti de %14 oranında artmıştır (Şekil 2.5.3).



Şekil 2.5.3 KNT/Al kompozit malzemenin çekme gerilimi eğrileri

3. MATERYAL ve YÖNTEM

KNT'lerle güçlendirilmiş alüminyum kompozit malzemelerin üretimi için ön şart KNT'lere kolaylıkla ulaşabilmektir. Bu nedenle tez çalışmasının ilk aşamasında düşük maliyetli karbon nanotüp üretimine odaklanılmıştır. Bunun nedeni özellikle tek duvarlı karbon nanotüp fiyatlarının saflık oranına bağlı olmakla birlikte gram başına 70 doların üzerinde bulunması, çok duvarlı karbon nano tüplerin ise ortalama 10 dolar/gram fiyatla satılması bu alanda bilimsel çalışma yapmanın zorluğunu arttırmaktadır. Ayrıca KNT üretim yetkinliğinin kazanılmasının yapılacak çalışmalarda farklı katalizör kullanımı, KNT özelliklerinin değiştirilebilmesi gibi konularda esnekliği arttıracağı için KNT üretimi üzerine odaklanılmıştır.

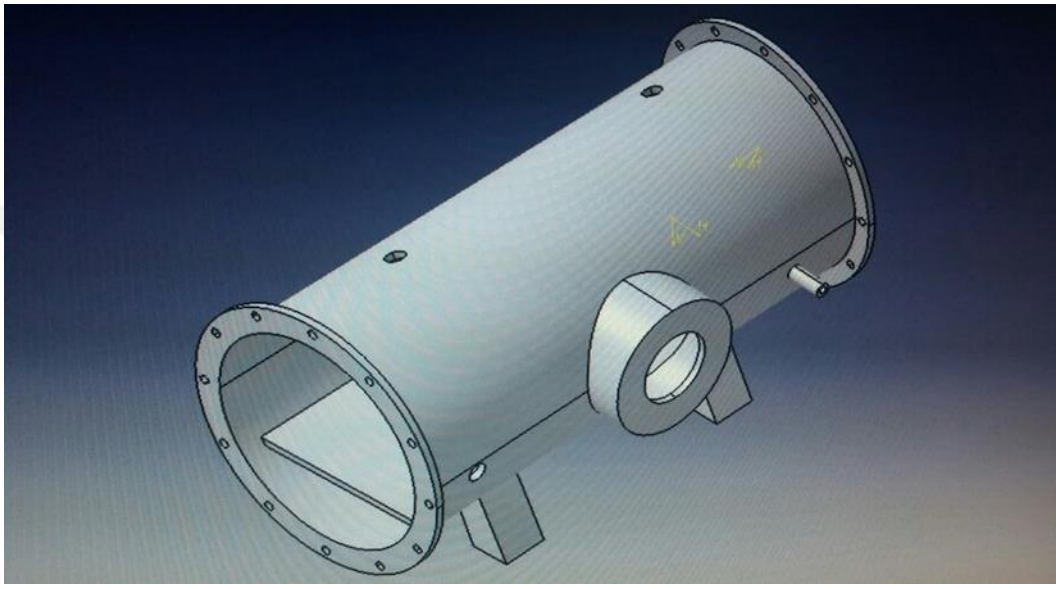
3.1. Karbon Nanotüp Üretimi için Elektrik-Ark Reaktörü Tasarımı

Elektrik Ark metodu maliyet açısından CVD tekniğine kıyasla daha az ilk üretim yatırımı gerektirdiği için bu alanda araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Elektrik ark metodu ile KNT üretiminde ilk gereklilik üretim işleminin gerçekleşeceği bir vakum tankıdır. Tüm karbon nanotüp üretim süreçlerinde 0,05 mbar basıncın altına inilmesi gerekmektedir. Ayrıca karbonun oksijen ile reaksiyona girmemesi için tankın içine vakum sağlandıktan sonra soygaz verilmesi gerekmektedir. Bu şekilde bir tank tasarlarken aşağıdaki gerekliliklerin dikkate alınması gerekmektedir.

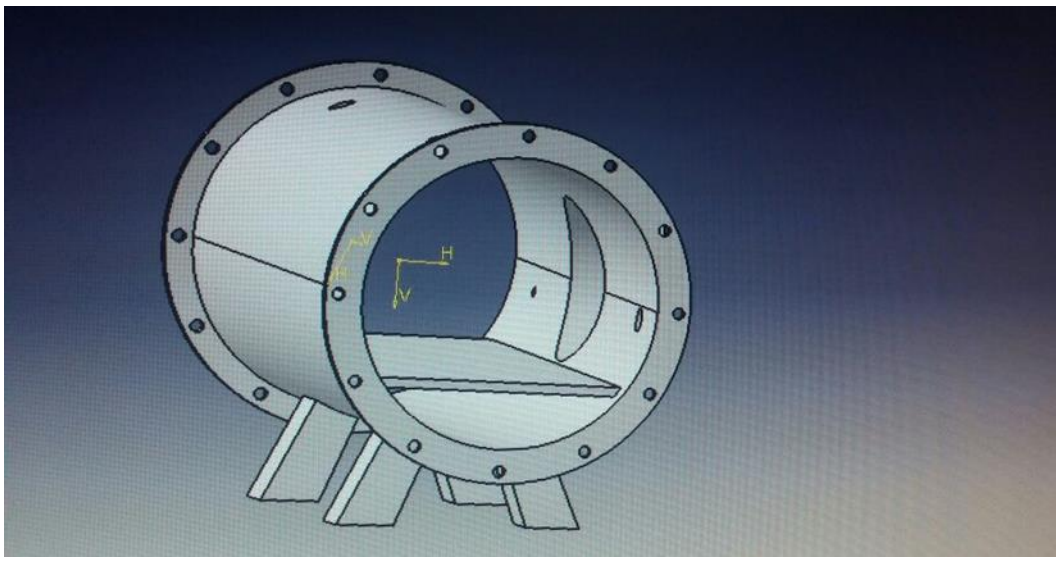
- Deney ekipmanlarının tank içine yerleştirilmesini sağlayacak kadar büyük bir hacme sahip olmalıdır,
- Vakum altında sızdırmazlığı sağlayacak conta ve flanş kapak,
- Tank içinde ihtiyaç duyulacak elektrik akımı için hava sızdırmazlığı sağlanan bir kablo girişi,
- Vakum tankının vakum pompası ve helyum tankı ile bağlantısını sağlayacak standart normlara uygun diş çekilmiş bağlantılar,
- Tankın içinde gerçekleşen prosesi gözlemleyebilmek için cam gözlem penceresi,
- Tank içi vakum değerini ölçebilmek için 1-0 bar arasını ölçebilen manometre,

- Tank içi sıcaklığı ölçebilmek için 0-500 derece arasını ölçebilen termometre,
- Tüm tank malzemeleri paslanmaz çelikten seçilmelidir.

Bu gerekliliklere göre vakum tankı öncelikli olarak CAD programında çizilmiş (Şekil 3.1.1, Şekil 3.1.2, Şekil 3.1.3 ve Şekil 3.1.4) ardından da paslanmaz sac kaynak konusunda uzman bir firmaya ürettirilmiştir.



Şekil 3.1.1 Elektrik ark metodu için vakum tankı CAD çizimi, ortagonal görüntü.

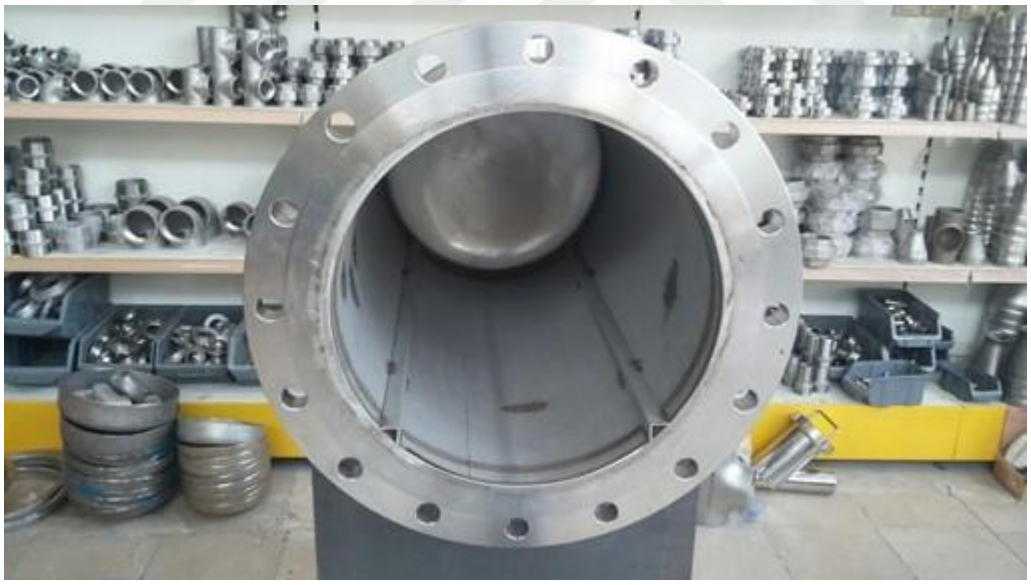


Şekil 3.1.2 Vakum Tankı CAD çizim. Tankın iç yapısı.

CAD tasarımı üretici firma ile görüşüldükten sonra çift taraflı flanş kapak yerine, olası hava kaçaklarını azaltmak için tek flanşlı hale getirilmiştir.



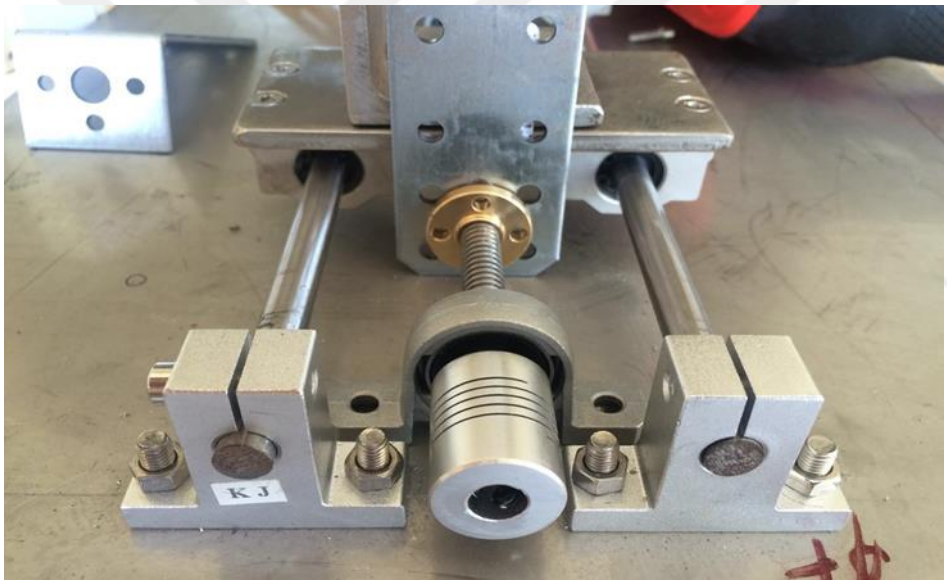
Şekil 3.1.3 Üretimi tamamlanmış vakum tankı yandan görünüş



Şekil 3.1.4 Üretimi tamamlanmış olan vakum tankı iç yapısı ve flanş

Tankın ilk denemesinde kaynak bölgelerinde mikro delikler kaynaklı sızıntılar tespit edilmiş ve tanka tekrar ek işlem yapılmıştır. Ardından tank içine sızdırmaz macun kullanılarak kablo girişinden 5V ve 220V kabloları çekilmiştir. Karbon kaynağı olarak çap 8 mm olacak şekilde grafit çubuklar ürettirilmiştir. Üretilen grafit çubuklar arasında

doğru akım kaynağından gelecek akımla bir elektrik arkı oluşması gerekmektedir. Elektrik arkının oluşabilmesi için bakır çubukların arasındaki boşluğun hassas bir şekilde ayarlanabilmesi çok önemlidir. Bu hassas ayarın yapılabilmesi için step motorlar ile bir konumlama sistemi tasarlanmıştır. Bu sistem vidalı bir milin step motoru ile çevrilmesi suretiyle karbon çubukların birbirine yaklaştırılıp uzaklaştırılması sağlanmıştır. Vidalı milin çevrilmesi için kullanılan step motor için Arduino devresi kullanılarak düğmeler ile ileri geri çevirme amaçlı bir program yazılmış ve kablolaması yapılmıştır. Tüm kontrol ünitesi tankın dışından gözlem penceresinden mesafeyi görerek ayarlayacak şekilde hazırlanmıştır. Hassas ayarlama yapabilmek için adım motoru her bir butona temasta 1/8 tur atacak şekilde programlanmıştır. Karbon çubuk ilerletme mekanizması (Şekil 3.1.5) tank içinde zemine kurulan yatay bir zemin üzerine monte edilmiştir.



Şekil 3.1.5 Karbon çubuk hareket mekanizması

Yapılan ilerletme mekanizmasının ayarlama hassasiyeti çok iyi olmakla beraber yaratılan plazma sırasında oluşan yoğun ışık nedeniyle aradaki boşluk net görülemediği için elde edilen bu yüksek hassasiyet etkin bir şekilde kullanılamamıştır.



Şekil 3.1.6 Elektrik-ark karbon nanotüp üretim sistemi

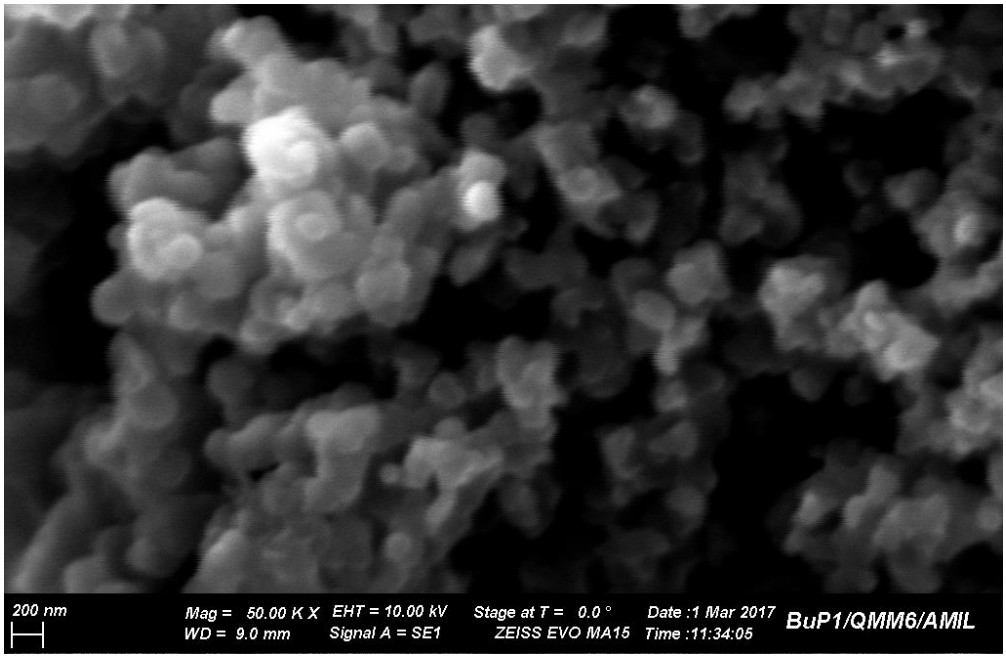
İşlem sırasında karbonun oksijen ile reaksiyona girmesini engellemek için Şekil 3.1.6 da görülebileceği üzere bir helyum tankı da vakum sonrası ortama helyum sağlamak için sisteme bağlanmıştır. Helyum basıncı vakum sonrası 0,3-0,5 Bar aralığında tutulmuştur. Elektrik arkının oluşturulması için farklı doğru akım kaynakları denenmiştir. İlk olarak 500W gücünde bir DC güç kaynağı kullanılmıştır. Elektrik ark metodu ile yapılan bu yöntemde karbon çubuklar üzerinde atlayan elektrik arkı devrede bir kısa devre oluşması anlamına gelmektedir. Bu kısa devre sonucunda kullanılan DC güç kaynağı devresi hasar almış ve arızalanmıştır. Burada kısa süre için bile olsa oluşan elektrik arkının da oldukça zayıf olduğu görülmüş ve daha güçlü bir akım yaratabilecek DC elektik kaynağı araştırması başlamıştır. Yapılan literatür araştırmasında ihtiyaç duyulan voltajın 24V-50V arasında fakat akımın 40A – 100A arasında olması gerektiği bilgisine ulaşılmıştır.

Bu amaçla ikinci olarak 12V, 45A gücünde 3 adet otomobil aküsünün seri olarak bağlanarak ihtiyaç duyulan akımın yaratılması düşünülmüştür. Bu amaçla 3 adet otomobil aküsü seri olarak birbirine bağlanmış ve ortaya 36*45=1620 W gücünde bir DC elektrik kaynağı ortaya çıkmıştır. Bu kaynağın ilk bağlandığı denemede istenen şiddette bir elektrik arkı oluşturulmuştur fakat bu sırada ortaya çıkan kısa devre akülerin patlama riskini ortaya çıkarmıştır. İş güvenliği uyarıları akülerin kesinlikle kısa devre şartlarında çalıştırılmaması gerektiğine işaret ettiği için bu elektrik kaynağı da kullanılamamıştır. Son olarak elektrik ark kaynak makinalarının doğru akımla çalıştığı bilgisine ulaşılmış ve bir elektrik ark kaynağı makinası tedarik edilmiştir. Bu cihaz ayarlanabilir akım gücüne sahip ve 50V luk bir doğru akım verebilmektedir. Bu cihaz minimum akım değerinde karbon çubuklara bağlanıp çalıştırıldığında güvenli bir şekilde doğru akım üretmiş ve karbon çubuklar arasında elektrik arkı oluşmuştur (Şekil 3.1.7). Elektrik arkı belirli bir süre sonrasında tank içinde duman oluşumuna neden olmuştur. Bunun olası nedeninin tank içinde kalan az miktarda oksijen olduğu düşünülmektedir. Karbon çubukların elektrik arkı ile eritilmesi sırasında farklı problemlerin ortaya çıktığı görülmüştür. Örneğin karbon çubukların elektrik akımı bağlantısında kullanılan kıskaçlar yüksek akım değerine dayanamamış ve erimiş dolayısı ile elektrik akımında kesintiler meydana gelmiştir. Bu yöntemde yaşanan zorluklardan biri de karbon çubuklar arasındaki mesafenin sürekli olarak 0,5 – 1 mm arasında tutulması olmuştur. Ayrıca karbon çubukların uçlarının da formunun prosesin başarısında önemli olduğu tespit edilmiştir. Karbon çubukların uçları sivrileştirildiğinde elektrik arkının daha kolay başladığı ve mesafenin 1 cm'ye kadar arttırılmasına rağmen arkın ve oluşan plazmanın sürekliliğini koruduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.1.7 Elektrik-ark metodunda plazma oluşumu

Kısa süreli denemeler sırasında oluşan karbon ürünler SEM cihazında incelenmiş ve uzun iplikler şeklindeki karbon nanotüpler gözlemlenememiştir (Şekil 3.1.8). Bu durumun olası nedenlerinden birisi metot ile ilk yapılan deneme olması ve yeterince materyal biriktirilmeden elektrik arkının durdurulmuş olmasıdır.



Şekil 3.1.8 SEM ile çekilmiş elektrik ark yöntemi ile üretilen numunenin görüntüsü.

Bu yöntemle sıvı altında yeni denemeler planlanırken, tez konusunun karbon nano tüplerin metallerle kompozit malzeme üretiminde kullanılması ve metallerin mukavemet özelliklerinin arttırılması şeklinde tanımlanması ile üretim metodu tekrar gözden geçirilmiştir.

3.2. Karbon Nanotüp Üretimi için CVD Reaktörü Tasarımı

Karbon nanotüplerin metallerle kompozit oluşturacak şekilde üretilebilmesi için en etkin yaklaşımlardan biri in-situ yani oluşum sırasında metal partiküllerine bağlamaktır. Yapılan kaynak taramasına göre CVD (Chemical Vapor Deposition) metodu in-situ üretime imkân tanımaktadır. Ayrıca milimetre üzeri ve belirli doğrultuda yönlenmiş KNT üretimi ancak CVD yöntemi ile yapılabilmektedir. Bu metot ile KNT üretebilmek için çalışmada şu ana kadar kullanılan elektrik ark metodunda değişiklik yapmak gerekmektedir. Kullanılan metodun dezavantajı metal atomlarının üzerine direkt olarak karbon nano tüplerin yapışmasını sağlayamamasıdır. CVD metodunda karbon kaynağının gaz olarak ortama verilmesi gerekmektedir ve bu durum elektrik ark metoduna göre temel farklılığı oluşturmaktadır. Gaz halindeki karbon kaynağı yüksek sıcaklığa maruz kaldığında karbon atomlarının diziliminde farklılık oluşacak ve karbon nanotüp oluşumu başlayacaktır. Ortama gaz fazında hatta VLS (buhar, sıvı, katı) olarak karbonu sağlamak için etil alkol karbon kaynağı olarak seçilmiştir. Etil alkol vakum altında kaynamaya başlayacak ve vakum tankı içindeki bir yüksek sıcaklıklı yüzey üzerinde karbon nanotübe dönüşecektir.

Bu amaçla yeni bir tank tasarımı yapılmıştır (Şekil 3.2.1). Bu tasarımda ilk tankın dezavantajları giderilmeye çalışılmıştır. Öncelikle tankın toplam hacmi düşürülmüştür. Yatay bir tasarımın getirdiği ağır flanş kapağı taşıma zorluğu bu tasarımda ortadan kaldırılmıştır. Bu ağırlığın yüksekliği deney yapma sürecini zorlaştırdığı için elektrik ark kaynağı denemelerinde çalışmayı yavaşlatmıştır. Kapak üzerine takılan ayaklar sayesinde tank kapağın üzerinde oturur şekilde tasarlanmıştır. Ayrıca gözlem camı da ergonomik açıdan uygun olmayan üst taraftan yan yüzeye alınmıştır. Ayrıca gözlem camı tankın zeminine yakın şekilde konumlanmış böylece yüksek sıcaklık nedeniyle gözetleme camının contalarının erime potansiyeli de ortadan kaldırılmıştır. Üretim sırasında ısı

kaynağı olarak kullanmak üzere AC elektrik akımı ile çalışan yüzey sıcaklığı 700 °C ye ulaşabilen bir sıcak yüzey tasarlanmıştır. Bu tasarımda sıcak yüzeyin sıcaklık kontrolü için tanka entegre bir termometre yerine mobil kızılötesi termometre tercih edilmiştir.

Tank ölçüleri:

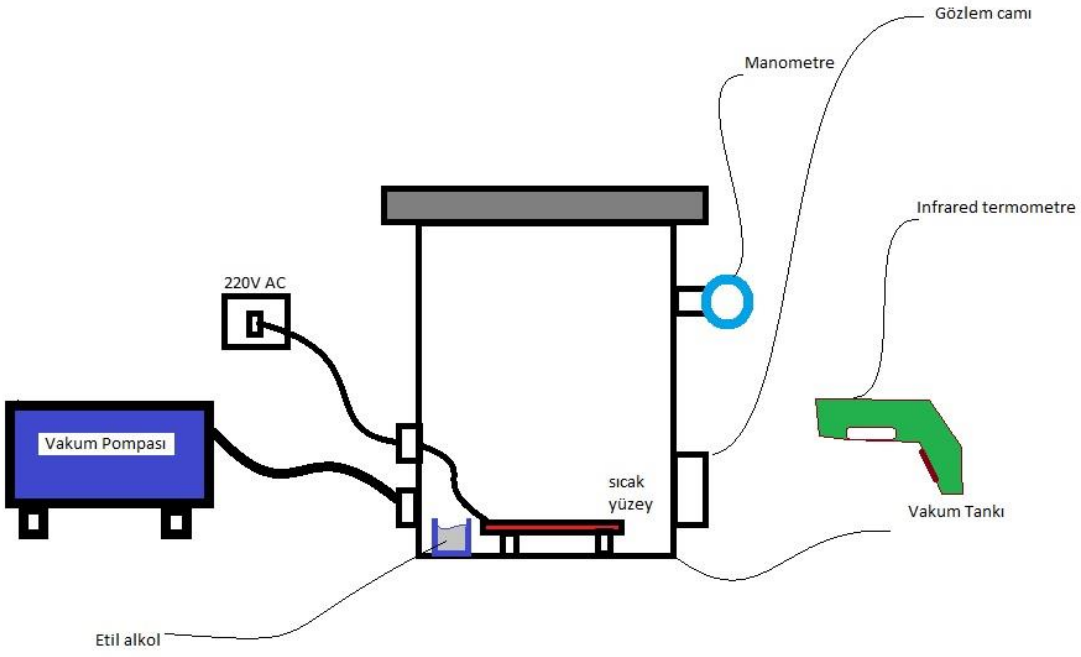
Flanş çapı ; 400mm

Gözlem camı çapı : 60mm

Tank iç çapı : 270mm

Tank ayaklarının boyu : 250mm

Tank iç yüksekliği: 540 mm



Şekil 3.2.1 CVD metodu ile karbon nanotüp üretim tankı taslak çalışması

3.3. Tasarlanan Soğuk Duvarlı CVD Tankının Üretilmesi.

Tasarlanan yeni CVD tankı bir önceki tankın üreticisi tarafından üretilmiştir. Tankın gövdesi ve flanşı 304 kalite paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Taban parçası ve üst kapak birbirine M12 civatalarla sıkılan flanşlarla bağlanmıştır. Flanşlar arasına da sızdırmazlık amaçlı olarak, flanş yüzeyleri ile tam uyumlu conta kullanılmıştır. Bu sızdırmazlık contasının malzemesi ile ilgili birçok deneme gerçekleştirilmiştir. Denenen alternatifler, şeffaf silikon özel üretim conta ve siyah nitril ve sıcaklığa dayanıklı kırmızı silikon contalardır. Siyah nitril ve kırmızı silikon contalar en iyi sızdırmazlığı sağlamıştır.



Şekil 3.3.1 CVD reaktörü üst kapağı



Şekil 3.3.2 Sızdırmazlık contası ve reaktör tabanına manometre bağlantısı

Tankın vakum ve elektrik bağlantılarında kullanılmak üzere flanş üzerinde 3 adet 20 mm çapında üzerine kör tapa takmaya imkân sağlayacak delik açılmıştır. Bu açılan bağlantı

noktalarının ilk ikisi birincisi elektrik kablolarının tank içine gaz sızdırmaz bir şekilde geçişi için düşünülmüş, üçüncüsü ise tank içindeki havanın boşaltılması için vakum bağlantısı için açılmıştır (Şekil 3.3.2 ve Şekil 3.3.3) Tasarımın ilk aşamalarında analog manometre ile kaba vakum kontrolü yapılmıştır.



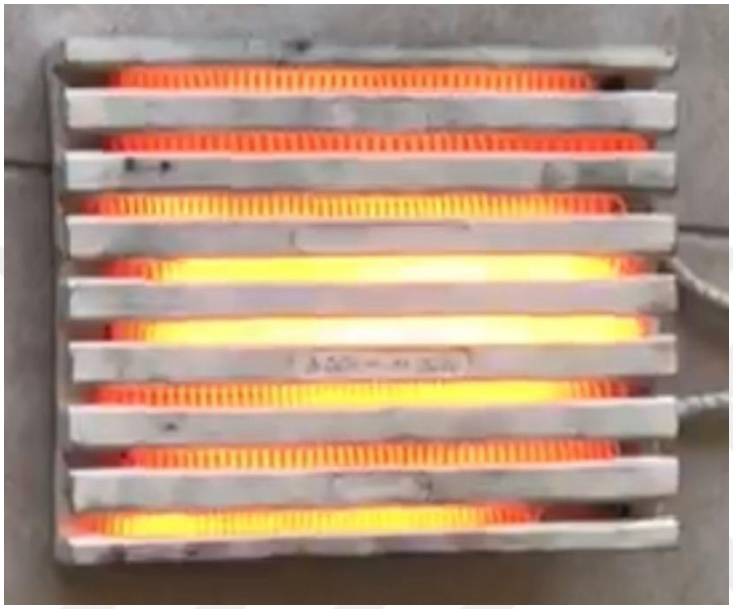
Şekil 3.3.3 CVD metodu ile karbon nanotüp üretim tankı ilk montaj

3.4. Sıcak yüzeyin malzeme seçimi ve tasarlanması

Sıcak yüzey tasarımında farklı ısıtıcılar ve malzemeler alternatifler denenmiştir.

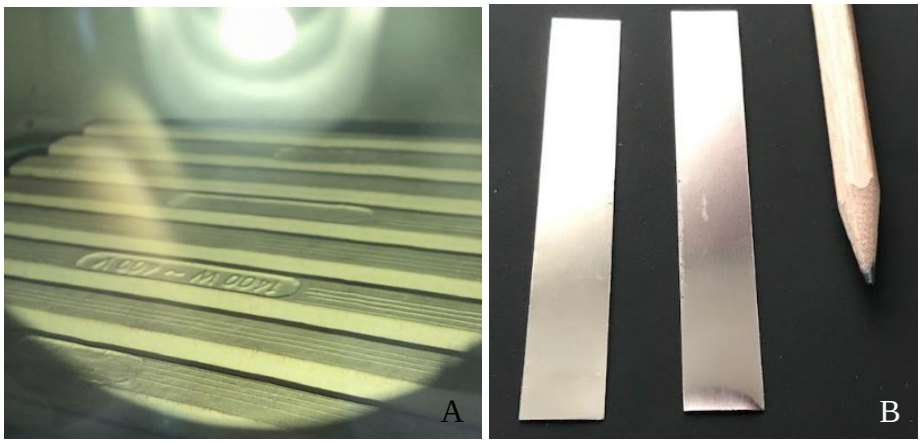
1. Nikel – Krom spiral tel ile ısıtıcı yüzey tasarımı: Bu tasarımda yüksek sıcaklığa dayanıklı seramik malzemenin içine açılan kanallardan geçirilen tel ile yassı bir ısıtıcı

üretilmiştir (Şekil 3.4.1). Bu ısıtıcının yüzey sıcaklığı yapılan denemelerde 400 °C üzerine çıkabilmiştir. Bu sıcaklık KNT üretimi için yeterli seviyede değildir. Isıtıcı direkt olarak 220V AC ile çalışmakta ve gücü 1500W tır ve ısıtıcının boyutları ve gücü nedeniyle dışarı verdiği ısı enerjisi kısa sürede tankın tamamını çok yüksek sıcaklıklara getirmekte ve tankın genel olarak çalışmasını riske atmaktadır.



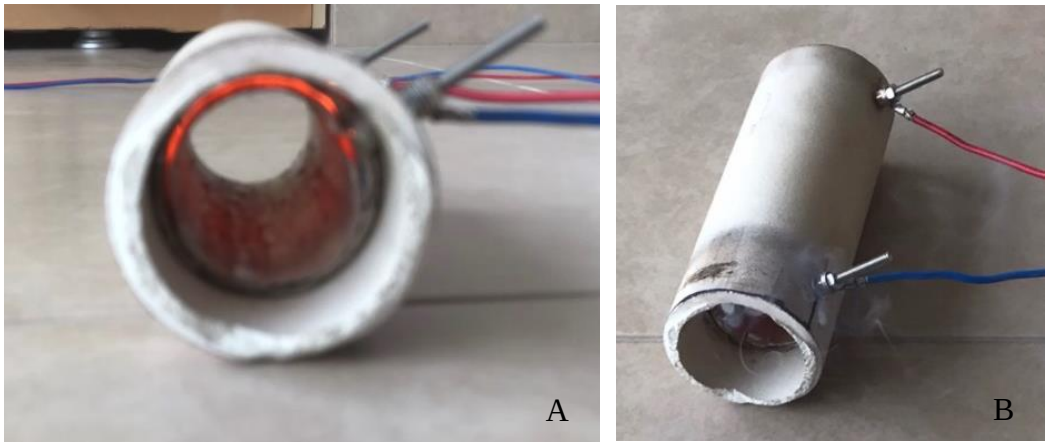
Şekil 3.4.1 Nikel-krom spiral telden üretilen seramik kalıpta ısıtıcı

Ayrıca Şekil 3.4.2'de görüleceği üzere ısı kaynağının yüzeyinde oluşacak karbon nano tüpleri biriktirmek için uygun yassı bir yüzey yoktur. Bu sorun metal bir plakanın spiral teller üzerine konması ile çözülebilir gözükse de hala yaratılan toplam ısı enerjisi azaltılamamış olacaktır. Bu nedenle bu sıcak yüzey alternatifi küçük boyutlardaki tank için uygun olmayacaktır. Nikel-Krom malzemenin yassı bant şeklinde olan alternatifi tedarik edilmiş ve bu malzemenin 50 mm lik bantlar halinde kesilip yan yana konarak bir yüzey oluşturabileceği görülmüştür. Bu alternatif elenmemiş ve kullanmak üzere kenara alınmıştır.



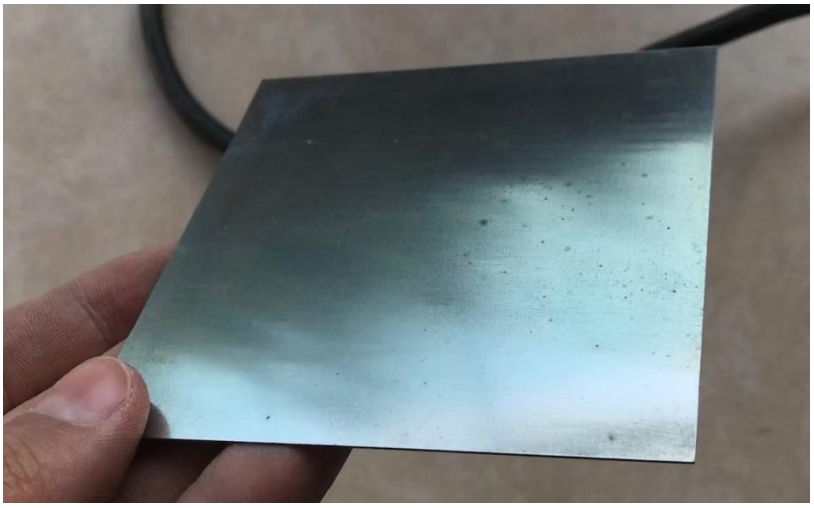
Şekil 3.4.2 **A)** Fırın içinde nikel krom tel tablası **B)** yassı plakardan tasarlanan sıcak yüzeyler

2. Silindirik bir sıcak yüzey tasarımı: Bu tasarımda, silindir formunda bir seramiğin iç yüzeyi nikel krom tellerle kaplanmış ardından da bu yüzeyin üzeri cam elyafından ince elastik plakalarla kaplanmıştır (Şekil 3.4.3). Bu tasarımda silindirik yüzeyin iki ucu akışın sağlanabilmesi için mecburen açık bırakılmıştır ve buradan tank içine ısı yayılımı gerçekleşmesi yine muhtemeldir. Bu tasarımda karşılaşılan diğer sorun silindir içine konan ince elyaf plakaların sıcaklıkla birlikte şekillerinin bozulması ve silindir içindeki yüzeyi karbon nanotüp birikimi için uygun olmaktan uzaklaştırmasıdır. Ayrıca sıcaklık ölçümü almak dolayısıyla prosesi kontrol altında tutmak da zorlaşmaktadır. Silindirik yüzey içerisine konabilecek bir metal veya quartz silindir ile yüzey bozulması problemi çözülebilecek olsa da bu metal plaka yüzey sıcaklığının 600 °C üzerine çıkmasını zorlaştıracaktır. Ayrıca ısıtıcı yüzeyin büyüklüğü nedeniyle yarattığı kısa sürede ısıtma etkisi tankın KNT üretiminde aşırı ısıtılmasına sebep olacak ve tankın contaları için erime riski doğuracaktır. Bu tasarım daha kısa bir boyda ve daha küçük bir çapta denenmesi halinde çalışma ihtimali bulunmaktadır. Böylece hem tank içine yayılan ısı enerjisi azaltılmış olacaktır. Silindirik yüzeyin ortasına yerleştirilebilecek serbest bir şekilde duran bir substrat yüzey üzerinde sıcaklık istenilen seviyelere ulaştırılabilirse sentezleme olacaktır. Bu iyileştirmeler yapıldığında bile sıcak yüzeyin üzerinde de KNT üretimi gerçekleşecek ve silindirik boru içinde yoğun bir KNT- karbon kurumu birikimi yaşanacaktır.



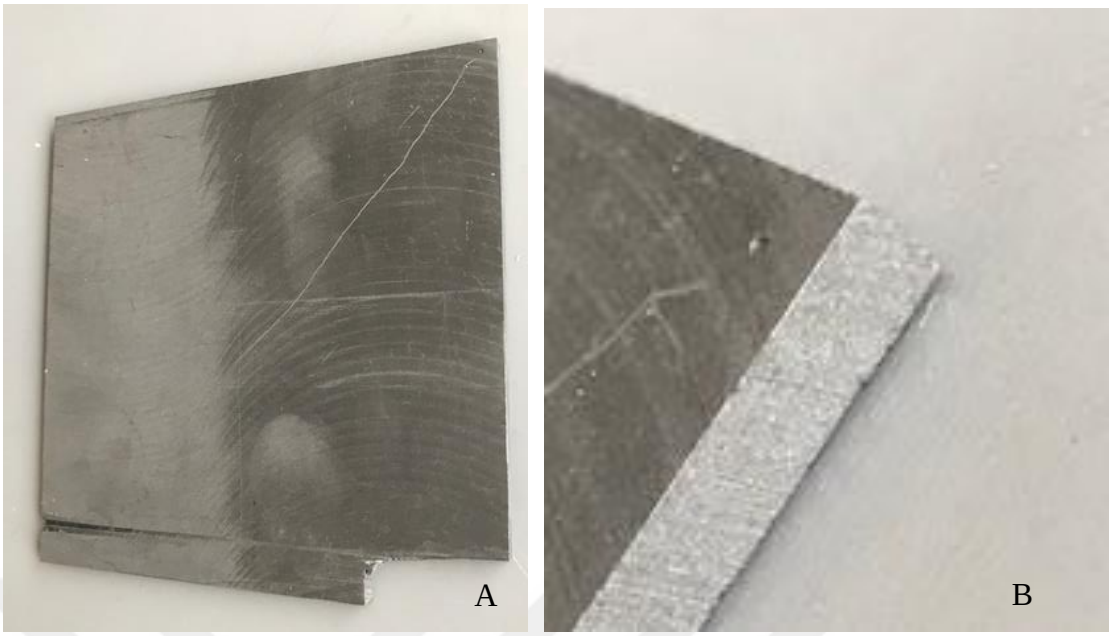
Şekil 3.4.3 **A)** Silindirik sıcak yüzey iç görünüş **B)** Dış görünüş

3. Molibden plaka kullanımı: Yüksek sıcaklığa çıkabilecek formu bozulmayacak, direkt olarak direnç kaynağı olarak ısıtılabilecek bir malzeme arayışına girilmiştir. Bu kapsamda çok yüksek sıcaklıklara dayanabilecek Tungsten ve Molibden malzemelerine odaklanılmıştır. Tungsten malzeme birim fiyatının yüksekliği nedeniyle tercih edilmemiş ve molibdene yönelinilmiştir (Şekil 3.4.4). Molibden malzeme plakalar halinde satılmaktadır. 0,5mm x 100mm x 100mm boyutlarında bir plaka 16$'a tedarik edilmiştir. Molibden ile ilgili yapılan ek araştırmalarda bu malzemenin ısıtıldığında çok hızlı bir şekilde okside olduğu öğrenilmiştir. Bu oksidasyon 800 derecenin üzerinde zehirli gaz salınımını da beraberinde getirmektedir. Oksidasyonu engellemenin en uygun metodu molibden ile vakum altında çalışmaktır fakat etil alkol ile yapılacak denemede ortaya çıkacak su buharı molibden açısından önemli bir risk teşkil edecektir. Molibden malzemesi 1500 °C üzerindeki sıcaklıklar için hidrojen veya çok yoğun inert gaz atmosferlerinde profesyonel uygulamalarda başarı ile kullanılmaktadır. 1000 derecenin altındaki sıcaklıklarda yapılacak deneysel çalışmam için gerektirdiği özel atmosfer ve yarattığı ek maliyet nedeniyle molibden kullanımından vazgeçilmiştir.



Şekil 3.4.4 Yüksek ergime derecesine sahip molibden plaka

4. Grafit plaka kullanımı: En yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerden biri olarak grafit, sıcak yüzey malzemesi olarak önemli bir alternatif teşkil etmektedir. Bu amaçla 3x100x100 mm boyutlarında grafit plaka tedarik edilmiştir. Grafit plaka kullanımında dikkat edilmesi gereken temel nokta yüksek sıcaklıkla birlikte ortamda bulunan oksijenle yanma riskidir. Bu risk nedeniyle vakum altında kullanımı gerekmektedir ve bu durum CVD metodunun şartları ile uyumludur. Grafit plaka kullanımı AC 220V ve yaklaşık 10A yerine düşük voltaj fakat yüksek akım gerektirmektedir. Bu amaçla yapılan çalışmalar güç kaynağı seçiminde anlatılmıştır. Ayrıca deneyler sırasında grafit plakanın direncinin de büyük etkiye sahip olduğunu kanıtlanmıştır. Bu amaçla direncin düşürülmesi için grafit plakanın kalınlığının veya genişliğinin azaltılması veyahut uzunluğunun arttırılması yolları denenmiştir. Kalınlık azaltılması öncelikli olarak tüm yüzeyde denenmiş ardından sadece orta bölgede yerel bir inceltme yapılmıştır.



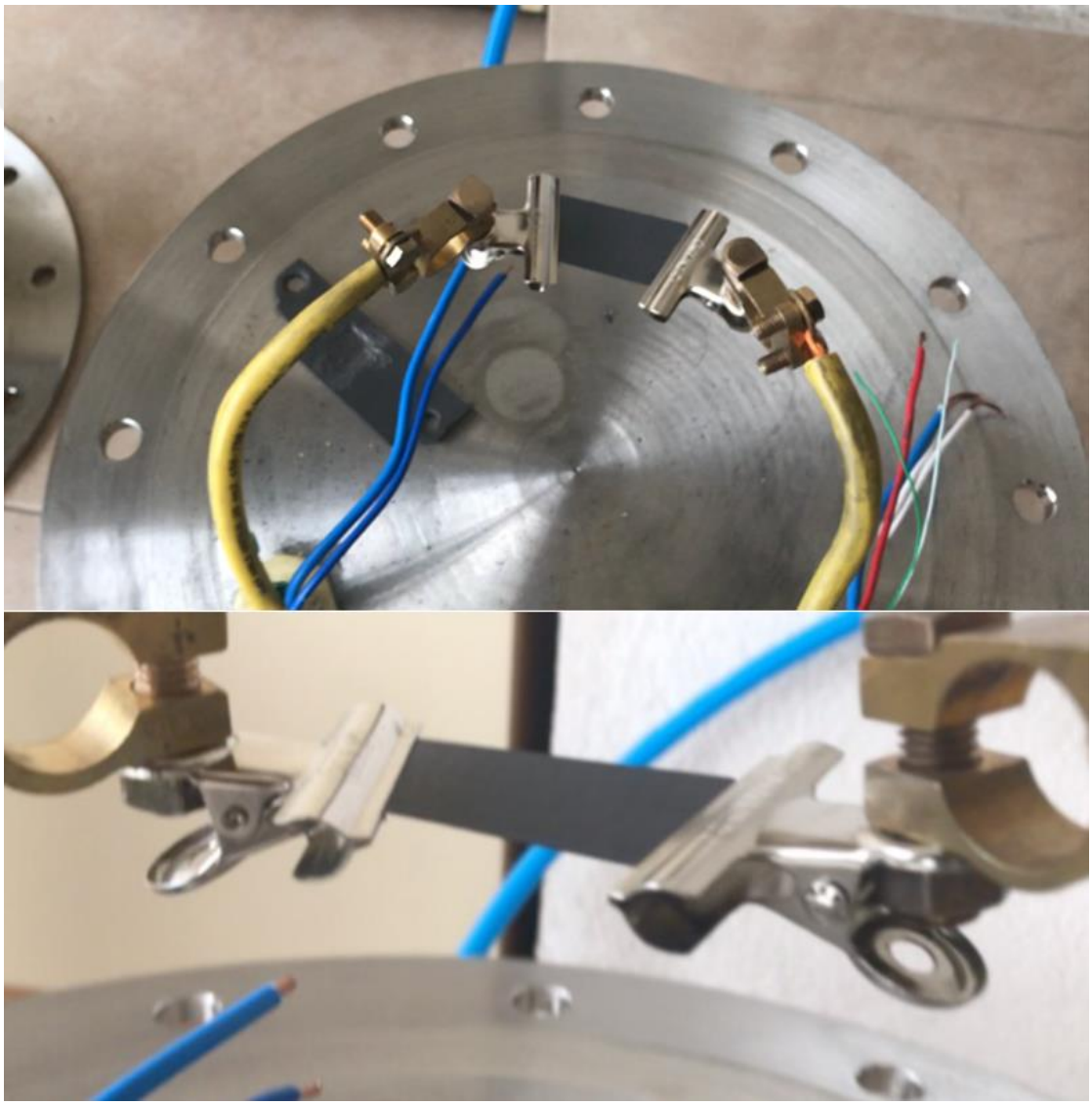
Şekil 3.4.5 **A)** 3x100x100 mm boyutunda grafit plaka **B)** 3mm Kalınlık

Bu denemeler sonucunda kazanılan tecrübe ile aşağıdaki gereklilikler ortaya çıkmıştır:

I. Sıcak yüzey karbon nanotüplerin birikimine imkân sağlayacak şekilde düz bir yüzeye sahip olmalıdır. Bu sayede hem katalizör kaplanması daha kolay olacak hemde sentezleme işlemi sonrası
II. Tank içi sıcaklığı karbon nanotüp üretimi boyunca sızdırmazlık contasını ve gözetleme camına hasar verecek şekilde yüksek sıcaklıklara çıkarmayacak kadar az ışınım ve taşınımla ısı transferine sebep olmalıdır. Dolayısı ile boyutu küçük olmalıdır.
III. Yüksek sıcaklıklarda tank içi atmosferde bulunan elementlerle kimyasal bir tepkimeye girmemelidir.

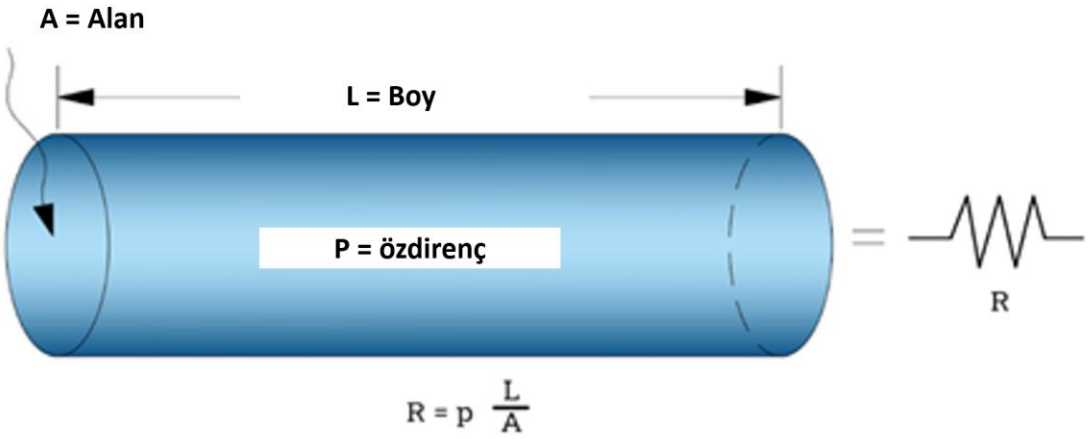
Yapılan ilk denemelerde sıcak yüzey için en uygun malzeme olarak belirlenen grafit malzeme kalınlığından dolayı yeterince direnç gösterememiş ve sıcaklık artışı sınırlı kalmıştır. Bu nedenle kalınlık 0,4 mm'ye kadar azaltılmış ve bu sayede sıcaklık daha sonra bahsedilecek olan AC transformatör güç kaynağı kullanılarak 400 °C üzerine çıkarılabilmiştir. Aynı zamanda kesit alanını da azaltabilmek için en boy oranı da küçültülmüştür.

Tasarlanan çok ince grafit plakanın montajının çok hassas olması gerektiği ilk montaj denemelerinde tespit edilmiştir ve birkaç kez kırılmalar yaşanmıştır. Bu riske karşı ince grafik plaka sabit bir yüzey yerine esnek iki kablonun arasında iki ucundan kıskaçlarla elektrik devresine bağlanmıştır (Şekil 3.4.6). Bu uygulamanın nedeni iki kutubu metal gibi sağlam ve düz yüzeyli bir yüzey üzerinde birleştirmek kısa devre oluşması neddeniyle mümkün olmamaktadır. Tezin ilerleyen aşamalarında bu soruna bir çözüm bulunmuş ve seramik bir taban kullanılmıştır. Bu sayede oldukça stabil bir şekilde çok ince sıcak yüzeylerin kırılmadan monte edilmesi mümkün olmuştur.



Şekil 3.4.6 İnce yassı grafit plakalar için esnek kıskaçlı elektrik bağlantısı

Bu tasarımın en büyük dezavantajı esnek kablolar nedeniyle sıcak yüzeyin stabil bir şekilde yatay durmamasıdır. Yatay tutabilmek için esnek kabloları eğip kalıcı bir pozisyon verme gerekliliği doğmaktadır. Yatay tutabilmek sıcak yüzeyin üzerine yerleştirilecek katalizör partikellerin stabil durabilmesi açısından önemlidir. Bir diğer önemli nokta da ince grafit plakaya elektrik akımının olabildiğince geniş bir yüzey üzerinden transfer edilmesidir. Elektrik akımı kontağın en dar olduğu noktada yüksek bir dirençle karşılaşmaktadır ve o noktada yoğun bir ısı enerjisi ortaya çıkmakta fakat sıcak yüzeyin genelinde homojen bir sıcaklık dağılımı olmamaktadır. Bu dezavantajı çözmek için kıskaçların bakırdan pabuçlarla grafite temas etmesi olası bir iyileştirme olarak tespit edilmiştir. Sıcak yüzeyin alanı kıskaçların temas noktalarına göre ayarlanabilmektedir. Bu durum sıcak yüzeyin direncini değiştirdiği için sıcaklığını da etkilemektedir. Sıcak yüzey tasarımında yüksek sıcaklıklara erişmekte zorlanmaların sebeplerini anlamak için elektrik direnç / akım / voltaj ile ilgili temel fiziksel bağıntılar tekrar gözden geçirilmiştir (Şekil 3.4.7). Sıcaklık artışının yapılamamasının ana temelinin istenilen miktarda akımın grafit plakadan geçirilememesidir. Bu durum aşağıdaki formüllerle açıklanabilir (3.1), (3.2), (3.3), (3.4).



Şekil 3.4.7 Bir metal borunun direnç formülü ve formülün bileşenleri

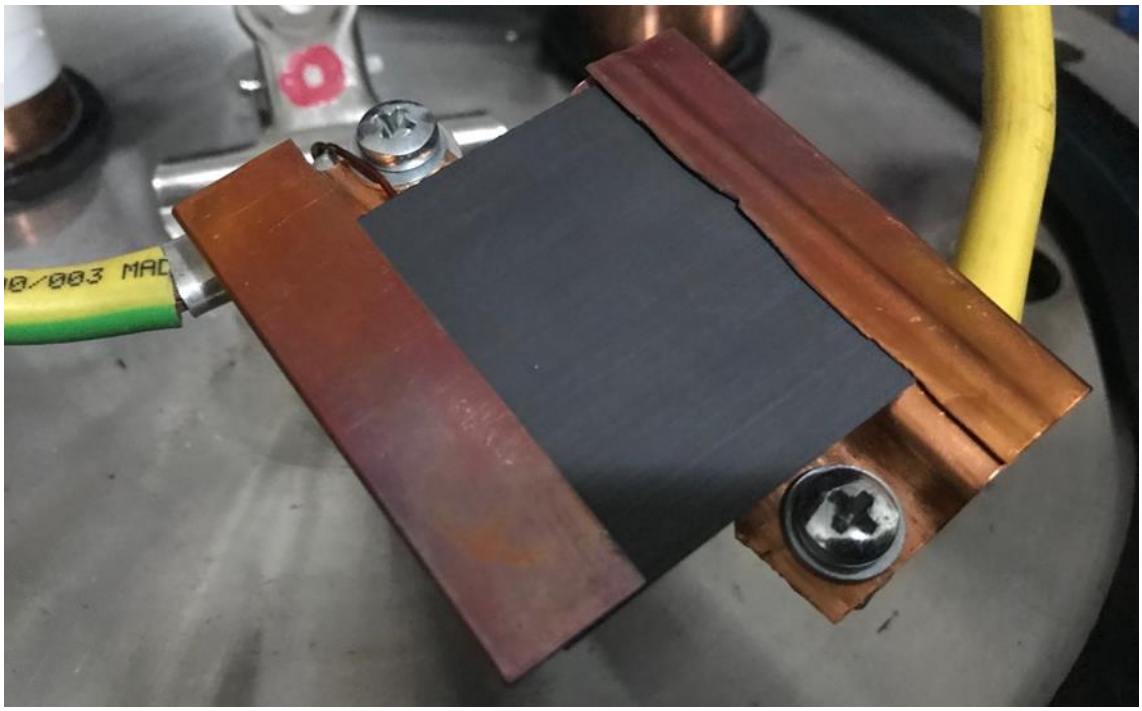
$$P = I^2R \tag{3.1}$$

$$E = Pt \tag{3.2}$$

$$E = m.c_p.\Delta T \tag{3.3}$$

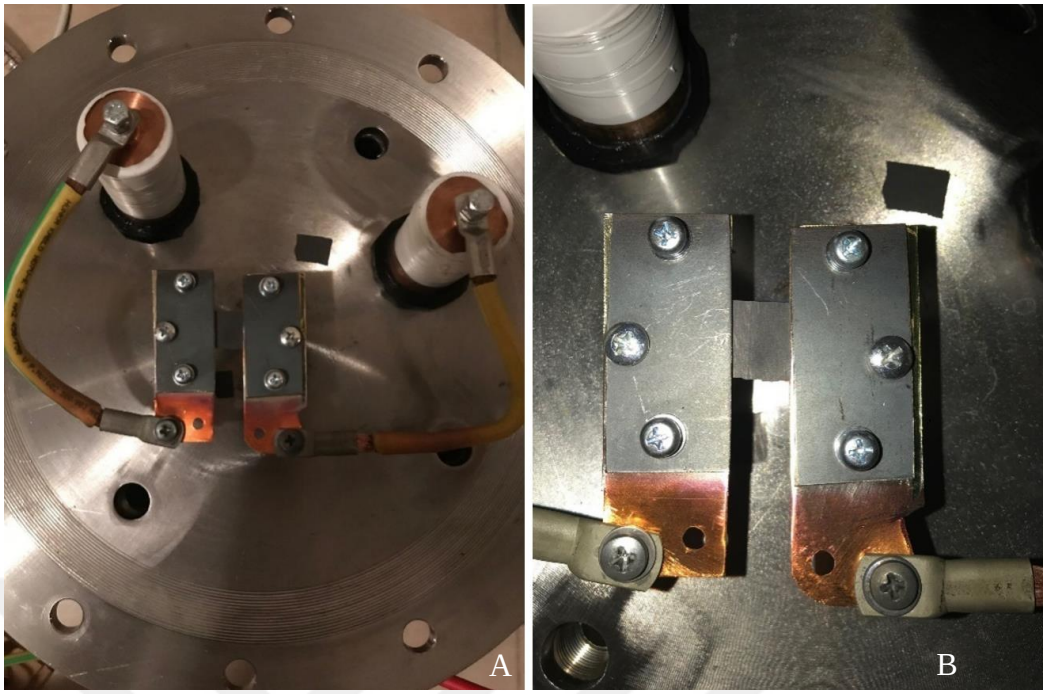
$$Pt = mc_p\Delta T \tag{3.4}$$

Yüzey sıcaklığını arttırmak için yüzeyden geçen akımı arttırmak, ilgili yüzeyin kesitini küçültmek veya boyunu uzatmak izlenmesi gereken yoldur. Bu amaçla çok ince ve küçük kesit alanlı grafit plakalar denenmiştir. Bu plakalarda bakır kutuplarla kontakt alanının düzensiz bir yapıya sahip olması nedeniyle ısınma kontrolsüz olarak, kontakt bölgelerinde çok yüksek olmuştur. Bunu engellemek için daha homojen temas yüzeylerine sahip kutup tasarımları yapılmıştır. İlk tasarımda bakır plakaların arasında sıkıştırarak grafit plakaların tutulması düşünülmüştür (Şekil 3.4.8).



Şekil 3.4.8 Yassı bakır plakalardan üretilmiş grafit plaka tutucuları

Bu tasarımda yassı bakır plakalar formunu kaybetmiş ve ince grafit plakanın çatlamasına sebep olmuşlardır. Bu tasarımdan grafite temas eden iletken uçların, zemine veya benzer bir yüzeye sabitlenmemesi durumunda grafit plakalara tüm gerilimin geldiği ve kırılmaların yaşandığı öğrenilmiştir. Grafit plakanın kalınlığını arttırmanın ise elektriksel direnç düşüşüne sebep olduğu ve uygun bir çözüm olmayacağı görüllmüştür. Grafit plakayı daha sıkı bir şekilde tutabilecek demir plakalarla desteklenen daha stabil bir tasarım geliştirilmiştir. Aynı zamanda grafit plakanın genişliği de azaltılmıştır (Şekil 3.4.9).



Şekil 3.4.9 **A)** İnce grafit plakaların temas yüzeyini arttırmak için tasarlanan kutuplar **B)** İnce grafit plakanın görüntüsü

Bu yüzeyler iç yüzeyde bakır, dış yüzeyde stabilliği sağlamak için çelikten üretilmiştir. Yeni üretilen bu pabuçlar kutuplara bakır kablo ile bağlandığında ağırlıkları nedeniyle stabil bir pozisyonda duramamışlardır ve karbon plakaların sabitlenmesi sırasında karbon plakaların kırılmasına sebep olmuştur.

Son olarak tüm tutucular iptal edilip daha kalın grafit plakalar tercih edilerek direkt olarak bakır kabloların ucundaki kutuplara bağlanmışlardır (Şekil 3.4.10). Bu sayede grafit plakaların kırılması problemi ve kontakt direnci problemi çözülmüştür.



Şekil 3.4.10 Grafit plakanın direkt olarak Bakır kutuplardan gelen kablolara bağlantısı

Sıcaklığın arttırılamaması problemi ile ilgili Researchgate üzerinde bir soru açılmış ve gelen fikirler değerlendirilmiştir. Burada ölçme cihazının emmisivity değerinin yanlış ayarlanmış olabileceği gibi cevaplar gelmiş fakat çözüme götürecek net bir cevap gelmemiştir. Bu nedenle 0,5 mm altındaki karbon plakaların kullanımı mevcut sistemde mümkün gözükmemektedir. Kırılma riskini azaltıp yinede ince bir kesit elde edebilmek amacıyla 2 mm kalınlığındaki karbon plakanın orta bölgesi inceltilerek denemeler yapılmıştır. Tüm bu yapılan denemelerde 500C°nin üzerine çıkılamamıştır. Sıcaklığı daha fazla arttırabilmek için daha fazla akımın plaka üzerinden geçirilmesi gerekmektedir. Kesitin küçülmesi, elektriğin su ile benzetilmesi durumunda boru çapını daraltmakta ve akışın miktarını azaltmaktadır. Debiyi arttırmanın yolu basıncı arttırmaktır. Bu amaçla güç kaynağının daha yüksek güce sahip bir versiyonla değiştirilmesi düşünülmüştür, ancak burada asıl değişikliğin akıma sebep olan voltaj farkının arttırılmasının denenmesi fikrine istinaden transformatörün sekonder sarımı tekrar daha sıkı ve daha fazla olacak şekilde sarılmıştır. Bu sarım sonrasında uçlar arası 1,55 Volt olan gerilim, sonrasında 2,55 Volt'a yükselmiştir. Bu şartlar altında yapılan ilk

denemede 2 mm kalınlığındaki grafit plaka akkor hale gelmiş ve 550 derece olan termometrenin maksimum ölçüm sıcaklığının üzerine çıkmıştır (Şekil 3.4.11).



Şekil 3.4.11 Vakum altında ısıtılan grafit plaka

Cisimlerin ısındıklarında yaydıkları ışınımın renginden hareketle sıcaklık tahmini yapmak mümkündür. Bu fiziksel olaya termal ışıma denmektedir. Grafit plakanın yüzey renginden hareketle, sıcaklık tespiti için hazırlanmış renk skalalarına bakarak tespit edilebilen sıcaklık değeri 750C° ile 1000C° arasındadır (Şekil 3.4.12). Sıcaklığın özellikle çok yüksek olduğu bölge bilinçli olarak kalınlığın azaltılıp yüksek sıcaklığa ulaşılmak istenen bölgedir. İlerlenen aşamalarda sıcaklık ölçümü için 1200C°'ye dayanıklı termokupl tedarik edilmiştir.

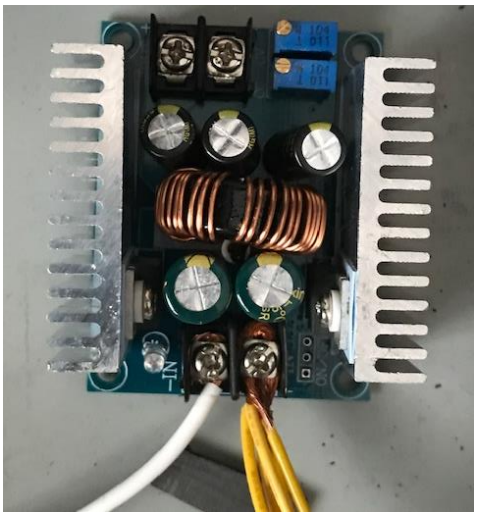
renk	Yaklaşık sıcaklık		
	°F	°C	K
Koyu kırmızı	930	500	770
Kan kırmızı	1075	580	855
Koyu kiraz	1175	635	910
Koyu kiraz	1275	0690	0965
kiraz	1375	0745	1020
Parlak kiraz	1450	0790	1060
Somon	1550	0845	1115
Koyu turuncu	1630	0890	1160
Turuncu	1725	0940	1215
Sarı	1830	1000	1270
Sarıaçık sarı	1975	1080	1355
Beyaz	2200	1205	1480

Şekil 3.4.12 Sıcak yüzeyin renginden hareketle sıcaklığını belirlemek için skala

3.5. Güç Kaynağı Seçimi

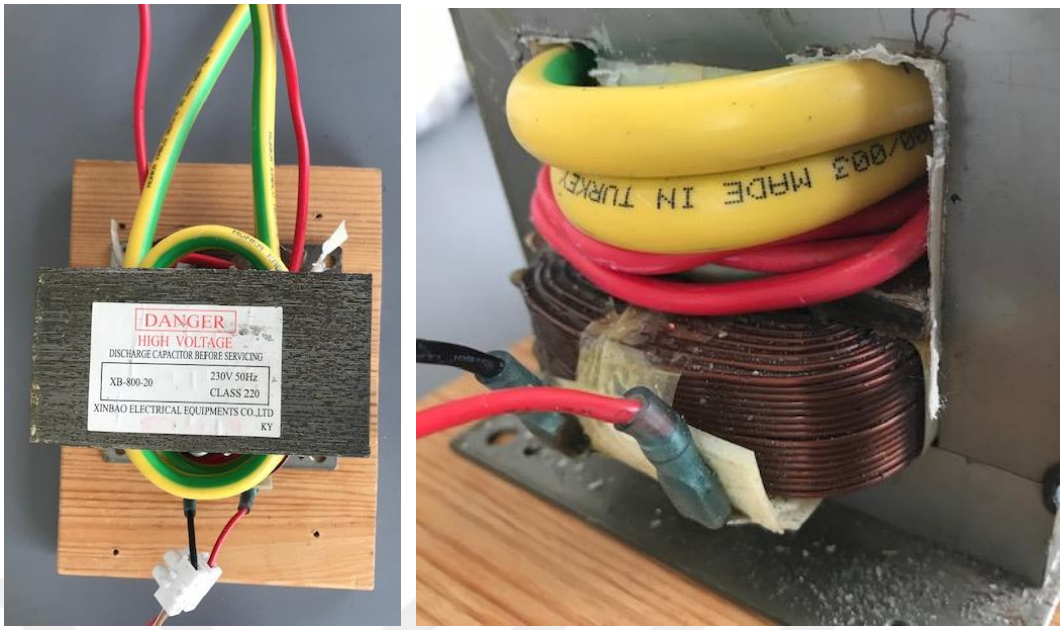
Sıcak yüzeyin tasarımı, bu yüzeyi ısıtmakta kullanılacak güç kaynağının seçimi açısından da önem taşımaktadır. Kullanılacak sıcak yüzey alternatiflerinin bir kısmı direkt olarak şebeke gerilimi ile çalışabilirken bazıları özel güç kaynağı gerektirmektedir. İncelenen benzer CVD sistemlerinde doğru akım kaynağı kullanıldığı görülmüştür ve güç kaynağı seçiminde de bu alternatifler dikkate alınmıştır.

1. DC güç kaynağı ile nikel krom tel denemesi: DC güç kaynağı olarak 170W'lık bir SMPS (Switching mode power supply) alınmış ve bu güç kaynağı ile tek bir 0,2 mm kalınlığında nikel krom tele farklı uzunluklardaki kesitlerine doğru akım uygulanmıştır. Telin akkor haline geldiği görülmüş olsa da telin kalınlığı dikkate alındığında yassı bir yüzeyi ısıtamayacak güçte olduğu görülmüştür. Bu noktada daha güçlü bir doğru akım kaynağı seçimi bir alternatif olmakla birlikte bu noktada maliyetin çok hızlı yükselmesi nedeniyle şu anda bu alternatif beklemeye alınmıştır.
2. DC güç kaynağı + boost converter (Şekil 3.5.1) kullanılarak güç sabit kalacak şekilde voltajın arttırılması: Bu kombinasyon ile voltaj 40V'a kadar çıkarılmıştır fakat akım değeri düştüğü için nikel krom teli ısıtma açısından bir fark gözlemlenememiştir. Bu denemeler sırasında tel boyunun belirli uzunluğun altına düştüğü durumlarda SMPS bu durumu kısa devre olarak algılamış ve koruma moduna geçmiştir. Bu etki de düşük güçlü (<500W) kullanımını zorlaştırmaktadır.

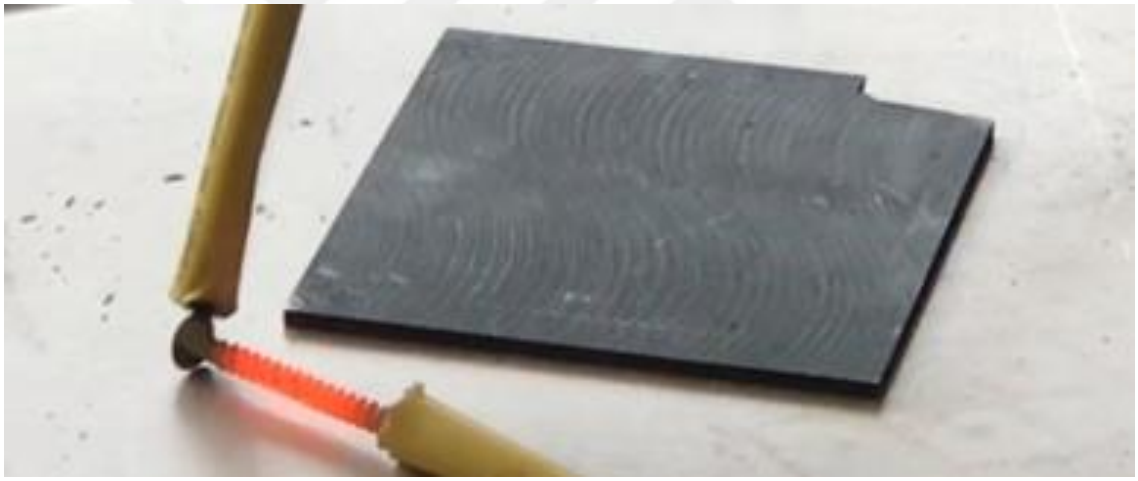


Şekil 3.5.1 Voltajın yükseltilmesi için kullanılan boost converter devresi

3. Şebeke akımının direkt olarak kullanılması: Nikel krom spiral tellerden oluşan ısıtıcı yüzeye elektrik akımını direkt 220 AC olacak şekilde uygulanabilmektedir. Bunun sebebi tel uzunluğunun yeterince uzun olması sayesinde direncin artması ve çekilen akımın düşmesidir. Bu sayede şebekeye bağlı olan sigorta atmadan tel ısıtılabilmektedir. Tel çapının da artması direnci düşürmektedir. Düşük çaplı tel kullanılması durumunda kısa sürede telde kopma meydana gelecektir.
4. Şebeke akımının transformatör yardımıyla düşük voltaj – yüksek akıma çevrilmesi: Bu yönteme olan ihtiyaç dirençle ısıtmada gereken yüksek akım gerekliliğinden doğmuştur. Yüksek akımı elde etmenin en basit yöntemi primer sargısı ile sekonder sargısı arasında >20 seviyesinde fark olan bir transformatör kullanmaktır. Bu amaçla mikrodalga fırınların içinde kullanılan transformatörlerden faydalanılmıştır (Şekil 3.5.2.) 800W gücünde bir transformatörün sekonder sargıları sökülmüş ve yerine iki farklı sarım yapılmıştır. Ana sarım 25'lik kablo ile 1 tur olacak şekilde, ikinci sarım ise 6'lik kablo ile 3 sarım olacak şekildedir. Bu sarımlar sonrasında sekonder sargı çıkışında 220 V 1,3 V'a düşürülmüştür. Akım değeri transformatör üzerindeki güç tanımına göre 800W olarak gözükmekte fakat sarımların yenilenmesi sonrası 350W çivarında güç verebilmiştir. Fakat yüksek akımın metalleri ısıtma gücünü denemek amaçlı bir adet vida sekonder sarımın uçları arasında ısıtılmıştır ve yaklaşık 10 sn gibi bir sürede akkor hale getirilmiştir (Şekil 3.5.3). Benzer şekilde 3 mm kalınlığındaki grafit levhaya bakır kablolar arasında 50 mm olacak şekilde elektrik akımı uygulanmış ve grafitin yüzey sıcaklığı 30 sn içinde 100 °C ye ulaşılmıştır.



Şekil 3.5.2 Yüksek akım verebilen sekonder sargısı düşük transformatör

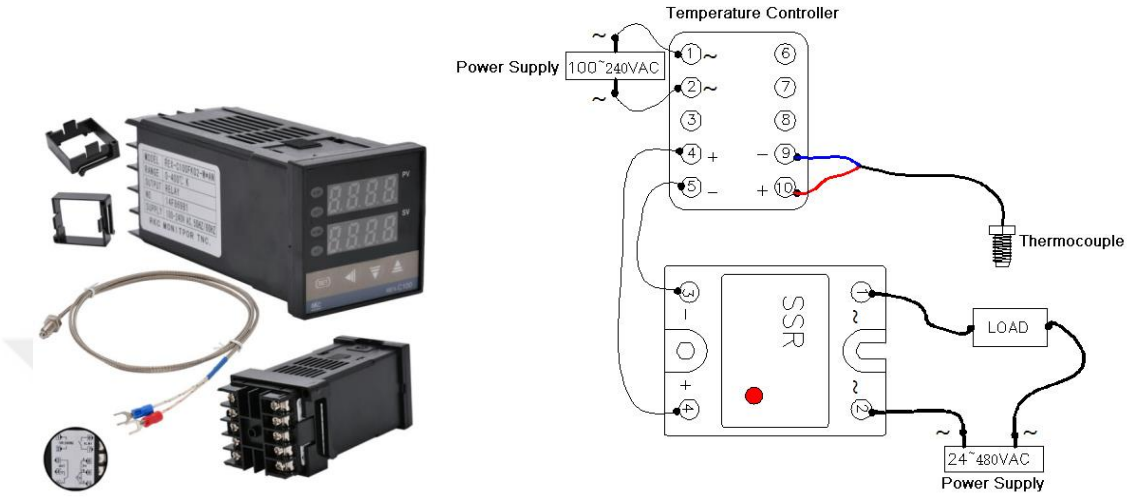


Şekil 3.5.3 Yüksek akım transformatörünün vidayı akkor hale getirişi

3.6. Sıcaklık kontrol sisteminin tasarlanması

Tank içine yerleştirilecek sıcak yüzeyin sıcaklığının belirlenen aralıklarda tutulabilmesi yapılacak deneyler açısından bir gerekliliktir. Sadece hedef olarak belirlenen bir sıcaklığa ulaşan bir sıcak yüzey, yüzey sıcaklığının karbon nanotüp oluşum miktarına etkisinin anlaşılması açısından yetersizdir. Bu sebeple sıcaklığın öngörülen sınırların dışına çıktığında sıcak yüzeye gelen elektrik akımını durduracak ya da başlatacak bir sistem düşünülmüştür. Kontrol sisteminin en azından bir sıcaklık sensörü, elektrik akımını kesip

başlatacağı bir röle ve sıcaklık değerlerinin girileceği bir kontrol ünitesi olmalıdır. Pazarda sıcaklık kontrol sistemi olarak araştırıldığında PID dijital sıcaklık yöneticisi olarak REX-100 set, bulunmuştur (Şekil 3.6.1).



Şekil 3.6.1 PID sıcaklı kontrol cihazı (REX-100)

Bu kontrol sisteminin PID olmasının anlamı hedef sıcaklığa en kısa sürede ulaştıktan sonra sıcaklık değişikliğini minimumda tutacak şekilde transformatöre elektrik akışını kesip açmasıdır. Sıcaklık ölçümü için K tipi 1250 °C'ye çıkabilecek türde bir sıcaklık sensoru sipariş edilmiştir. Fakat daha sonra kontrol ünitesinin özellikleri incelenirken sensor ölçme aralığı 1250°C'ye kadar olsa da kontrol ünitesinin maksimum 400 dereceyi ölçebildiği öğrenilmiştir. Bu durumda sensor sıcak yüzeyden belli bir miktar uzağa monte edilecek ve gerçek yüzey sıcaklığı yerine kontrol sıcaklığı olarak daha düşük bir sıcaklık aralığı kullanılacaktır. Bu durum mesafe sabit tutulduğu sürece deneyler arasındaki karşılaştırılabilirliği etkilemeyecektir. Yüzey ve sensor arasındaki sıcaklık farkının bir kere belirlenmesi sayesinde gerçek yüzey sıcaklığı da bir korrektör değeri kullanılarak hesaplanabilir. PID kontroller tank dışında kurulmuş ve bir flamanlı ampul yardımıyla denenmiştir. Tank kutup elektrik bağlantılarında kullanılan kabloların iletkenliğini arttırmak adına pabuçlar yenilenmiş ve temas yüzeyleri iletkenliği arttırmak için eğelenmiştir. Bu noktada bakır iletkeni kullanımının yarattığı bazı yan etkiler tespit edilmiştir. Özellikle bakırın yüksek sıcaklıkta çok hızlı oksitlenmesi tasarımdaki zayıflıklardan biridir.

3.7. Vakum Kayıplarının İyileştirilmesi

Vakum tankının basınç tasarımın ilk aşamalarında analog göstergeler vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu göstergeler ile kaba bir kaçak kaybı olup olmadığı kontrolü yapılabilmiş ve vakuma ulaşma süresi takip edilebilmiştir fakat ulaşılan vakum değeri net olarak gözlemlenememiştir. Ayrıca mikro sızıntıların varlığı da bilinmekle birlikte basınç artışına yarattıkları katkı ölçülememiştir. Karbon nanotüp üretimi gibi hassas bir sürecin bu tür analog göstergeler ile yapılmasının mümkün olmadığı görülmüş ve daha hassas dijital vakum ölçüm araçlarına yönelinmiştir. Manometrelerde özellikle hassas ve tekrarlanabilir ölçümlere ihtiyaç duyulduğunda pirani cihazlar tercih edilmektedir. Bu vakum ölçüm cihazları ısıl iletkenlik metoduna göre çalışmaktadır. Vakum seviyesinin düşmesi ile birlikte ısıtılan tungsten veya platinyum telden ortama yapılan ısı transferi düşmektedir. Isı transferinin vakum seviyesiyle değişmesi sonucu telin sıcaklığı değişmekte dolayısıyla da basınç değişimi dolaylı olarak sensör telinin direnci, telden geçen akım gibi fiziksel büyüklükler sayesinde ölçülebilir hale gelmekedir. Bu teknolojinin yanında vakum altında bir membranın form değiştirmesi ve oluşan yüzey geriliminin bir strain gauge yardımıyla basınç farkına dönüştürülmesi veya pirani ölçme cihazlarına benzer fakat bir termokupl vasıtasıyla basınç değişiminin ölçüldüğü cihazlarda değerlendirilmiştir. Ayrıca bağlantı noktalarındaki diş formu ve çapı da değerlendirilmiştir. Tez çalışmasının ilerleyen aşamalarında KF (Klein Flanche -küçük flanş) bağlantılı vakum sensörü de tedarik edilmiştir. Burada cihaz seçiminde vakum pompasının sağlayabildiği minimum vakum seviyesi dikkate alınıp fayda maliyet açısından mevcut pompa ile ulaşılamayacak vakum seviyelerini ölçemeyecek bir manometre almaktan kaçınılmıştır ve alternatifler Çizelge 1’de toplanmıştır.

Çizelge 1 Barometre seçim kriterleri

				
Minimum mutlak basınç seviyesi	0 Kpa - 6000 Kpa	2-100Pa	0-100 Kpa	1.3 x10-2Pa to 133 kPa
Çözünürlük	1 Kpa	0,01 (<10pa), 0,0001 (<10mbar), 0,0001 (<10mmhg), 1 (<30000 Mikron)	0,1 bar	10-4to 10-3Torr; 0.1 mTorr resolution
Bağlantı tipi	¼ inç	¼ inç	M20, 1,5	¼ inç
Teknoloji	membran	pirani	membran	pirani
Fiyat	89$	105$	28$	830$

Bu çizelgeye göre 2 mikronluk minimum vakum seviyesini gösterebilecek düzeyde olan Value marka dijital gösterge tercih edilmiştir. Bu gösterge sayesinde pompanın vaat edilen 2 mikron seviyesine tam olarak inip inemediği, basınç kayıp hızı, etanol buharının yaratacağı basınç artışının hızı kolaylıkla ölçülebilecektir.

Vakum tankının içine giren elektrik kabloları tasarımın başından beri bir reçine kullanılarak bağlantı noktalarından geçirilmiştir. Fakat bu yöntemin daha sonra önemli bir zayıflığı görülmüştür. Karbon nanotüp üretimi minimumda orta veya yüksek vakum seviyesine ihtiyaç duymaktadır (Şekil 3.7.1).

Sınıflandırma	Vakum seviyesi [a], [b], [c], [d]	
	Pa	Torr
Düşük (kaba) vakum	133.3 to 1.33 x 10^{-1}	1 to 1 x 10^{-3}
Orta vakum	<1.33 x 10^{-1} to 1.33 x 10^{-3}	< 1 x 10^{-3} to 10^{-5}
Yüksek (HV) vakum	<1.33 x 10^{-3} to 1.33 x 10^{-6}	< 1 x 10^{-5} to 10^{-8}
Ultra Yüksek (UHV) vakum	<1 x 10^{-7} to 1 x 10^{-8}	7.5 x 10^{-10} to 7.5 x 10^{-11}
Extreme Ultra vakum	< 1 x 10^{-10}	< 7.5 x 10^{-13}
Uzay boşluğu	10^{-17}	7.5 x 10^{-20}

Şekil 3.7.1 Vakum seviyelerinin sınıflandırılması

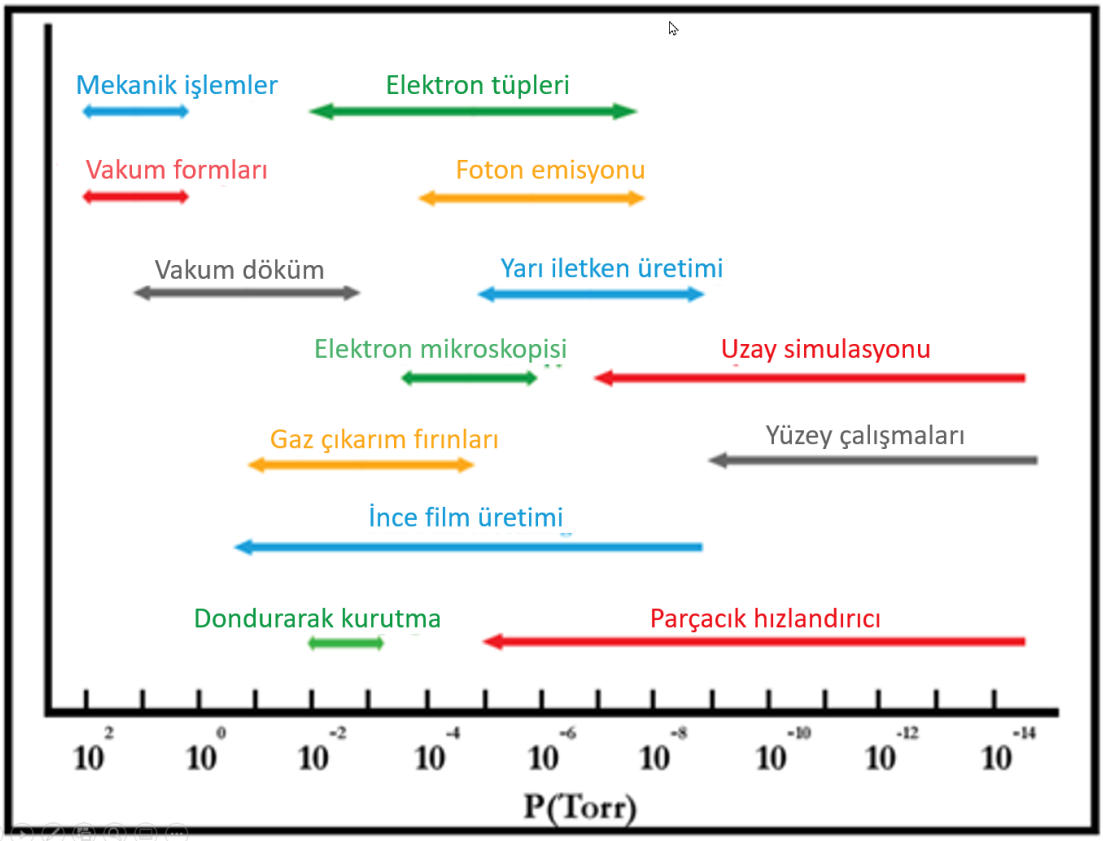
Vakumu uzun süre muhafaza etme denemelerinde ortalama 1 saatte 0,1 bar basınç kaybı yaşandığı gözlemlenmiştir. Bu basınç kaybı en az 30 dakika sürmesi beklenen KNT üretim prosesinde vakum tankının içine etanolün yanmasına sebep olacak boyutlarda hava girişi anlamına gelecektir. Bu durum oldukça riskli bir patlama ile sonuçlanabileceği için tasarımın değiştirilmesine karar verilmiştir. Yeni tasarım alternatifleri vakum tankları konusunda uzmanlaşmış firmaların tasarımları incelenerek ve Researchgate üzerinden yüksek vakumla çalışma konusunda tecrübesi olan bilim insanları ile görüşülerek ortaya çıkmıştır.

İletişim kurulan kişiler;

Dr. Peter Edward Diehr	Fizikçi: University of Michigan
Dr. James Garry	Fizikçi: Red Core Consulting
Dr. Muhammad Shahbaz Anwar	Metalürji: University of Cambridge

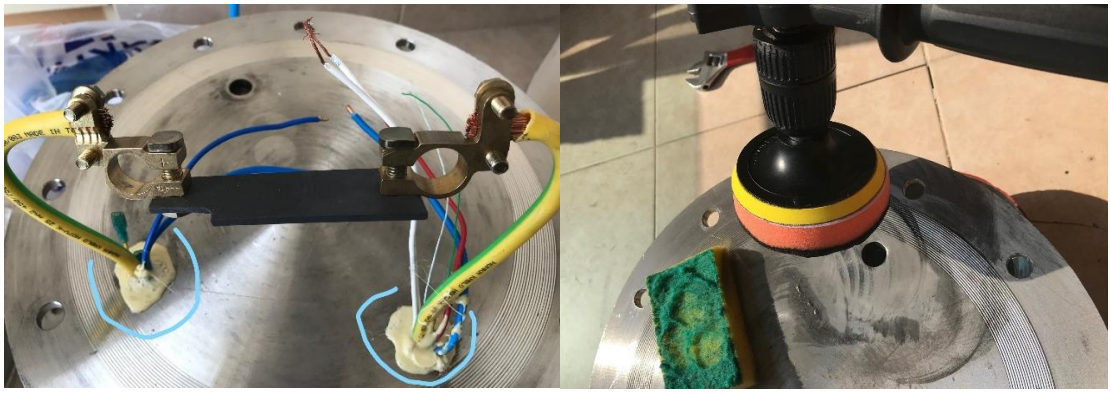
Yüksek vakum tanklarında sızdırmazlık metal-metal sızdırmazlık yöntemleri ile sağlanmaktadır. Tek kullanımlık bakır contalar ve CF veya ISO flanşlarla tasarlanan bağlantı noktaları ile 10^{-10} Torr seviyesine kadar çıkılabilmektedir. Bu konuda uzmanlaşmış Kurt J. Lesker firmasının ürünleri endüstrinin en üst seviyesini temsil etmektedir. Maliyet açısından oldukça yüksek olan bu ürünler yerine yapılacak bir öz tasarım ve yerli üretim ile ilerleme gerekliliği doğmuştur. Kabloların direkt olarak reçine ile sızdırmazlık sağlanarak tanka sokulması durumunda sızdırmazlığa sebep olan üç zayıf nokta vardır. Bunlardan ilki kabloların yüzeylerinde bulunan izolatör malzeme ile kablo bakırı arasında kalan kılcal boşluktan içeriye sızıntı olması, ikincisi tank içine sokulan çok damarlı kabloların damarları arasından yaşanabilen sızıntı, son olarak da kullanılan reçinenin vakum altında içinde bulunduğu delikle arasında oluşan mikro boşluklar

nedeniyle yaşanan sızıntılardır. Bu potansiyellerin ötesinde çelik malzemenin bile vakum altında "degassing" adı verilen vakumu olumsuz yönde etkileyen bir gaz salınımı vardır (Şekil 3.7.2). Bu gaz salınımının azaltılması için tank üretim süreci öncesinde 200°C üzerine çıkarılarak bu salınım sonraki üretimler için azaltılmıştır.



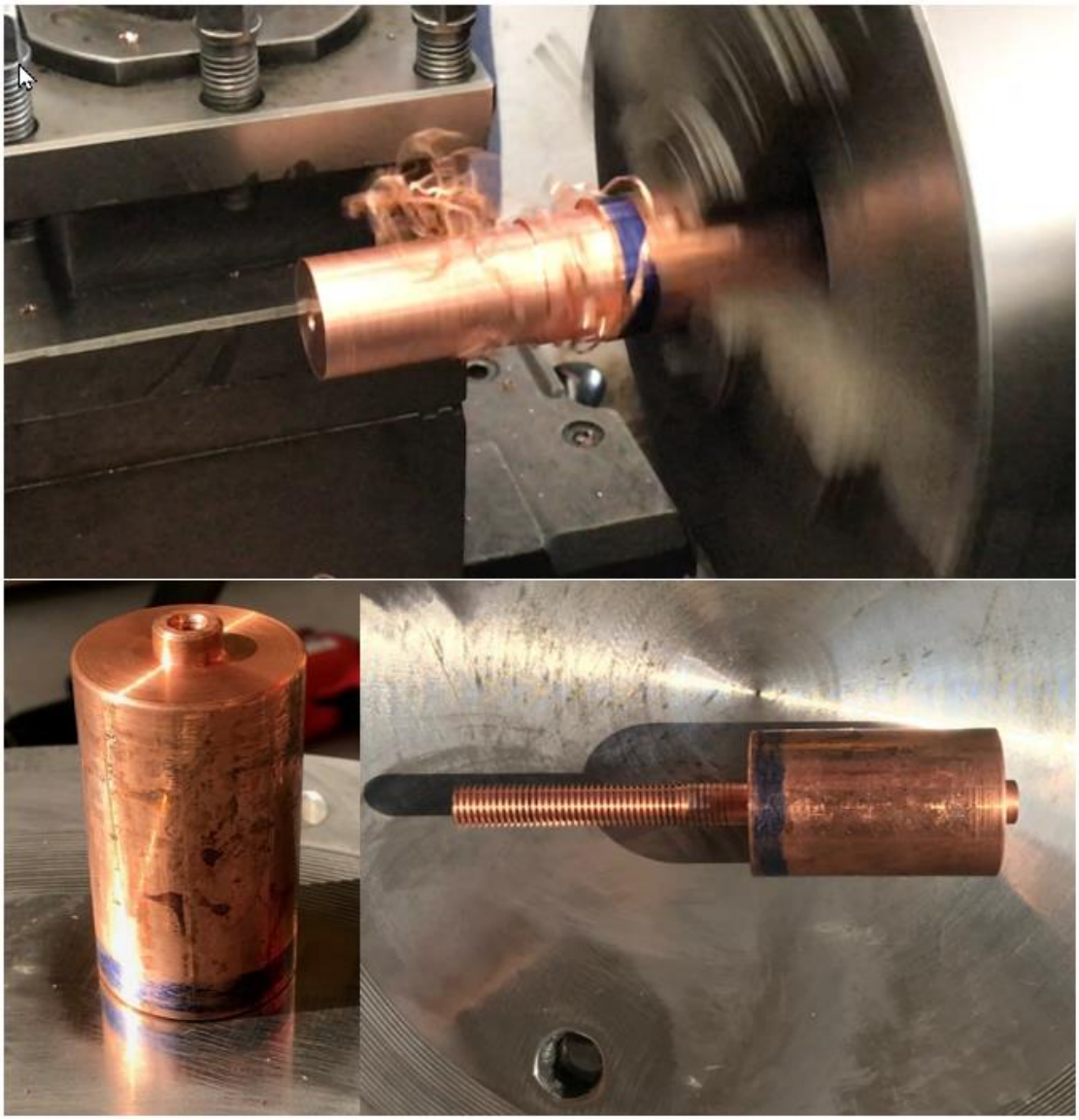
Şekil 3.7.2 Farklı proseslerin vakum seviyesi ihtiyaçları.

Ayrıca vakum süreci öncesinde tank içinde kalacak tüm malzemelerin organik kalıntılara karşı izopropil alkol ile temizlenmesi de yüksek vakum uygulamalarında bir gereklilik olarak görülmüştür. Reçine kullanılarak yapılan tasarımın yarattığı önemli bir problem de farklı bir sızdırmazlık tasarımına geçilirken ilk tasarımdan kalan reçine artıklarının temizlenmesi olmuştur. Bu artıkları temizlemek çok zor olacağı için kesme alternatifi düşünülmüştür fakat kesmek için uygun açı yakalanamamıştır. Bu yüzden matkap uçları ile delerek ardından da yüzeyi taşlayarak temizleme yoluna gidilmiştir, fakat bu oldukça zor olmuştur (Şekil 3.7.3).



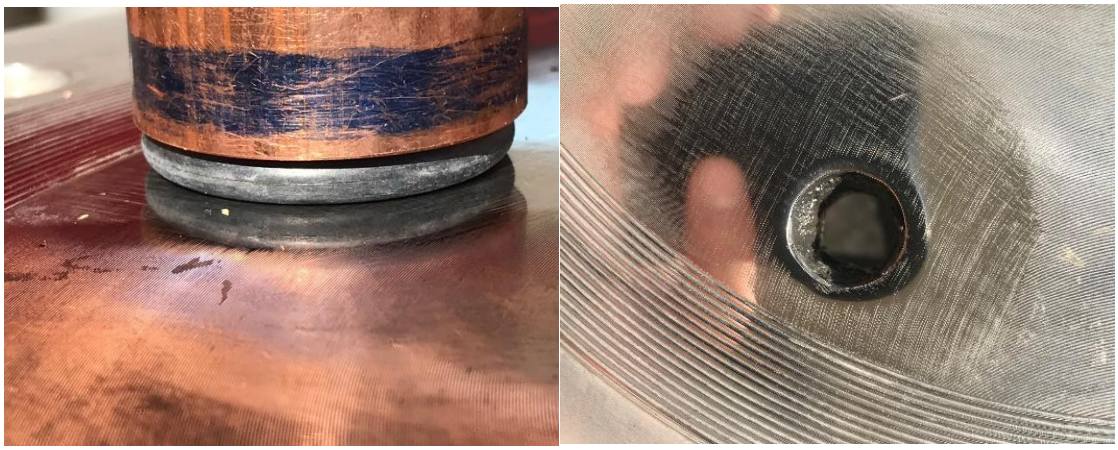
Şekil 3.7.3 Reçineli kablo girişi sızdırmazlık tasarımı ve iptal edilişi

İzolatör arası sızdırma ve çok damarlı kabloda kablolar arası sızdırmaya karşı tek parça izolatörsüz bir bakır çubuk kullanılması düşünülmüştür. Bu tür bakır beslemeler (feedthrough) ticari olarak satılmakla birlikte oldukça maliyetli ürünlerdir. Bu çubukların kullanımında en önemli nokta sızdırmazlık ve vakum tankının metaline temas nedeniyle kısa devre yaşanmamasıdır. Sızdırmazlığın sağlanabilmesi için metal-metal sızdırmazlıktan sonra en iyi alternatif olan o-ring ile sızdırmazlık tercih edilmiştir. O ring ile sızdırmazlık için oldukça düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip iki yüzey üretilmelidir. Ayrıca bakır çubukların tankın tabanında geçirileceği delikler ile çubuk arasından kısa devre oluşmaması için bakır çubuğun ilgili bölgesi yalıtkan bantlarla izole edilmiştir. Ayrıca o-ringin üzerine homojen bir şekilde baskı uygulayabilmek için bakır çubukların üzerinde diş olan uzun mil taraflarına geçirilen bir metal boru ve somun montajı yapılmıştır. Tank tabanının altında yapılan montaj işlemi sırasında da yalıtkanlığa dikkat edilerek nitril katmanlar kullanılmıştır. Bakır çubuklar silindirik 40mm çaplı bakır malzemeden tornalama ile üretilmiştir. Tornalama öncesinde bu parçaların elde olan imkanlardan sütunlu matkaba takılan minyatür torna aynası ile tornalanması denenmiş olsa da yanal kuvvetlere matkap koniği dayanamamıştır ve bu metottan vazgeçilmiştir. Bakır elektrotların iki tarafına da iç dış açılarak güç kaynağı ve sıcak yüzeye kablo bağlantılarının pabuçlarının bağlanabilmesi için yüzeyler oluşturulmuştur. (Şekil 3.7.4).



Şekil 3.7.4 Bakırdan üretilen çubuk formunda kutup başları

O-ring temas yüzeyleri P800 zımpara kağıdı ile yüzey pürüzlülüğünü düşürmek için zımparalanmıştır. Tasarımda en büyük çapa sahip yüzey bilinçli olarak işlem süresini kısaltmak dolayısıyla maliyeti düşürmek adına bu çapta işlenmeden bırakılmıştır. Bakır çubukların uç bölgelerine kablo bağlantılarının cıvatalı yapılabilmesi için iç dış açılmıştır. Bu bölgeler de özellikle kesitler azaldığı için ısınma riski artmaktadır fakat bu duruma şu anda kalıcı bir çözüm bulunamamıştır. Sızdırmazlık için 30 mm çapında 3 mm kesit çapında o-ring kullanılmıştır. (Şekil 3.7.5)



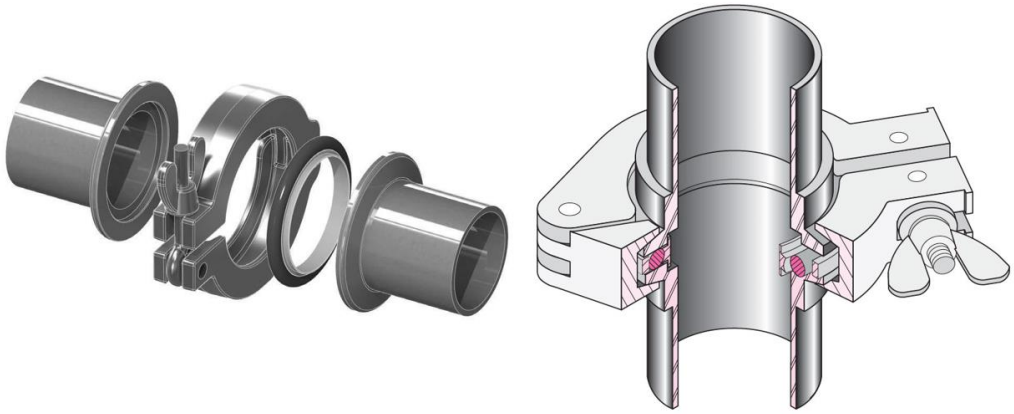
Şekil 3.7.5 Bakır kutuplar ve tank tabanı arasına o-ring uygulaması

Ayrıca o-ringlerin yüksek vakum uygulamalarında, vakum altında buharlaşmayan vakum gresi ile yağlanması gerektiği bilgisine de ulaşılmıştır. Bu yönde vakum gres yağı da tedarik edilmiş ve sızdırmazlık contalarının üzerinde ince bir film gibi kullanılmaya başlanmıştır. Bu durum beklenmedik bir olumsuzluk yaratmış ve o-ringlerin montaj sırasında yerlerinden kaymasına sebep olmuştur. Bu riskli durumun proses sırasında yaşanması durumunda tank içine aniden oksijen girişi olup etanolün alev almasına sebep olma ihtimali görülmüştür. O-ringli tasarımı tekrar iyileştirilerek yerine yassı nitril tabakadan kesilen contalar yerleştirilmiştir.

Tank tasarımının tamamlanmasının ardından, pirani dijital manometre ile vakum denemesi gerçekleştirilmiştir, fakat bu noktada dişli bağlantılar ve küresel vanalardaki kayıplar nedeniyle vakum pompasının vadettiği 2 mikron seviyelerinin oldukça üzerinde bir değer olan 90µ seviyelerine inilebilmiştir. Bu durumda dişli bağlantılarda ne kadar tüm gerekliliklere uyulsa da diş geometrilerinin çok hassas olmaması gibi nedenlerle istenilen basınç seviyeleri mümkün olmamaktadır.

Bağlantıların değiştirilmesi oldukça yüksek bir ek külfet getirse de başka alternatif olmadığı düşünülüp bu yönde tasarım güncellenmiştir. Endüstride yüksek vakum uygulamalarında kullanılan CF veya KF tasarımlar detaylı incelenmiştir. CF tasarımlar tek kullanımlık metal-metal sızdırmazlık sağlayan batır contalar kullanmaktadır. KF tasarımlara göre daha yüksek vakum seviyelerine ulaşılmasına imkân sağlamaktadırlar.

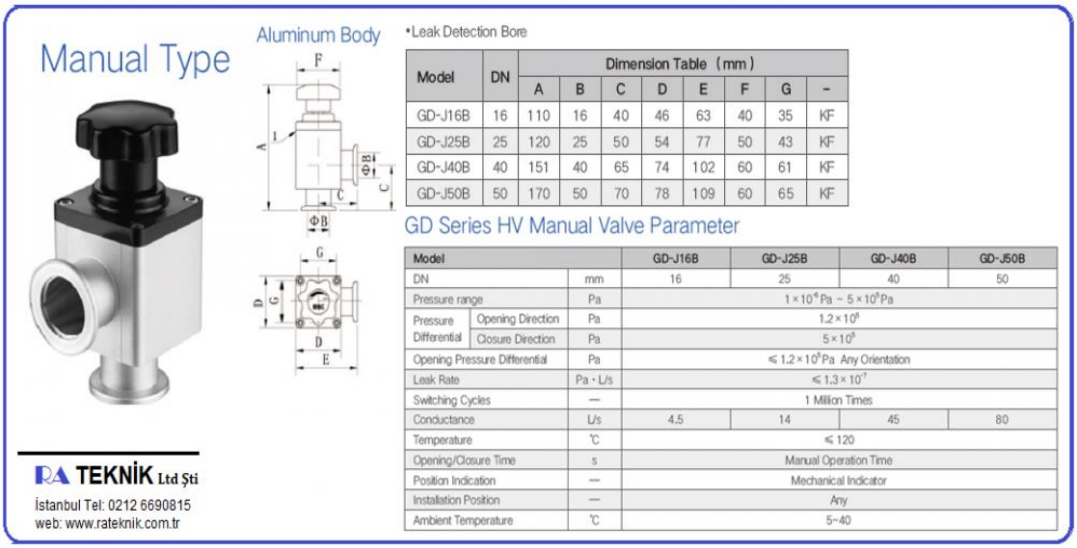
KF tasarımlar ise sızdırmazlık elemanı olarak özel bir bileziğin üzerine monte edilen o-ring kullanmaktadırlar (Şekil 3.7.6).



Şekil 3.7.6 KF bağlantı elemenları ve KF bağlantı montaj resmi

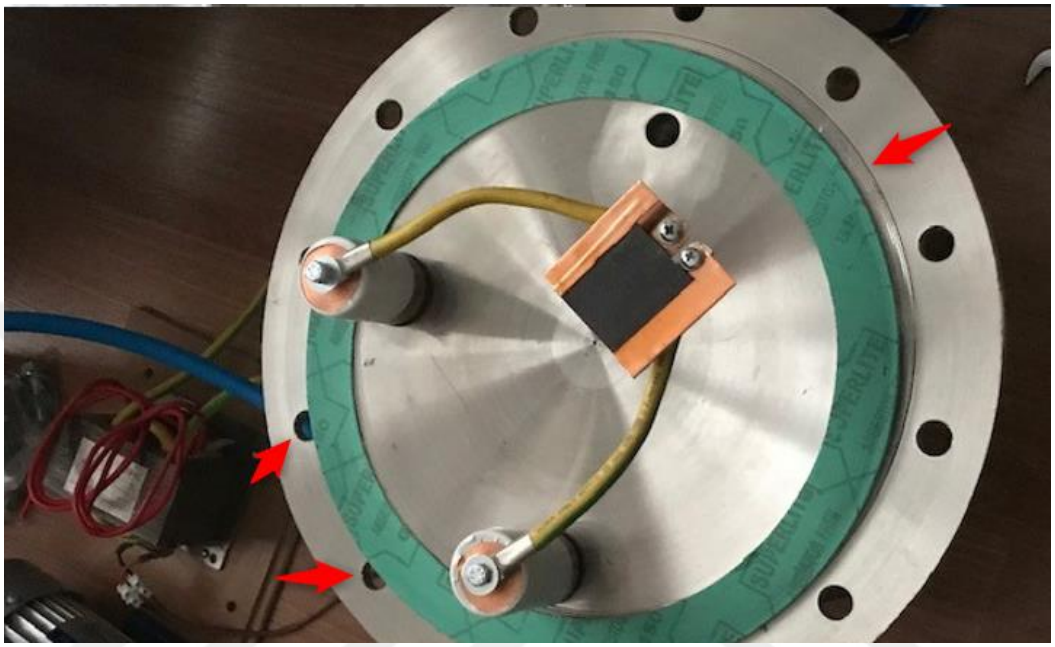
Bu kapsamda tank yüzeyindeki dişli bağlantı noktalarının KF16 bağlantıya dönüşümü için aşağıdaki parçalar tedarik edilmiştir.

- 2x KF-16 kaynak yapılabilir SS304 nipel
- 3x KF-16 centering o-ring
- 3x KF-16 kelepçe
- 1x KF-16 yüksek vakum manuel valf (Şekil 3.7.7)
- 2x KF-16 Kör tapa



Şekil 3.7.7 Vakum sistemleri için özel tasarlanan KF bağlantılı vana

KF flanş kullanımı sayesinde 10^{-8}mbar seviyelerine inmek mümkündür. Bu uygulamada 10^{-3}mbar'ın biraz altına inilecektir. Tasarım sırasında fark edilen bir diğer önemli sapma da bakır elektrotların tankın kapanışına engel olmalarıdır. Bu durumu düzeltmek için tank üzerinde yeni elektrot geçiş delikleri açılmıştır (Şekil 3.7.8).



Şekil 3.7.8 Bakır kutuplu tasarıma geçişte yaşanan montaj problemi

Elektrotların eski deliklerine yeni tedarik edilen KF flanşlar kaynaklanmıştır, bu sayede alt tabla tamamen değiştirilmeden problem çözülmüştür. (Şekil 3.7.9).



Şekil 3.7.9 KF Flanşların tank tabanına kaynaklanmış halı

Tüm tank devreye alma öncesinde yıkanmış ve alkolle silinmiştir. Tank yüksek sıcaklıklara çıkıldığında herhangi bir contasından, erime kaçak riskine karşı içine etanol konmadan maksimum sıcaklıkta 30 dk süreyle tutulmuştur. Paslanmaz dış yüzey üzerinde 200C° sıcaklığa ulaşılmıştır ve herhangi bir sızdırma yaşanmamıştır. Bu deneme sırasında gözlemlenen farklı bir nokta bakır kutup başları ile sıcakk yüzey arasındaki izolasyonlu bakır kabloların yüksek sıcaklık altında formlarını kaybedip erimeye başlamalarıdır. Bu problem için yeni bir çözüm geliştirmek yerine kabloların kullanılamaz hale gelmesi durumunda değiştirilmesi yolu tercih edilmiştir.

3.8. Gecikmeli Etanol Salınım Sisteminin Tasarımı.

Etanolün vakum altında buharlaştırılması denemelerinde tespit edilen bir problem olmuştur. Vakum süreci sırasında basıncın düşmesiyle birlikte etanol yavaş yavaş buharlaşmaya başlamaktadır. Buharlaşan bu etanolde henüz vakumlama süreci devam ederken vakum pompası tarafından emilmekte ve henüz proses başlamadan dışarı atılmaktadır. Bu durumun yarattığı iki önemli dezavantaj vardır. Bunlardan ilki buharlaşan etanolün vakum pompasından geçerken yarattığı aşındırıcı etkidir. Kavitasyon riski taşıyan bu durum kısa sürede pompanın döner mekanik aksamında hasara yol açabilir. Ayrıca buharlaşan etanol vakum pompasının yağına karışmakta ve uzun süre sıvı halde de yağla karışık bekleyip pompanın iç aksamlarına zarar vermektedir. İkinci dezavantaj ise buharlaşma olmadan tank içinde inilebilen vakum seviyesinin tam olarak tespit edilememesidir. Bunun nedeni düşen basınçla birlikte buharlaşmanın başlaması ve buharlaşan etanolün basıncı tekrar arttırmasıdır. Bu durum bir kısır döngü yaratmakta ve eğer vakumlama bir noktada durdurulmazsa bütün etanolün kullanılamadan dışarıya atılması anlamına gelmektedir.

Bahsedilen iki dezavantajın da üstesinden gelmenin yolu etanolün kontrollü salınımıdır. Bu sayede vakum pompası görevini yaptıktan sonra devreden çıkacak ve izole edilecek, ardından etanol sıvı halde ortama salınacak ve buharlaşmaya başlayacaktır. Basınç artacak olmasına rağmen bu basınç artışı ortamda kalan hava kaynaklı olmayacaktır. Kontrollü salınım için 5 alternatif düşünülmüştür.

1- İlk alternatif tank içinde elektrikli motorla çalıştırılabilir bir mekanizma kullanılarak istenilen zamanda etanolün içinde saklandığı bir kapağın açılması şeklinde düşünülmüştür. Bu tasarım ilk akla gelen fakat bazı dezavantajları olan bir sistemdir. Bu şekilde bir motorun çalıştırılabilmesi için tank içine sızdırmazlığı olumsuz etkileyen yeni kablo girişleri yapılması gerekmektedir. Bu tip kablo girişleri tercih edilmediği için gecikmeli salınım sistemi tank dışından tamamen izole bir şekilde çalışabilecek özellikte olmalıdır.
2- Tank dışından tamamen izole bir şekilde çalışan bir sistem için tank dışından radyo dalgaları ile çalışan bir sistem düşünülmüştür. Bu durumda da tank içindeki hareketli sisteme enerji transferi için enerji kaynağının tank içine konması gerekmiştir. Bu durum batarya ile çalışabilen bir uzaktan kumanda sistemiyle çözülebilir. Fakat bataryaların içinde bulunan bazı kimyasalların vakum altında gaz salınımına neden olabileceği ve ön görülemeyen kimyasal reaksiyonlar meydana getirebilme riski nedeniyle uygun görülmemiştir.
3- Bir diğer alternatif mekanik bir kurma sistemi vasıtasıyla bu hareketin sağlanmasıdır. Bu alternatifin herhangi bir dezavantajı gözlemlenmemiştir fakat hali hazırda bu şekilde bir mekanik kurma mekanizması mevcut değildir.
4- Son alternatif ise basınç düşüşünden yararlanarak etanolün buharlaşması ve içinde bulunacağı kapalı bir kabı genleştirmesi mekanizmasından faydalanmaya karar verilmiştir. Bu mekanizmada etanol içinde etanolden başka hiçbir hava kabarcığı kalmayacak şekilde esnek ince bir zarın içine konacaktır. Bu zar yüzeye çok yakın bir mesafede kesici-sivri bir cisim pozisyonlanacaktır. Basıncın düşmesi ile birlikte içinde etanol bulunan zar genişlemeye başlayacak ve keskin cisme temas ettiğinde zar kesilecek ve etanol serbest kalacaktır (Şekil 3.8.1). Böylece ortamdaki bütün hava vakumlandıktan sonra etanolün salınımı gerçekleşecektir.
5- Bu mekanizmada manyetizmadan yararlanılarak tankın duvarlarına yerleştirilen, biri içeride biri dışarıda ve birbirini çekmeye devam eden iki mıknatıs kullanılacaktır. Bu iki mıknatıstan dışarıdaki hareket ettirildiğinde tankın içindeki de hareket edecektir. Bu sayede içerideki mıknatısın üzerine takılan kesici bir alet vasıtasıyla tankın içindeki bir etanol balonu yırtılıp etanol serbest bırakılabilecektir.

Sıralanan alternatiflerden 4. Alternatifin modifiyeli bir versiyonu etanol salınımı için uygun görülmüştür. Sadece değiştirilen nokta sivri bir cisme temas yerine ince kauçuk zarın delinmesi için sıcak yüzeyin üzerinde mevcut olan cıvatanın, grafit plaka ısıtılması sırasında sıcaklığının atmasıyla birlikte zarı eritmesi yöntemi tercih edilmiştir. Bu çözüme alternatif olarak bir balon parçasının içine etanol doldurup bunun ağzının bir kıskaç ile kapatılması, basıncın artışıyla bu kıskacın artık şişen balonun ağzını kapalı tutamaması ve etanol salınımının bu şekilde yapılması da denenmiştir.

Sıcaklık ile delinmesi metodunda kullanılan cam kabın kapağının plastik oluşu ilk denemede plastiğin eriyerek tüm cam şişenin yüzeyini kaplaması cam şişeyi tekrar kullanılamaz hale getirmiştir. Buna alternatif olarak metal kapaklı bir cam şişe kullanımına geçilmiştir. Son denemede tanka yerleştirilen etanolün deney sonrasında tank tekrar soğuduğunda zeminde yoğunlaştığı ve pompaya kadar gitme riski olduğu görülmüştür. Buna karşı bağlantı noktalarının tam zeminde olmaması gerektiği öğrenimi çıkarılmıştır.

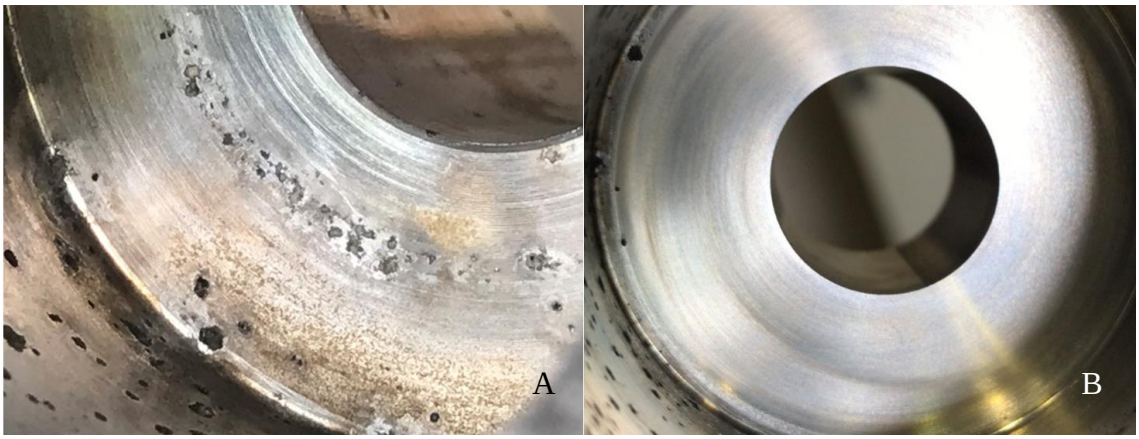


Şekil 3.8.1 Vakum seviyesinin artışıyla etanol dolu kabın içindeki kauçuk zarın patlatılması yöntemi

3.9. Karbon Nanotüp Üretimi Denemeleri

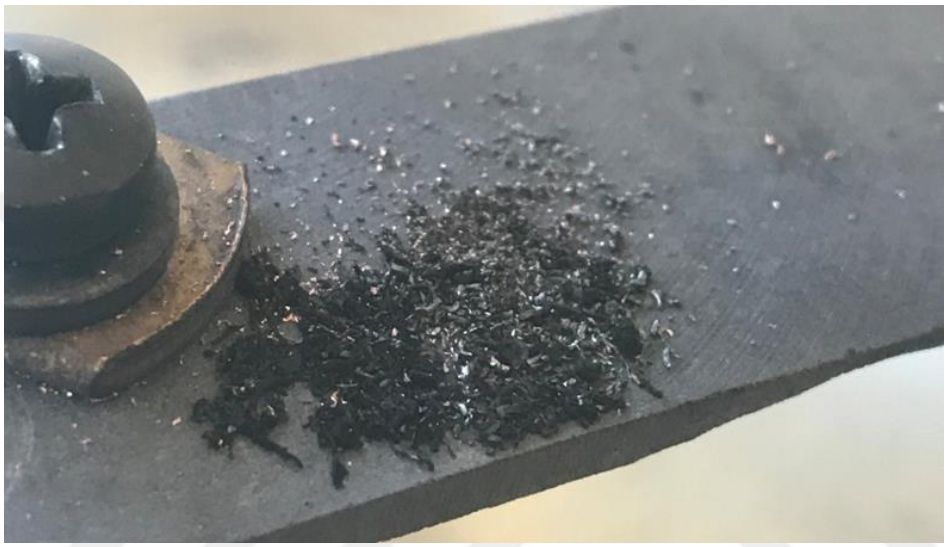
Tankın çalışması ve minimum gerekliliklerin sağlanması sonrasında denemelere geçilmiştir. Öncelikli olarak herhangi bir katalizör kullanılmadan direkt olarak grafit sıcak yüzey üzerinde denemeler gerçekleştirilmiştir. Proses süresi ilk denemelerde 30 dakika olarak belirlenmiştir. Bu süre boyunca tank içindeki sıcaklık ölçülememekle birlikte sıcak yüzeyin tank çeperlerinde yarattığı sıcaklık artışı 100'dereceye kadar ulaşmıştır. Ayrıca özellikle kablo bağlantılarının olduğu yerlerde küçülen kesit alanları nedeniyle noktasal olarak 300 derecelerin üzerine çıkılan noktalar görülmüştür. Bu da transformatörden alınan elektrik enerjisinin direnç kayıpları nedeniyle tam olarak sıcaklığa dönüştürülemediğini göstermektedir.

Yaklaşık 0,005 m^3 vakum tankı hacme sahip tank içinde 30ml etanol kullanılmaktadır. Olası sızıntı riskleri nedeniyle bu miktara/orana sahip deneylere kademeli olarak erişilecektir. Bu denemelerde inilebilen basınç seviyesi 700 mikron seviyesindedir. Gözlemlenen bir başka zayıflık vakumlama işlemi durdurulup tüp vanalar kapatıldıktan sonra tekrar yükselmeye başlayan basınç seviyesidir. Bunun olası nedeni de tank sisteminde hala mevcut olan mikro sızıntılardır. Yapılan ilk denemelerden birinde tankın soğuma süresi beklenip tank açılmadan, uzun bir süre tank vakum altında bırakılmıştır. Tank tekrar açıldığında vakum kaybı nedeniyle tekrar yoğuşan etanol alüminyumdan yapılmış vakum vanasını kimyasal olarak aşındırarak hasarlamıştır (Şekil 3.9.1).

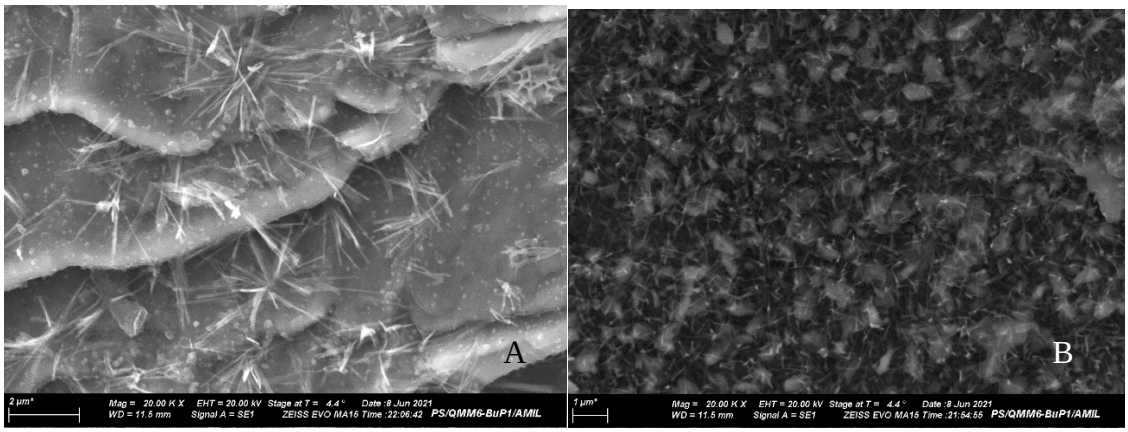


Şekil 3.9.1 **A)** Vakum vanası içine etanol kaynaklı pitting **B)** Taşlanmış yüzey.

Bu hasar nedeniyle uzun bir süre çalışmaya ara verilmiş ve vakum vanasının sızdırmaz yüzeylerinin taşlama ile tekrar sızdırmaz hale getirilmesiyle çalışmalara devam edilmiştir. Bu durum etanol ile yapılacak tüm deneylerde paslanmaz çelik kullanımının ön şart olduğunu öğretmiştir. Yapılan ilk denemelerde sıcak yüzey üzerinde koyu siyah renkte kurum benzeri birikmeler (Şekil 3.9.2) gözlemlenmiştir. SEM incelemelerinde bu yapıların KNT olmadığı fakat karbon nanofiberlere benzediği gözlemlenmiştir (Şekil 3.9.3)



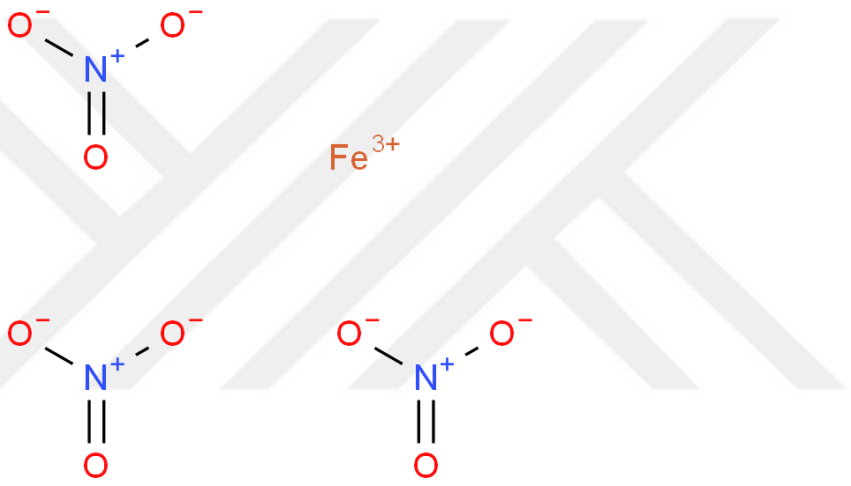
Şekil 3.9.2 İlk denemelerde elde edilen karbon içerikli birikimler



Şekil 3.9.3 **A)** İlk üretim denemelerindeki oluşumların SEM görüntüleri. Karbon nanolif benzeri yapılar. **B)** Makro görünüm

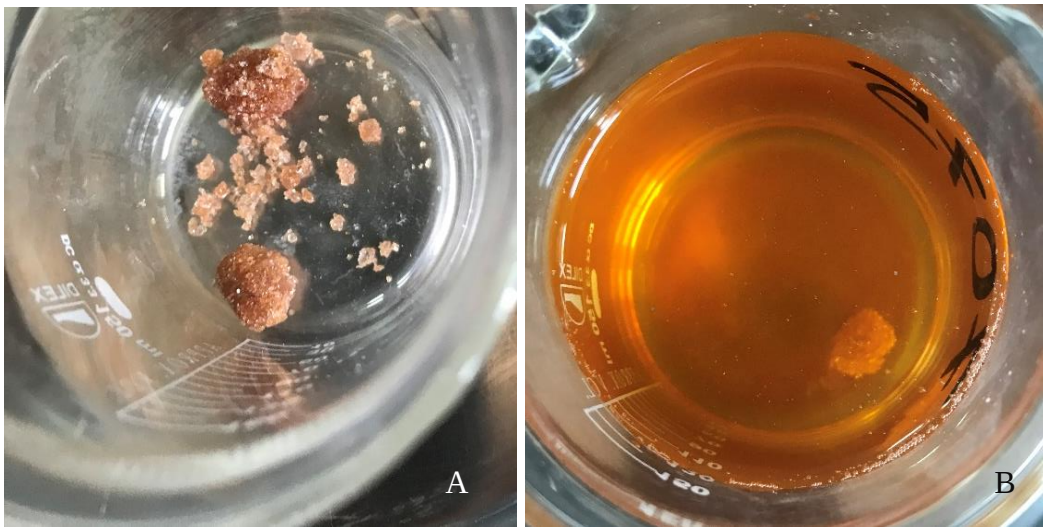
Yapılan denemelerde özellikle etanol miktarının yeterince ortamda olmasının KNT üretimini olumlu etkileyeceğinin işaretleri mevcuttur. Katalizör olarak sadece toz halinde metallerin kullanımı da verimi düşürmektedir. KNT'lerin nano boyutlarda kendilerine ilk

başlangıç yapabilmek için uygun şekilde aktive edilmiş yüzeylere ihtiyaçları vardır. Literatür araştırması sırasında da öğrenilmiş olan bu etki nedeniyle optimum katalizör kimyasal araştırması gerçekleştirilmiştir. Katalizör seçiminde ilk denemelerde nikel veya kobalt kullanımı planlansa da bu iki metalin de sağlığa olumsuz olası etkilerinden dolayı daha az zararlı olan demire yönelinmiştir. Yüksek sıcaklık ve etanol altında ortaya demir atomları çıkarmak için $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Demir III Nitrat) molekülü seçilmiştir (Şekil 3.9.4). Suda ve etanolde eriyebilen bu demir bileşiği aşağıdaki kimyasal denkleme göre ortaya demir iyonları çıkarmaktadır. Ayrıca demir nano partikel üretimi ve demir nitrat kaplama yöntemleri de uygulanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir



Şekil 3.9.4 Demir III Nitrat molekülünün bağ yapısı

Demir nitrat kaplama işlemi tezin ilerleyen aşamalarında daldırma metoduna ek olarak daldırma sonrası bir sıcak hava üfleyicisi vasıtasıyla yüzeyde kurutulup üzerine yeni katmanlar eklenerek daha yoğun bir kaplama elde edecek şekilde geliştirilmiştir.



Şekil 3.9.5 **A)** Demir III Nitrat kristallerinin saf suda eritilmesi **B)** Doymuş çözelti

Bu molekül ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı ile saf suda çözülerek homojen asidik bir karışım elde edilmiştir (Şekil 3.9.5). Bu asidik karışımın içindeki demir iyonlarının oksitlenmeden KNT'ler için bir büyüme zemini oluşturması hedeflenmektedir. Bu noktada tez konusu ile ilgili olarak bu demir iyonlarının alüminyum partiküller üzerine yapıştırılması fikri üzerine denemeler yapılmıştır. Saf suda eritilmiş olan Demir III Nitrat iyonlarının içine 100 mikronluk fitreden geçirilmiş alüminyum tozu eklenmiştir. Bu karışım belirli bir karışım süresi sonrasında bir kimyasal reaksiyon göstermiş, ortaya çıkan yoğun ve viskozitesi düşük bulamaç kontrolsüz bir şekilde beherden taşmıştır. Bir süre sonra reaksiyon kendi kendine durmuştur, bu sırada sıcaklık artışı gözlenmiş ve duman oluşmuştur (Şekil 3.9.6).



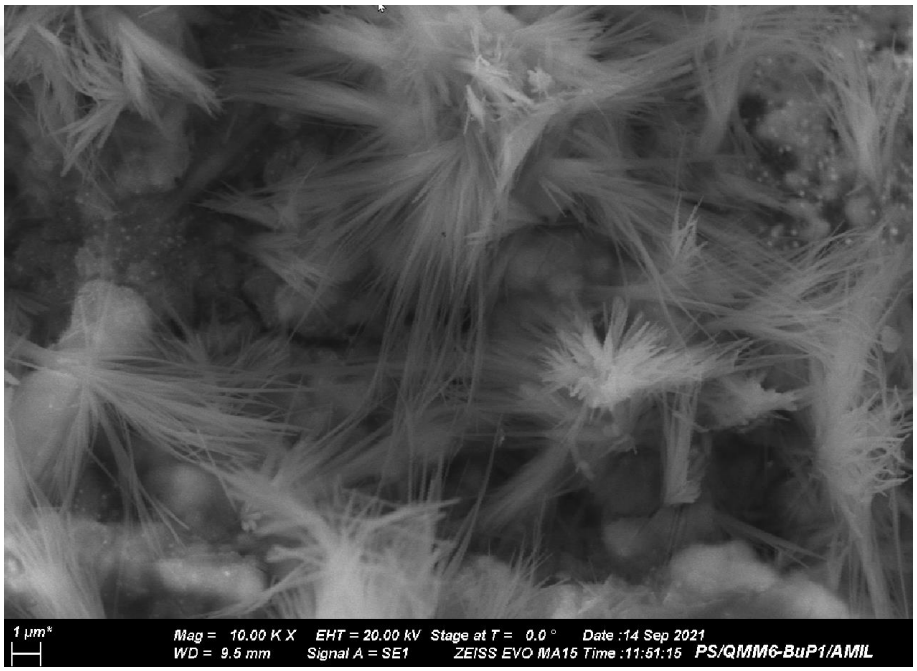
Şekil 3.9.6 **A)** Demir III Nitrat süspansiyonu **B)** Demir III Nitrat- Aluminyum tozu karışımının gösterdiği reaksiyon.

Bu reaksiyon sonrası oluşan yeni karışım tekrar filtreden geçirilerek toz haline getirilmiş ve tank içindeki sıcak yüzeyin üzerine ince bir tabaka şeklinde sürülmüştür. Ayrıca bu toz tabakasının üzerine tekrar demir III nitrat damlatılmıştır. Bu şekilde yapılan ilk denemelerde belirgin siyah is şeklinde oluşumlar görülmüştür (Şekil 3.9.7).



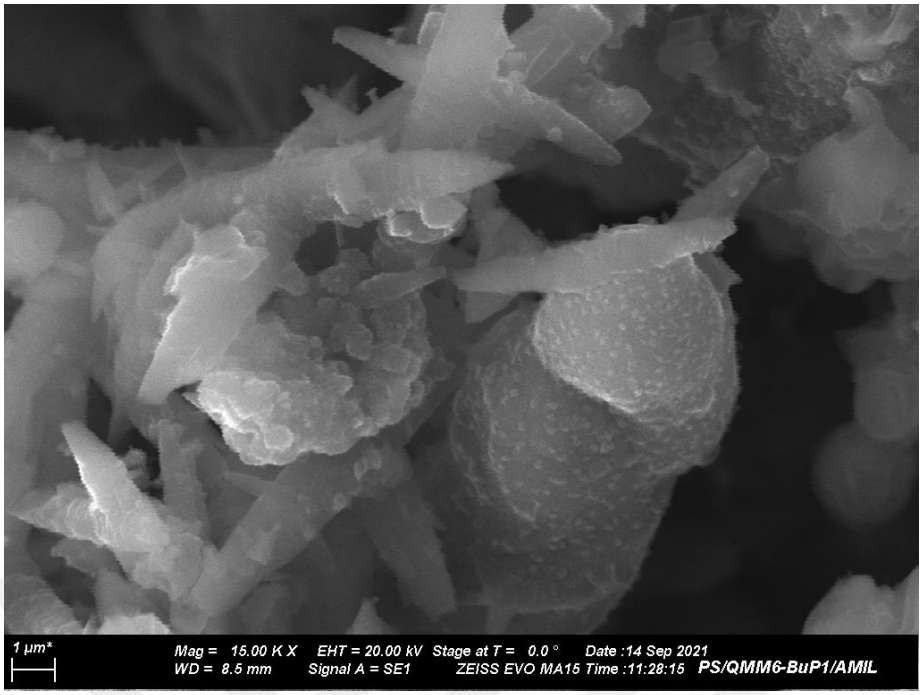
Şekil 3.9.7 Grafit plaka üzerinde siyah KNT benzeri oluşumları

Bu oluşan KNT benzeri yapı öncelikli olarak SEM analizine verilmiştir ve aşağıdaki fotoğraflar elde edilmiştir. SEM analizlerinde iki farklı yapı gözlemlenmiştir. İlki belirli noktalar üzerinde başlayıp çok sık ve yoğun bir şekilde demetler halinde büyüyen oldukça düz bir yapıya sahip oluşumlardır (Şekil 3.9.8). Üretimleri sırasında magnezyum tozu kullanıldığı için bu anahtar kelimelerle literatürde çok fazla bilgiler bulunamamıştır. Doğru tanımlama yapabilmek için Researchgate üzerinde bir soru açılmış ve gelen cevaplar bu yapıların karbon nano fiberler veya karbon nano lifler olduğu yönündedir. Ayrıca Daha farklı karakterizasyon araçları kullanılarak derinlemesine araştırılmaları uygun olacaktır. Tez konusunun dışında olacağı için bu yönde daha fazla ilerlenmemiştir.



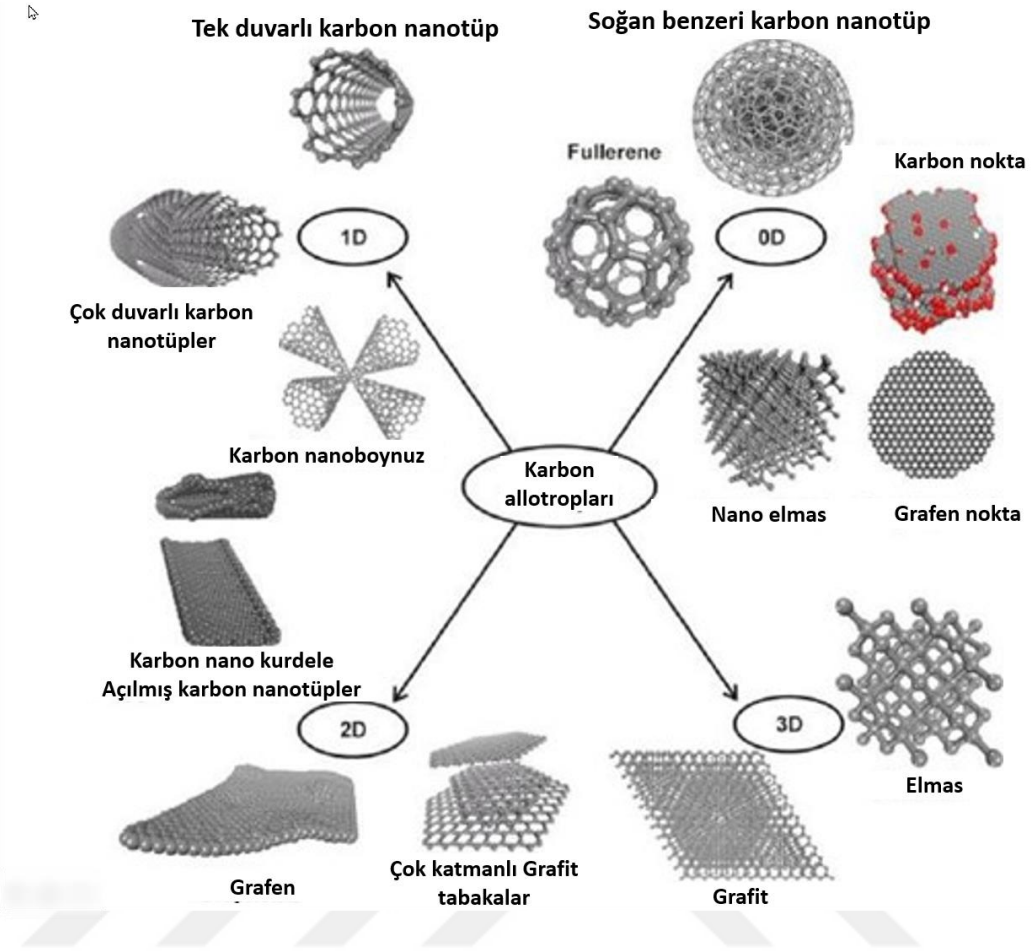
Şekil 3.9.8 Karbon nano fiber oluşumları.

Bir başka karbon bazlı nano yapı da uçları sivri, kalınlıkları 1-2µ arasında olan muhtemel karbon nano boynuzlardır.



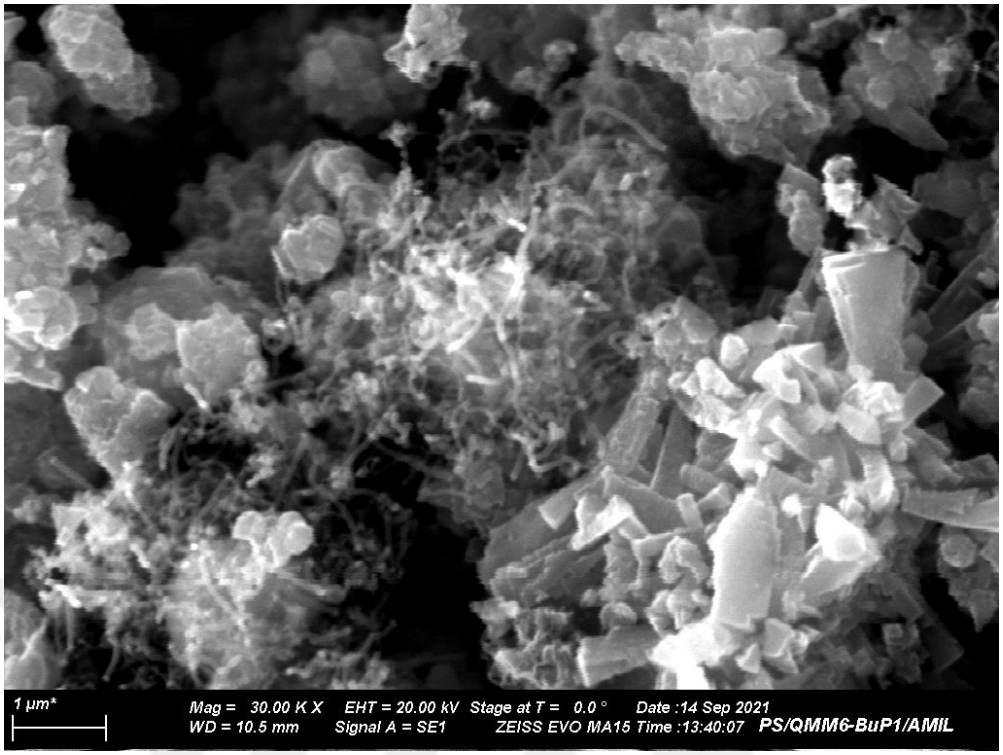
Şekil 3.9.9 Karbon nano boynuzlar

Diğer görüntüler ise kaynak araştırmalarından tanınan spagetti görünümüne sahip kalınlıkları 50-400nm arasında değişen yapılardır (Şekil 3.9.10). Bu yapıların KNT olduğu konusunda belirgin kanıtlar bulunmaktadır fakat ilk üretim denemeleri döneminde Raman spektroskopisi metodu uygulanmamıştır. Karbonun bilinen farklı allotropları Şekil 3.9.10 da görselleştirilmiştir. Bu gösterimde allotroplar 0D adı verilen noktasal veya boyutsuz yapılardan elmas gibi 3 boyutlu yapılara ulaşacak şekilde sınıflandırılmıştır.



Şekil 3.9.10 Karbonun alletropları (Georgakillas ve diğerleri, 2015)

Kontrollü olarak yapılan KNT üretim denemeleri önemli proses parametreleri ile Çizelge 2'de özetlenmiştir. Üretim sürecinde başarı atomik boyutlarda karbonların bağlanabileceği demir atomlarının ortamda bulunmasıyla yakalanmıştır.



Şekil 3.9.11 Yumaklar halinde gözlemlenen 50nm civarı çapa sahip KNT'ler

Çizelge 2 Yapılan KNT üretimleri ve kullanılan proses parametreleri

Deneme No	Etanol miktarı	Sıcak yüzey sıcaklığı °C	Süre	Kullanılan katalizör	Sonuç
1	10ml	400	15dk	Yok	KNT yok
2	10ml	400	20dk	Alüminyum tozları 10-500µ	KNT yok
3	30ml	600	20dk	Bakır ve demir tozları 10 - 500µ	KNT benzeri ilk oluşumlar gözlemlendi
4	50ml	600	30dk	Alüminyum – magnezyum toz <10µ	Kıvrımsız "nanowhisker"lar üretilmiştir.
5	50ml	800 – 1200	30dk	Demir III Nitrat alüminyum tozu	KNT oluşumu gözlendi.

Tüm bu çalışmalar tankın aşağıdaki zayıflıkları nedeniyle oldukça zahmetli olarak gerçekleşmiştir:

- Açma kapama sürecinin çok sayıda cıvatanın sıkılması süreciyle yapılması kaynaklı çok uzun sürmesi,
- Tank vakum ve manometre bağlantılarının tamamının KF flanşlarla yapılamıyor oluşu, dolayısıyla vakum kaybı,
- Vakum bağlantılarının tank tabanında yer alması kaynaklı etanol yoğuşması sonrası bağlantılardan manometre ve vakum pompasına etanolün sıvı halde kaçışı,
- Tankın deney hazırlık sürecinin aşağıdaki nedenlerden dolayı deney başına yaklaşık 3 saat olması,
    - Tankın zeminindeki oksitlenmenin zımparalanması,
    - Büyük contaların temizlenmesi, yağlanması,
    - Kutup başlarının temizlenmesi, eğelenmesi,
    - Etanol salınım paketinin hazırlanması,
    - Vakum vanasının contalarının ve sızdırmaz yüzeylerin etanolle temizlenmesi.
- Vakum pompası ve dolayısı ile bağlantısının KF olmaması nedeniyle yaşanın vakum kayıpları
- Deney sürecinin laboratuvarda gerçekleştirilmesinin yarattığı zaman kaybı (daha küçük bir tasarım ile deneyler kış aylarında evde de gerçekleştirilebilir).

Yukarıdaki nedenlerden dolayı 3. bir reaktör tasarımına karar verilmiştir.

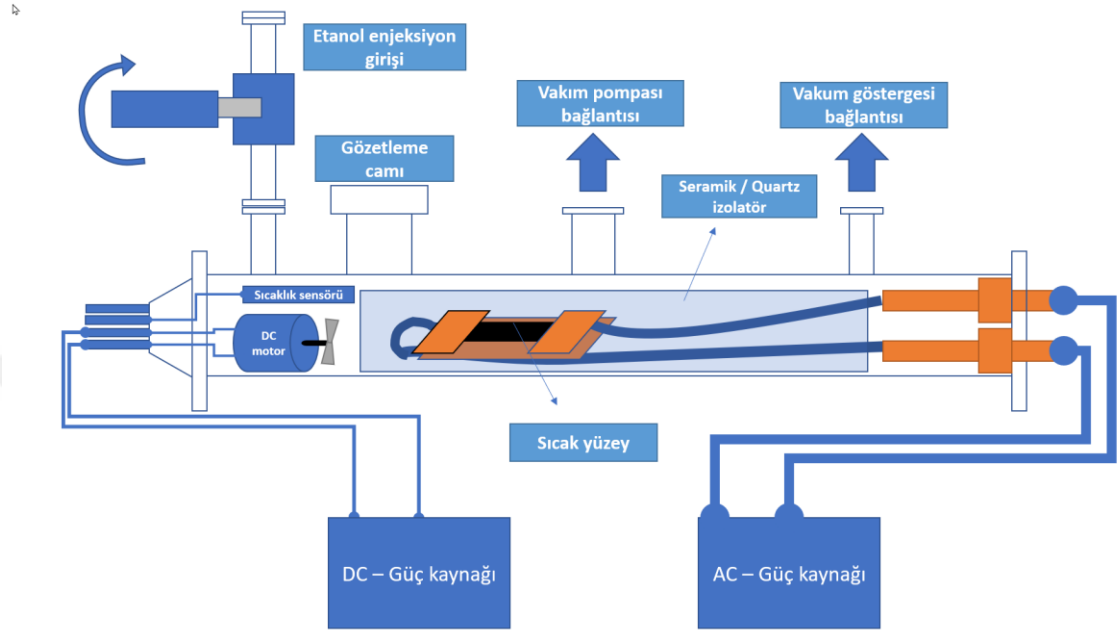
3.10. İyileştirilmiş yeni CVD Reaktör Tasarım Süreci

3. reaktör tasarımında ikinci tasarımda olduğu gibi soğuk duvarlı bir CNT reaktör tasarlanmıştır. Bu çalışmada tanımlanan tasarım hedefleri;

- Kullanıma hazır olarak satın alınan KF vakum konektörlerini desteklemek için tamamen paslanmaz çelik yapı.
- KNT'lerin büyümesini gözlemlemek için bir gözlem camının entegrasyonu.
- Tüm bağlantılarda KF kullanılarak sızdırmazlık probleminin çözülmesi
- Bir masaüstü çözümü için mümkün olan en küçük tasarım.

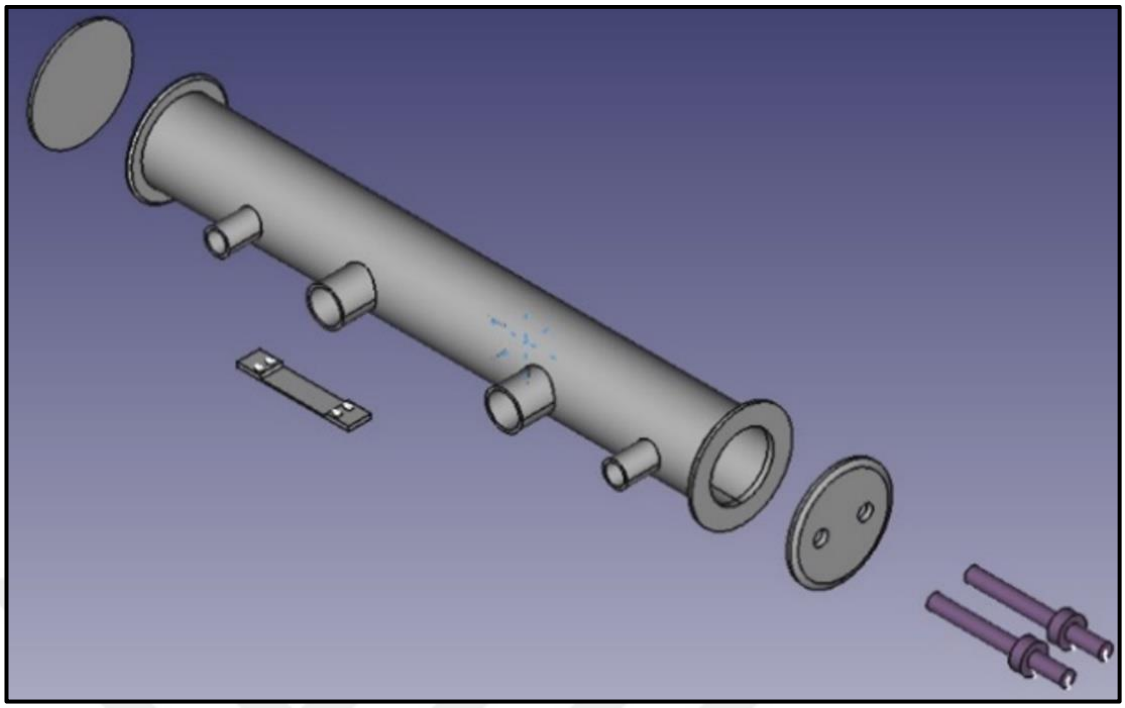
- Basit ve hızlı yükleme ve boşaltma yöntemi.

Öncelikli olarak tasarımın şematik çizimi yapılmış ve tasarımın ana bağlantı noktaları ve sahip olacağı fonksiyonlar görselleştirilmiştir (Şekil 3.10.1).



Şekil 3.10.1 Şematik tasarım. Temel bağlantı noktaları ve bileşenler.

Ana bileşenlerin tasarımı kullanım kolaylığı ve lisans gerektirmemesi nedeniyle FreeCAD yazılımı ile yapılmıştır (Şekil 3.10.2). Yapılan tasarım aynı zamanda sonlu elemanlar analizi içinde temel oluşturmuştur.



Şekil 3.10.2 FreeCAD programı kullanılarak yapılan 3 boyutlu tasarım

Üretim maliyetlerinden tasarruf etmek için herhangi bir talaş kaldırma süreci planlanmamıştır. Reaktörü boyutlandırmak için endüstri standardı KF bağlantıları ve standart çelik ve kuvars boru boyutları kullanılmıştır. Tasarım CF bağlantılarına da genişletilebilecek olsa da CVD için gereken vakum seviyesi ve maliyet kısıtlamaları nedeniyle KF bağlantıları seçilmiştir. Öte yandan KF bağlantılarının dikkate alınması gereken birkaç sınırı vardır. KF bağlantılarının ana dezavantajı, uzun süreli çalışma sırasında artan sıcaklıklar nedeniyle sızıntı yapabilen kauçuk O-ringleri sızdırmazlık elemanı olarak kullanılmasıdır. Bu nedenle her kullanımdan önce sağlamlık kontrolü yapılması öngörülmüştür.

Kolay bulunabilirliği ve standart KF bağlantılarıyla uyumluluğu nedeniyle ana CVD reaktör malzemesi olarak önceki tasarımlarda olduğu gibi paslanmaz çelik 304 seçilmiştir. Reaktör gövdesi çapı, KF50 flanşlarına uyacak şekilde 50 mm'de sabitlenmiştir. Benzer sistemlerde ana reaktör gövdesi olarak uzunlukları bir metreden fazla olan kuvars tüpler kullanılmaktadır. Kuvarsın kırılganlığı ve kırılma olması durumunda beklenmedik hava sızıntısı ve patlama riskini azaltmak için paslanmaz çelik kullanılmıştır.

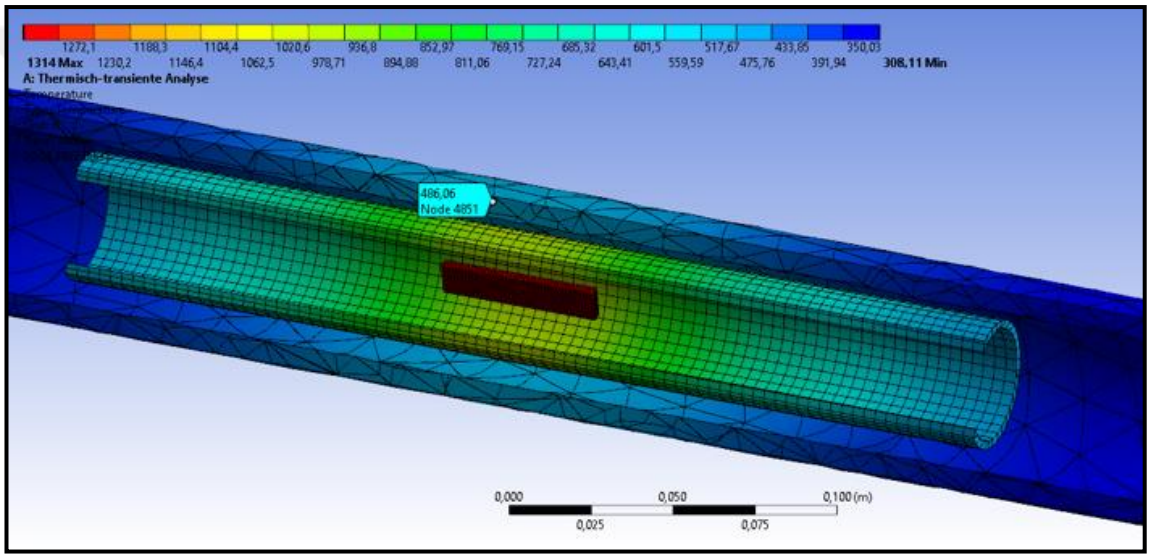
Tank tasarımı ve malzeme seçiminin tamamlanmasının ardından, ANSYS yazılımı ve uygun sınır koşulları kullanılarak, tasarım güvenlik payı da tanımlayarak bir termal analiz gerçekleştirilmiştir.

Sınır şartları olarak;

• Sıcak yüzey sıcaklığı 1000°C

• Yüksek vakumlu bir ortamda ana ısı transfer mekanizması radyasyon olarak tanımlanmıştır. Tank dış yüzeyindeki konveksiyonla ısı transferi de dikkate alınır.

• Sıcak yüzey yoğunluğu $8x10^{-7}$ W/m^3 olan dahili bir ısı üreticisi olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.10.3 Ansys programı ile yapılan ısıl sonlu elemanlar analizi

Sonuçlar, sıcak yüzeyin bulunduğu reaktör orta alanının dış yüzeyindeki sıcaklıkların, ortalama işlem uzunluğu olan 2400 saniyede 213°C'ye ulaşabileceğini göstermiştir. Bu sıcaklık beklenmeyen herhangi bir malzeme arızasına neden olmamasına rağmen, dış yüzeyde cebri konveksiyonla soğutma veya su soğutması O-ringlerin ömrünü uzatmaya yardımcı olabilir. Dış gövdeyi uygun bir sıcaklıkta tutmanın ana çözümü, reaktör içinde seramik veya kuvars tüp kullanmaktır. Ulaşılan sıcaklıkların kuvars tüpün sıcaklık direnci içinde olduğu da doğrulanmıştır.

Tasarımda iki tür vakuma uygun elektrik bağlantısı geçişleri kullanılmıştır.

• Alümina ile izole edilmiş düşük ampere uygun, çelik çubuklu geçişler,

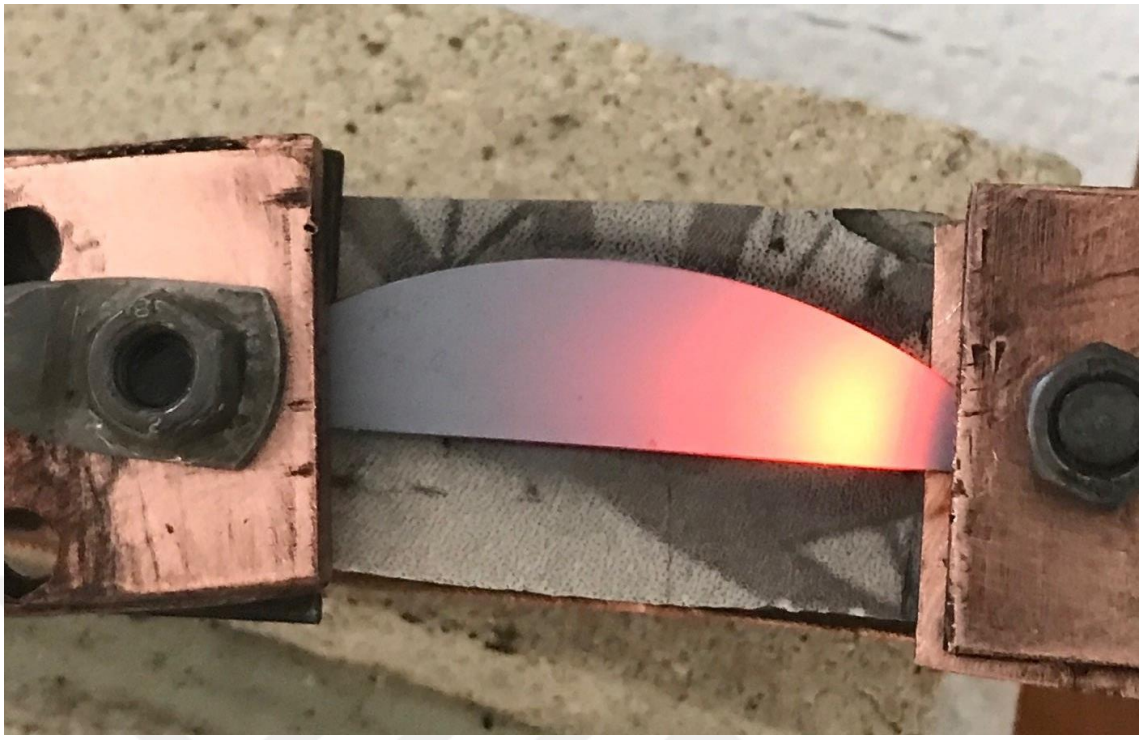
• Silikon sızdırmazlık contasına sahip çıkarılabilir yüksek ampere uygun, bakır geçişler.

Sıcak yüzeyi ısıtmak için, >100Amp DC veya AC akımını aktarabilecek dayanımda bakır çubuklar tasarlanmıştır. Bu bakır çubuklar, uygun bir somun yardımı ile KF kör flanş üzerine monte edilebilecek şekilde tasarlanmıştır. Sıcak yüzeye elektrik akımı transferinde direnci azaltmak için bu elektrik bağlantılarının malzemesi olarak bakır seçilmiştir. Bakır pimler üzerindeki daha geniş çap bölgesi, KF kör flanş ile bakır çubuklar arasında bir sızdırmazlık yüzeyi işlevi görmüş ve bu yüzeye yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon contalar takılmıştır (Şekil 3.10.4).



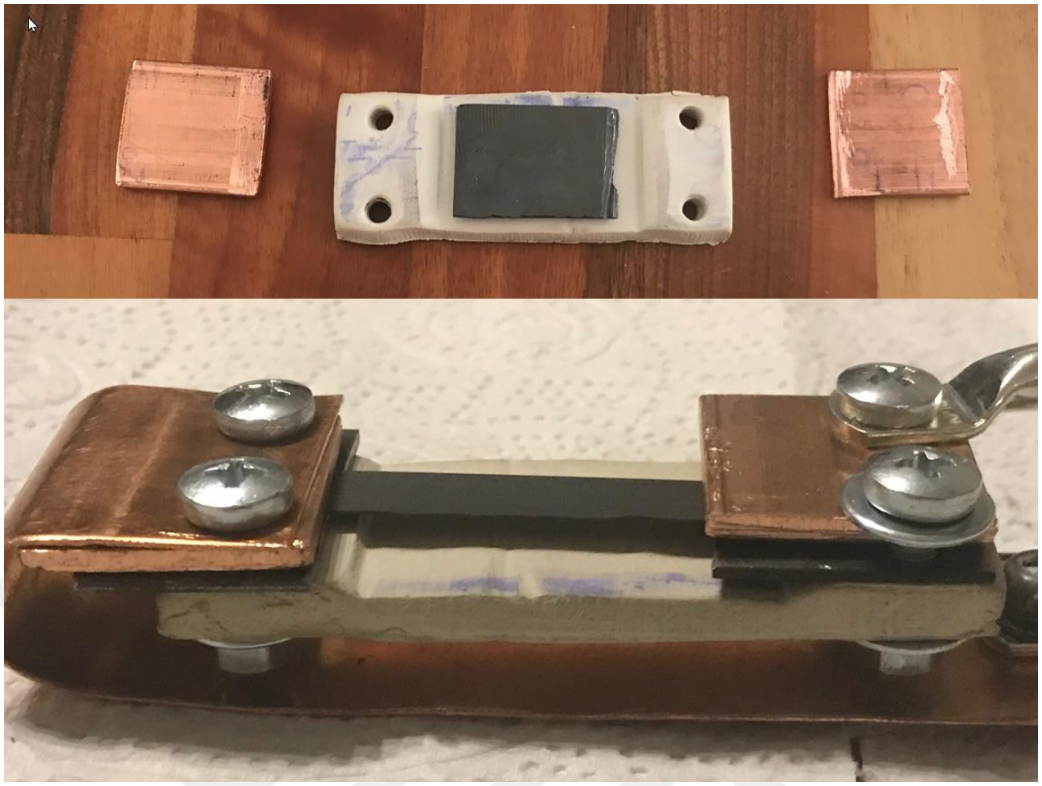
Şekil 3.10.4 KF50 kör flanş üzerine silikon conta ile monte edilmiş bakır elektrotlar ve sıcak yüzey montajı

Reaktörün sıcak yüzeyi, yüksek amperli bir AC güç kaynağı tarafından ısıtılan yüksek dirençli dikdörtgen ince bir grafit levhadır. Ohm kanununa göre levhanın kalınlığı 0,3 mm, dirençle ısıtılan bölgenin uzunluk ve genişliği ise 40 mm x 7 mm olmalıdır. Bu geometri 100 amperin altında 950°C'ye ulaşabilmelidir. Bu ölçümler gerçek grafit levha ile yapılan tasarım ile bahsi geçen sıcaklığa ulaşılabildiği doğrulanmıştır. Alternatif bir sıcak yüzey malzemesi olarak silisyum levha da denenmiş ve sonuçlar ilerleyen kısımlarda paylaşılmıştır. Silisyum levhanın joule ısıtması AC güç kaynağı ile gerçekleştirilememiş, güç kaynağı DC olarak değiştirilmiştir (Şekil 3.10.5).



Şekil 3.10.5 Silisyum plakanın joule ısıtılması sırasında oluşan sıcaklık profili

Sıcak yüzey dairesel bir sıcaklık profiline sahiptir ve merkezden uzaklaştıkça sıcaklık düşmektedir. Bu sıcaklık profili ayrıca sıcaklık dalgalanmalarının bir telafisi olarak da çalışmaktadır. Örneğin 900C°'lik bir sıcaklık, yüzey üzerinde her daim oluşmaktadır fakat bu sıcaklığa sahip olan bant bazen konum olarak ileride, bazen geride oluşmaktadır. Grafit levhanın yüzeyi geniş bir sıcaklık aralığına sahip olduğundan (350 C° – 950 C°), KNT'ler veya KNF'ler uygun sıcaklık bandında büyür. Sıcak yüzey çok ince bir grafit veya silisyum levhadan yapıldığı için özellikle yükleme ve boşaltma sırasında eğilme momentine maruz kalmaktadır. Herhangi bir hasarı önlemek için AC akım bağlantı yerlerinde grafitin kırılmalarını engellemek için seramik bir destek yapılmıştır. Bu destekler öncelikle kilden yapılmış ve kurutulmuştur. Fakat fırınlanmadığı için oldukça kırılgan olup 1-2 kullanım sonrasında kırılmışlardır. Ardından seramik karodan kesilerek daha sağlam bir destek üretilmiştir (Şekil 3.10.6).



Şekil 3.10.6 Sıcak yüzeyde kullanılan grafitin kırılmaması için seramik destek tasarımı

Bağlantı alanı dirençlerini en aza indirmek için grafit plakanın her iki ucundaki teması iyileştirmek için bakır yassı plakalar kullanılmıştır. Diğer bir tasarım zorluğu, uzun proses süreleri uygulanması durumunda KF O-ringlerin şekillerini kaybetmesi sonucu sızıntılara neden olabilecek sıcaklık izolasyonunu çözmek olmuştur. Bu problem sonlu elemanlar metotu ile ısıl analiz yapılırken tasarıma eklenen bir kuvars boru ile çözülmüştür. Bu sorunu gerçek dünyada da çözmek için, sıcak yüzeyi saran ve ışınım ve iletim yoluyla paslanmaz çelik reaktör gövdesine ısı transferini sınırlayan boru şeklinde bir seramik izolatör geliştirilmiştir. Bu seramik borunun, vakumlama işlemini hızlandırmak için reaktörün vakum pompası bağlantı noktasına bakan bölümünde 20 mm 'lik bir emme deliği vardır (Şekil 3.10.7).



Şekil 3.10.7 Seramik termal izolatör boru

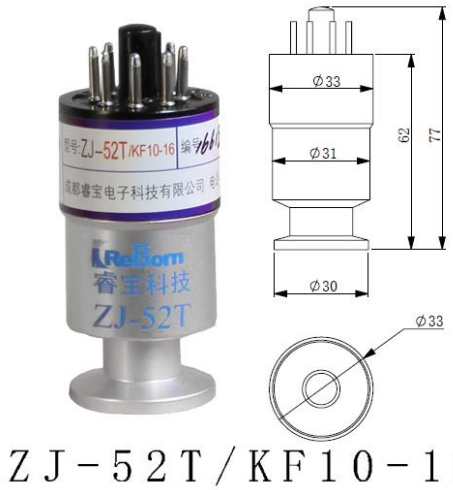
Ancak bu seramik boru, gözenekli yapısı nedeniyle vakumlama performansını olumsuz etkilemiştir. Ayrıca seramik borunun fırınlanması için uygun bir fırın bulunamaması ve ince cidarlı seramik üretim tecrübesinin olmaması nedeniyle seramik boruda çatlaklar meydana gelmiş ve proses zor tamamlanmıştır. Bir geliştirme olarak bir kuvars tüp alternatifi denenmiştir ve daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Kuvars borunun olumsuz sayılabilecek bir özelliği saydam yapısı nedeniyle ışınımı yeterince durduramamasıdır. Bu noktada alternatif bir çözüm birden fazla üretim döngüsü sonrasında kuvars borunun iç yüzeyinde oluşan kurumun silinmemesi olabilir. Sıcak duvarlı reaktör içindeki buhar akışını artırmak için reaktöre DC motorla çalışan bir pervanede yerleştirilmiştir. Hız ve yön olarak değiştirilebilen bu pervane, sıcak duvarlı CVD sistemine benzer şekilde buhar sirkülasyonunu kolaylaştırır. Bu pervane, etanol moleküllerinin ısıtılmış yüzeye çarpma hızını artırarak verimi artırır, ancak aynı zamanda sıcaklık profilini bozan ve belirli bir rpm seviyesinden sonra CNT verimini azaltan yüksek hızlı bir buhar akış profili oluşturur. Pervanenin dönüş yönü değiştirilebilir olduğu için işlem sırasında belirli aralıklarla bu işlemin yapılması tank içi sirkülasyonu arttırmaktadır.

Vakumlama işleminde 8 m3/h vakumlama kapasiteli döner kanatlı vakum pompası kullanılmaktadır. Vakum pompasında Çin menşeili, iki kademeli, teknik özellikleri Şekil 3.10.8’ de verilen bir pompa tercih edilmiştir.

parameter / Model		2XZ-2
Pumping speed (L/S)		2
treme pressure(P	Partial pressure	≤6×10^{-2}
	Full pressure	≤1.33
Negative gauge (MPa)		-0.01
speed (r/min)		1400
working voltage(V)		220/380
Motor power(Kw)		0.37
Inlet diameter (outside diameter)(mm)		Φ30
		KF-25
noise(dBA)		66
Oil capacity(L)		0.8
Pump oil temperature rise(° C)		5-40
Outline dimension(mm)		480×140×250
Gross weight / net weight(Kg)		22/20

Şekil 3.10.8 Vakum pompası teknik özellikleri

Reaktörün hacmi 0.001 m3'tür. Reaktördeki basınç, yukarıda belirtilen sızdırmazlık konfigürasyonu kullanılarak ortalama 4 dakikada 5x10-2 mbar'a düşürülebilir. Vakumlama yapıldıktan ve vakum pompası tanktan ayrıldıktan sonra reaktördeki mikro kaçaklar nedeniyle 2,5 mbar 'a kadar basınç artışı meydana gelmektedir. Bir başka basınç artışı nedeni de sıcak yüzey tutucu olarak porlu bir yüzey yapısına sahip olan seramiğin kullanılmasıdır, kuvars tüp kullanılarak yapılan denemelerde bu kayıplar azaltılabilmiştir. Yeni tasarımın tamamen KF bağlantı hedefi nedeniyle KF16 bağlantıya sahip bir vakum manometresi tercih edilmiştir (Şekil 3.10.9). Teknik detayları aşağıda verilen bu manometre içinde ince tungsten bir tel barındırmakta ve basınç düşüşü ile bu ince telin sıcaklığı dolayısıyla da direnci değişmektedir. Bu direnç değişimi de basınç değişimine dönüştürülür.



Şekil 3.10.9 KF16 uçlu direnç metoduyla çalışan basınç sensoru

Bu manometrenin kullanımında bir multimetre yardımıyla kutup başlarından direnç ölçümü yapılmış ardından da matematiksel bir dönüşüm uygulanmaya çalışılmıştır. Fakat multimetrenin çözünürlüğünün yeterli olmaması nedeniyle KF bağlantılı bu manometre kullanılamamıştır. Basınç, harici olarak ikinci tasarımda araştırma sonucu alınan bir pirani vakum ölçer kullanılarak ölçülmeye devam edilmiştir.

Sıcaklık iki farklı ölçme cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Reaktörün dış yüzey sıcaklığı, 1250 °C'ye ulaşabilen bir sıcaklık sensoru ve 550 °C'ye kadar sıcaklıkları izleyebilen bir kızılötesi el termometresi kullanılarak ölçülmüştür. Aşırı sıcaklığın O-ringlere zarar verme riskinden dolayı, dış yüzey sıcaklığını yakından izlemek özellikle önemlidir. Uzun süren denemelerde paslanmaz çelik gövde dışarıdan yüzeye su ile ıslatılmış süngerler veya hava üflemesi kullanılarak soğutulmuştur. Kritik sızdırmazlık alanlarının sıcaklığı O-ring yumuşama noktasının altında tutulursa proses çok uzun süreler boyunca sürdürülebilir. Reaktörün sıvı enjeksiyon portu bir küresel vana ve bir kör uç kapak kullanılarak çok düşük bir maliyetle çözülmüştür. Sıvı karbon kaynağı olarak ikinci tasarımda olduğu gibi etanol kullanılmıştır. Küresel vana kapalı pozisyondayken uygun miktarda etanol depolanır ve istenilen vakum seviyesine ulaşılıp sıcak yüzey ısıtıldıktan sonra vana açılarak hazneye sıvı etanol dökülür. Haznedeki sıcaklığın artması ve vakum seviyesine ulaşması nedeniyle etanol anında buharlaşmaya başlar. Bu sıralama ayrıca, vakum pompasına ömrünü kısaltacak olan etanol sızıntılarını da önler. Küresel vananın

dış ortama açık olan tarafı vakum alanından ayrılmış olduğu için art arda tankın içine etanol eklemek yüklemeler mümkündür. Uzun proses süreleri, ultra uzun CNT üretim süreçlerinde çok önemli bir unsurdur ve bu tasarımda dikkate alınmıştır.

Karbon kaynağı olan sıvı veya gazların ayrışması, kullanılan metal katalizöre bağlı olarak farklılık gösterir. Bu tasarımda temel karbon kaynağı olarak etanol tercih edilmiştir.
KNT üretim sürecinin adımları aşağıdaki gibidir:

1. Tüm reaktör sızdırmazlık noktaları ve O-ringler izopropil alkol ile temizlenir
2. Bağlantı direncini azaltmak için elektrik temas noktaları zımpara kağıdı ile temizlenir
3. Sıcak yüzey katalizör kimyasalına daldırma kaplama usulü ile (veya PVD kaplama) daldırılır
4. Sıcak plaka, yüksek amper beslemelerine bağlanır ve ısı yalıtımı yapacak olan seramik/kuvars silindire yerleştirilir
5. Tüm kapaklar kapatılır
6. Vakumlama işlemi $<5x10^{-2}$ mbar'a kadar yapılır
7. Sıcak yüzeye elektrik akımı verilir
8. Enjeksiyon portu sıvı karbon kaynağı sıvı ile doldurulur ve port kapatılır
9. Hazneye giden enjeksiyon portu açılır ve karbon kaynağı buharlaştırılır
10. Pervane başlatılır
11. Sentezleme süreci sürekli izlenir. Daha uzun bir işlem süresi durumunda, düşen vakum seviyesi yükseltilebilir ve etanol portu yeniden doldurulabilir.

20 dakika sonra CNT üretimi başlamaktadır. Sıcaklık seviyeleri kontrol altında tutulduğu sürece üretim süreci, planlanan işlem süresi dolana kadar uzatılabilir. Sentezleme işlemi tamamlandığında ilk olarak sıcak plaka akımı kesilir ve tankın yüzey sıcaklığı oda sıcaklığına düşürülür. Yüksek amperli kutupların bulunduğu kapak açılır ve sıcak yüzey çıkarılır. Reaktör açıldığında işlem tamamlanmış olur. Bir sonraki CNT üretim döngüsü için az miktarda hazırlık gerekmektedir. Her çevrim arasında sadece ısıtılan yüzey tekrar katalizör ile kaplanmalıdır. Sıcak yüzey tutucunun ve reaktörün iç yüzeyinin, birbirini

izleyen üç döngüden sonra izopropil alkolle ıslatılmış yumuşak bir doku ile temizlenmesi, kirliliği ve dolayısıyla KNT kalitesinin kaybını önlemek için yeterlidir.

Reaktör tasarımını doğrulamak için iki farklı CNT üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk imalatlarda karbon kaynağı olarak %99 saf etanol kullanılmıştır. CNT üretimi sırasında metal katalizör kullanımı hem bu alanda yapılan çeşitli çalışmalarla etkinliğini kanıtlamış hem de 2. reaktör tasarımında yapılan denemelerde kendisini kanıtlamıştır. Kaynak araştırması kısmında metal katalizörler ile KNT sentezi ile ilgili birçok referans paylaşılmıştır. Metal katalizörlerden demir, kobalt, nikel ve bunların bileşikleri en çok araştırılanlar arasındadır. Sağlık açısından yan etkileri en düşük seviyede olan demir nano-partiküller ve demir III nitrat $Fe(NO_3)_3$ katalizör olarak grafit ve silikon sıcak plaka üzerine daldırma yöntemi ile uygulanmıştır. İlk denemede grafit ve ikinci denemede silikon sıcak yüzeye uygulanmıştır. Demir nano parçacıkları da yine tez çalışması sırasında üretilmiş, dışardan tedarik edilmemiştir. Demir nano parçacıkları, $FeSO_4$, $FeCL_3$ çözeltilerinin bir ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde 300ml'lik bir beherde karıştırılması ve ardından Fe_3O_4 parçacığının amonyum hidroksit ile çökeltilmesiyle sentezlenmiştir. Katalizör olarak demir nano parçacık sentezi için denklemler şöyledir;

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\ NH_4OH \rightarrow 2\ Fe(OH)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4 \quad (3.5)$$

$$FeCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl \quad (3.6)$$

İlk denemede $FeSO_4$ ve $FeCL_3$ bileşiklerinden 200ml saf suya 3'er gram karıştırılmıştır.



Şekil 3.10.10 $FeSO_4$ ve $FeCL_3$ karışımının ısıtıcılı karıştırıcıda hazırlanması

Demir nano parçacıklarının boyutunu mümkün olduğunca küçük tutmak için amonyum hidroksit bir damlalık yardımıyla her 2 saniyede bir damla olacak şekilde damla damla eklenmiştir. 200ml saf su karışımının üzerine 100ml Amonyum hidroksit eklenmiştir. Çöken demir nano partiküller, yedi kez damıtılmış su ile ve iki kez de etanol ile durulanmıştır (Şekil 3.10.10).



Şekil 3.10.11 Demir nanopartikellerin mıknatıs yaklaştırıldığındaki tepkisi

Sıcak plakalar, katalizör ile kaplanmaları için demir nano parçacık çözeltisine daldırılmış, elektriksel temas alanları temizlenmiş ve hızlı bir şekilde sıcak yüzey tertibatına yerleştirilip, ardından reaktör kapatılmıştır. Vakumlama yapıldıktan sonra, kalan su veya etanol kalıntılarını kurutmak için sıcak plaka düşük bir sıcaklıkta (<300°C) çalıştırılmıştır. Aynı zamanda etanol portu yaklaşık 30 ml etanol ile doldurulmuştur. Sıcak yüzeyin merkezi 950°C'ye ısıtılmış ve etanol portu açılmıştır. İlk çalıştırmada 21 dakika ve ikinci çalıştırmada 30 dakika ve son üretimde de 40 dakika sonra reaktörün soğuması için sıcak yüzey kapatılmış ve proses sonlandırılmıştır. İlk üç validasyon üretiminde çalışma başına ortalama verim 0.4 gram olmuştur. İşlemin sonunda portlar açıldığında hala yoğun bir etanol buharı ve ayrıca reaktör tabanında sıvı etanol gözlemlendiğinden verim proses süresinin arttırılmasıyla ve tekrar katalizör beslemesiyle kolaylıkla arttırılabilir.

Maliyet karşılaştırması

Daha önce belirtildiği gibi, bu yeni tasarımın birincil hedeflerinden biri, KNT üretiminin toplam maliyetini en aza indirmek ve KNT üretim ekipmanını kolayca erişilebilir ve kullanılabilir hale getirecek açık kaynaklı bir cihaz yaratmaktır.

Sıcak duvarlı reaktörlere kıyasla ana maliyet tasarrufu, fırın, akış ölçerler ve gaz tanklarının ortadan kaldırılmasıdır. Kuvars/çelik boru, contalar, boru bağlantıları ve vakum pompası gibi diğer reaktör bileşenleri sıcak duvarlı tankların tasarımlarıyla eşdeğerdir. Bu tez çalışmasında tasarlanmış olan soğuk duvarlı CVD reaktörünün en büyük ekonomik faydası aşağıdaki parçaların düşük maliyetle üretimi ve kullanımından kaynaklanmaktadır:

- Standart ölçülerde düz paslanmaz çelik boru
- Akışkan enjeksiyon portu olarak KF uçlu küresel vananın kullanılması
- Silikon contalı kolay üretilebilir bakır besleme kutupları
- Seramik sıcak yüzey tutucuları
- Bakır sac malzemeden yapılmış bakır mastarlar ve fikstürler.

Bointon, Barnes, Russo, & Craciun, (2015), sıcak duvarlı CVD reaktörleri ile soğuk duvarlı CVD reaktörlerinde üretilen KNT'lerin maliyet karşılaştırmalarında, soğuk duvarlı CVD reaktörlerinin maliyetinin 3 kat daha düşük olduğunu göstermiştirler.

Çizelge 3’de Türkiye'deki işçilik maliyetleri dikkate alındığında toplam maliyeti 498 $ olan mevcut CVD reaktörünün maliyet unsurlarını ayrıntılı olarak listelemektedir.

Çizelge 3 Düşük maliyetli CVD reaktör masraf çizelgesi

Parça	**Adet**	**Birim fiyat ($)**	**Toplam ($)**
Çelik boru 500mm	1	20	20
KF50 flanş + o-ring+ kör tapa	2	24	48
KF25 flanş + o-ring+ kör tapa	1	21	21
Bakır besleme	2	14	28
Gözetleme camı	1	13	13
KF16 flanş + o-ring + kör tapa	3	17	51
KF25 vakum vanası	1	63	63
KF16 vakum vanası	1	60	60
Kaynak işçiliği	1	25	25
4 kutuplu besleme	1	70	70
KF16 küresel vana	1	45	45
KF25 çelik hortum	1	25	25
Seramik/kuvars izolatör	1	9	9
Bağlantı parçaları (civata vb.)	1	20	20
Maliyet ($)			498

Parçalar çoğunlukla yerel tedarikçilerden tedarik edilmiştir. Vanalar ve KF flanşları Çinli satıcılardan tedarik edilmiştir. Tedarikçi seçimine göre tabiki fiyatlar değişebilecektir. Vakum pompası, güç kaynağı ve manometre maliyetleri karşılaştırmaya dahil değildir. Eğer bahsi geçen bu cihazlar daha önceden laboratuvar şartlarında mevcut değilse, tedarik maliyetleri yaklaşık olarak Vakum pompası 700$, Manometre 100$ ve güç kaynağı 100$ olacak şekilde planlanabilir.

Prosesin elektrik tüketimi, Vakum pompası, AC güç kaynağı ve DC motor ile toplam 0,675kW/h olup, sıcak duvarlı reaktörlere kıyasla oldukça düşüktür.

3.11. Aluminyum Köpük Malzeme Üretimi

Köpük malzeme üretimi ile ilgili literatür araştırması sonrasında öncelikli olarak kapalı hücreli alüminyum köpük malzeme üretimi incelenmiş ve çeşitli denemeler yapılmıştır. Kapalı hücreli alüminyum köpük malzemede hücrelerin üretimi köpürtücü bir katkı vasıtasıyla yapılmaktadır. Uludağ Üniversitesi makine mühendisliği laboratuvarlarında daha önceden yapılmış çalışmalarda alüminyum tozu ağırlıkça %1 oranında titanyum hidrür ile karıştırılarak köpük üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu üretim metodunda titanyum hidrür ve alüminyum tozu karışımı istenilen boyutlardaki pres kalıpları içinde öncelikle preslenmekte ardından da fırında alüminyumun 660 derece olan ergime sıcaklığının üzerinde 780°C ± 10°C aralığında köpürtülmektedir. Bu metotta TiH_2 tanecikleri hidrojen gazı serbest bırakarak alüminyum içinde gaz odacıkları oluşturmaktadır. Bu odacıkların oluşmaya başlaması sonrasında doğru zamanda prosesi sonlandırmak önem taşımaktadır. Eğer gaz çıkışı ve köpürme işlemi başladıktan sonra doğu zamanda proses durdurulmazsa odacıklar orantısız büyümekte ve birleşmektedirler ve boyutsal olarak kaotik bir yapı oluşmaktadır. Bu tip homojen olmayan bir yapı deneysel olarak bir kompozit malzemenin mukavemet ölçümü deneylerinde kullanmak için uygun değildir. Çok sayıda test yaparak bu olumsuz etki azaltılabilecek olsa da deney maliyetleri ve özellikle de kısıtlı KNT miktarı nedeniyle kapalı hücreli alüminyum köpük üretimi tercih edilmemiştir.

Homojen bir köpük yapısının elde edilebilmesi için açık hücreli köpük yapısı daha uygun görülmüştür. Açık hücreli köpük üretiminde metal eriyiğin içine köpürücü bir gaz verilmesi veya spacer denilen yer tutucuların kullanılması temel metotlardan bazılarıdır. Bu metotlar arasında da dolgu malzemesi (spacer) kullanımı, kullanılacak KNT miktarının az olması nedeniyle tercih edilmiştir. Kullanılan metal alaşıma kıyasla dolgu malzemelerinin sahip olması gereken sertlik ve ergime sıcaklığı gereklilikleri vardır. Alternatif olarak 3 farklı dolgu malzemesi denenmiştir.

- Üre tanecikleri
- Kaya tuzu
- Azot-Fosfor-Potasyum gübre tanecikleri

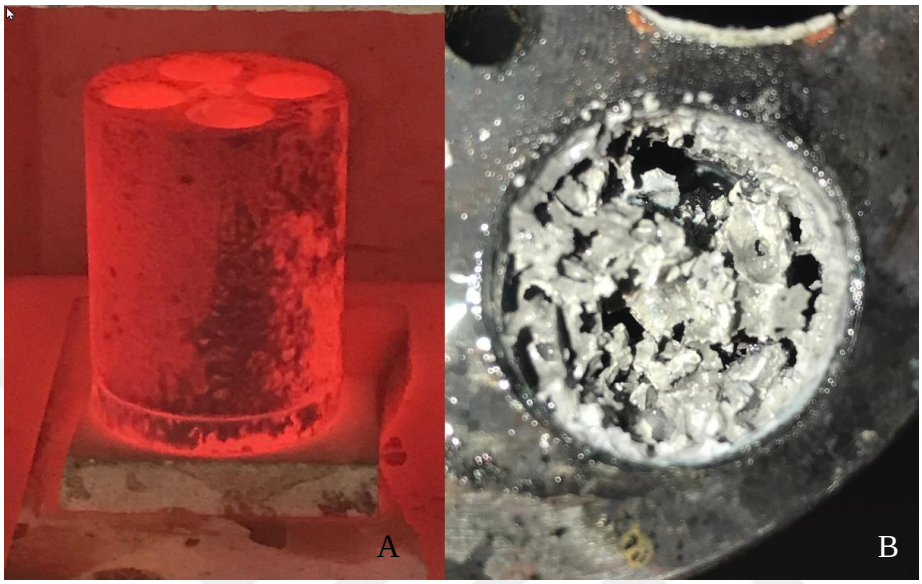
Bu dolgu malzemeleri arasında tuz en yüksek ergime sıcaklığına (801°C) sahiptir. Tuz taneciklerinin geometrileri küresel olmaktan uzak, genellikle biçimsiz sivri köşelidir. Bu geometrileri nedeniyle köpük yapı içinde yaratacakları boşluklar gerilim altında zayıf gerilim birikme noktaları yaratacaktır ve mukavemet düşüşüne sebep olacaktır. Ayrıca kaya tuzunun yapıdan uzaklaştırılması yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle eriterek mümkün olmamaktadır. Tuzun ergime sıcaklığına ulaşıldığında alüminyum yapıda çarpılmalar hatta kısmen erimeler yaşanmaktadır. Yapıdan uzaklaştırmanın bir diğer yolu su içinde eriterek yapıdan uzaklaştırmaktır. Yüksek ergime sıcaklığının dezavantajlarının yanında avantajları da mevcuttur. Tuz taneleri çok yüksek sinterleme sıcaklıklarına kadar geometrilerini kaybetmediği içi yapı bütünlüğü korunmaktadır. Ayrıca tuz tanelerinin üre tanelerine kıyasla daha sert oluşu nedeniyle daha yüksek basınçlarda şekillerini kaybetmemekte ve hacimsel olarak boşluk miktarını koruyabilmektedirler.

Deney 1 : Kaya tuzu ile atmosfer basıncında presleme ile köpük üretme denemesi
Kaya tuzunun ilk presleme ve presleme sonrası yapıdan uzaklaştırma denemesinde aşağıdaki parametrelerle deney gerçekleştirilmiştir.

Kaya tuzu ağırlık oranı: olarak %70
Presleme basıncı: 50MPa
Kalıp çapı: 20mm
Kalıp derinliği: 70mm
Sinterleme sıcaklığı 790°C
Sinterleme süresi 1 saat

Presleme işlemi sonrasında sıkıştırılmış alüminyum tozu içinde bulunan tuz taneleri su içerisinde tutulmadan 790°C fırında 1 saat süreyle tutulmuş, sonrasında fırından çıkarılmış ve su içerisinde tuz taneleri eritilmiştir. Bu eritme sırasında yapıda tuz tanelerinin geometrik olarak oldukça biçimsiz olması nedeniyle büyük boşluklar meydana gelmiştir ve köpük yapıda daha kalıp içindeyken çöküntüler meydana gelmiştir (Şekil 3.11.1). Bu denemenin sonunda kalıp içerisinde alüminyum tozunun tam olarak eriyemediği gibi eriyen kısımlar da kalıp duvarlarına yapışmıştır. Kalıptan çıkma

konusunda herhangi bir yüzey kaplaması kullanılmadığı için kalıbın ilgili gözlerinden eriyiğin çıkarılması ancak matkap kullanılarak yapılabilmiştir.
Bu denemeden çıkarılan dersler ile yeni bir kalıp ve proses tasarımı denenmiştir.



Şekil 3.11.1 **A)** Fırın içinde Deney1 kalıp görüntüsü **B)** Tuzların erimesi sonrası köpük yapı

Deney 2: Vakum altında indüksiyon ile dolgu malzemesi presleme olmadan TiH_2 köpük üretme denemesi

Tasarlanan yeni tasarım; vakum altında alüminyumunun indüksiyonla eritilmesi ve açılabilir bir kalıp içinde tuz tanelerinin etrafını kaplaması ardından da helyum ile vakum tankı içindeki basıncın arttırılması ve alüminyumun kaya tuzu taneciklerinin etrafını kaplaması planlanmıştır (Şekil 3.11.2).



Şekil 3.11.2 İndüksiyon bobini ile açılabilir çelik kalıp içerisine preslenmeden konan Aluminyum-tuz-TiH2 matris. İşlem başladıktan kısa bir süre sonra tüm karışım tankın içine dağılmıştır.

İndüksiyon ile ısıtma işlemi için 6mm çapında bakır tel 50mm iç çapta 7 sarım ile yüksek frekans devresine bağlanmıştır. Devrenin gücü 1000W değerinde olmakla birlikte devreyi 500W gücünde bir DC güç kaynağı ile besleyerek bakır sargının içindeki kalıp iç yüzeyinde 750°C gözlemlenmiştir. Önceki deneyde gözlemlenen kalıptan çıkarma problemine karşı silindirik iki parçalı bir kalıp tasarlanmıştır. Bu denemede vakum tankı olarak KNT üretiminde denenen ikinci tasarım kullanılmıştır. Bu tasarımda kullanılan kutup başlarına bakır sargı bağlanmış, tank zeminine de sıcaklığı gövdeye iletmemesi için bir ateş tuğlası yerleştirilmiştir. Bu şartlar altında yapılan ilk denemede alüminyum köpük oluşturma metodu olarak köpürücü ajan kullanılmıştır. TiH_2 miktarı %1 olarak kapalı köpük çalışmalarındaki referans değer olarak alınmıştır ve iki toz madde 30dk süreyle karıştırılmıştır. Alüminyum TiH_2 karışımı bakır sargıların içine yerleştirilen iki parçalı kalıbın içine sıkıştırılmadan dökülmüş ve vakumlama sonrası proses başlatılmıştır. Kısa bir süre sonra vakum altında TiH_2 taneciklerinin toz yapının içinden dışarıya uçtukları ve tankın içini kirletmeye başladıkları görülmüştür. Deney bu aşamada durdurulmuştur. Bu deneyden çıkarılan ders TiH_2 miktarının vakum altında, normal atmosfer basıncına kıyasla daha düşük oranda kullanılması gerektiği ve presleme vasıtasıyla olası tüm hava boşluklarının küçültülmesi gerektiğidir.

Deney 3: Vakum altında düşük presleme ile kaya tuzu tanelerinin üzerine toz şeklinde herhangi bir katkı olmadan alüminyum eklenmiştir. Bu denemede de vakumlama sonrası 2. Deneydeki düzenek kullanılarak kalıp ısıtılmaya başlandığında kalıbın içinden tuz taneleri dışarı doğru saçılmaya başlamış ve tüm tankın için alüminyum tozu ile dolmuştur.

Deney 4: Vakum altında kalıp içine konan tuz tanelerinin üzerine 30mm çapında 30mm boyunda alüminyum tozdan preslenmiş bir silindir konmuştur. Kalıbın ısıtılmaya başlamasıyla birlikte bu deneyde herhangi bir saçılma görülmemiştir. Bu durum presleme ile vakum ve sıcaklık altında genleşip alüminyum yapının dağılmasına neden olan küçük odacıkların ortadan kaldırılabildiğini göstermiştir. Deney toplam 1 saat sürmüş ve sıcaklık 750°C ye çıkmıştır. Deneyin son 10 dakikasında vakum pompası kapatılmış ve tankın iç basıncı 2 bar olacak kadar tanka Helyum basılmıştır. Helyumun amacı alüminyumu yapı içindeki boşluklara ittirmek ve gözenekli yapıyı oluşturmaktır. Bu deneyin sonunda preslenmiş alüminyum parçanın yüksek sıcaklıkta eridiği ve tuz tanelerinin üzerini kısmen kapladığı görülmüştür. Bu sıcaklığın yeterli olduğunu fakat sürenin daha uzun tutulması gerektiğini gösterir.



Şekil 3.11.3 İndüksiyon kalıbı içerisine yerleştirilen sıkıştırılmış alüminyum bloğun vakum altında yer tutucular üzerine eritilmesi

Deney 5: Bu deneyde azot-fosfor-potasyum gübresi adı verilen küresel dolgu malzemesi ile kare profilden üretilmiş bir kalıpta köpük malzeme üretimi denenmiştir. Deney sırasında kare şeklinde bir pres kalıbı olmadığı için alüminyum tozu preslenememiştir. İki parçalı kalıbın zeminine NPK gübreler doldurulmuş, üzerine de alüminyum tozu doldurulmuştur.

Npk topları çapları: 2-5mm

Presleme basıncı:0

Kalıp ölçüleri: 60x40x60

Fırınlama sıcaklığı 790 °C

Fırınlama süresi 1 saat

Deney sırasında yoğun bir koku oluşmuştur. Deney sonrası alüminyum yapının tam olarak eriyemediği gözlemlenmiştir. Kalıbın soğumasını hızlandırmak için üzerine su döküldüğünde ise ani bir tepkime ile yoğun gaz çıkışı ve gaz sıkışmaları kaynaklı patlamalar meydana gelmiş, köpük yapı tamamen dağılmıştır (Şekil 3.11.4). Yaşanan patlamalar nedeniyle npk gübre yer tutucu alternatifleri arasından çıkarılmıştır.



Şekil 3.11.4 NPK gübre ile yapılan denemede yaşanan patlamalar nedeniyle köpük yapı oluşmamıştır.

Deney 6: Bu deneyde üre taneleri dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır.
Üre topları çapı: 2-5mm
Presleme basıncı: 250MPa
Kalıp çapı: 30 mm
Kalıp derinliği: 60mm
Sinterleme sıcaklığı 650°C
Sinterleme süresi 1 saat

Preslenecek malzeme hazırlanırken ilk olarak üre taneciklerinin üzerine 50cm mesafeden bir kez su püskürtülmüş ve yüzeyleri nemli hale getirilmiştir. Bu nemli tanelerin üzerine alüminyum tozu dökülmüştür. Üre taneciklerinin yüzeyi ince bir toz tabakası ile kaplanmıştır. Ardından bu tanecikler kalıbın içine dökülecek alüminyum tozu ile karıştırılmış ve kalıba dökülmüştür. Birkaç presleme denemesi sonrasında preslenmiş alüminyum içinde homojen dağılmış üre tanecikli yapı elde edilmiştir (Şekil 3.11.5). Bu yapının içindeki üre taneleri su dolu bir kaba koyarak çözülmüştür. Çözme işlemi 5 kez su kabı içindeki su çözme gücünü arttırmak için değiştirilmiştir. Üre tanecikleri köpük yapının içinden çıkarıldıktan sonra sinterleme işlemi 650 °C de 1 saat süre ile yapılmış ve alüminyum köpük yapı elde edilmiştir. Bu yapı ve üretim yönteminin KNT ile güçlendirilmiş matris yapı oluşturmak için de en uygun yapı olduğuna kara verilmiştir.



Şekil 3.11.5 Üre taneleri ile homojen dağılmış hücre yapısı

Deney 7: Bu deneyde cam tozundan yapılmış küçük taneler dolgu malzemesi olarak kullanılmıştır.
Cam taneciklerin çapları: 1-6mm
Presleme basıncı 56MPa
Kalıp çapı: 30 mm
Kalıp derinliği: 60mm
Sinterleme sıcaklığı 650°C
Sinterleme süresi 1 saat

Bu deneyde basınç olabildiğince düşük tutulmuştur çünkü cam tanecikler elle sıkıldığında bile kolayca parçalanmaktadırlar. Alüminyumun ergime sıcaklığından çok daha yüksek sıcaklıklara uygun oldukları için ve suda erimedikleri için bu cam taneciklerin yapınan çıkarılması için özel bir işlem uygulanmamıştır. Düşük basınç altında presleme yapıldığı için sinterleme bu deneyde mutlaka gerekli görümüştür.

3.12. Alüminyum – KNT Kompozit Köpük Malzeme Üretimi

Tüm bu deneyler sonrasında alüminyum köpük malzemenin üretim süreci hakkında tecrübe kazanılmış ve üretim prosesi tasarımına geçilmiştir. Yer tutucu malzemesi olarak presleme sonrası yapıdan uzaklaştırılması kolay olması amacıyla üre seçilmiştir. Ayrıca iç yapının olabildiğince homojen olabilmesi için üre taneleri öncelikle 5mm gözenekli elekle ardından da 2mm lik elek ile elenmiştir. Bu sayede 2,5-4,5mm çaplarında taneler elde edilmiştir. Ayrıca köpük yapının düşük presleme kuvveti ve sıcaklıkla üretilen numunelerde de yeterince güçlü olması için ağırlıkça %1 oranında kalay, alüminyum-üre karışımına eklenmiştir. Kalıp boyutu hem çekme testi cihazlarına numunelerin bağlanabilmesine imkân sağlayabilecek, hem de köpük malzeme içindeki üre yer tutucuların yeterince dağılmasına imkan sağlayacak kadar geniş boyutlandırılmıştır. Çap olarak 30 mm, derinlik olarak 60 mm seçilmiştir. Kalıp malzemesi ısıl işleme tabi tutulmuş X40CrMoV5 çelikten üretilmiştir (Şekil 3.12.1).

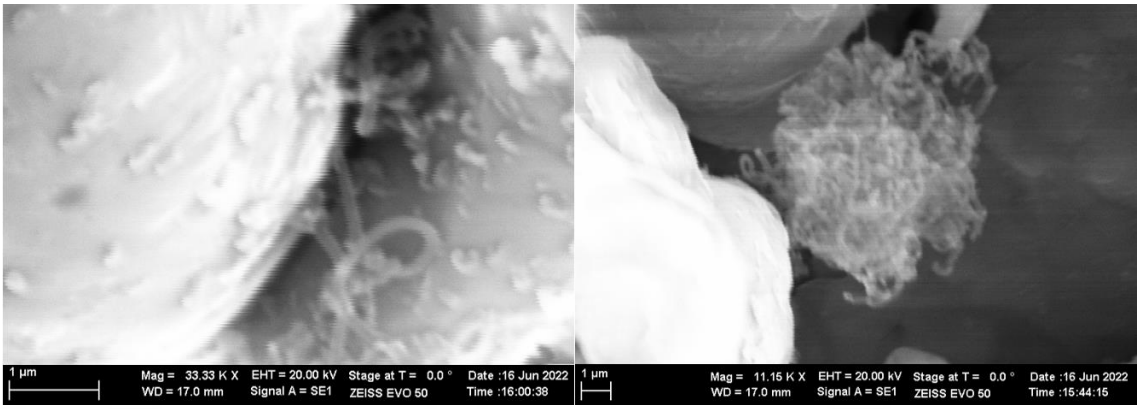


Şekil 3.12.1 Köpük malzeme üretiminde kullanılan Kalıp, maça ve pullar

Kalıbın içine konan alüminyum tozunun kalıptan çıkmasını engellemek içinde kalıp boşluğunun iki ucuna 8mm kalınlığında 30mm çapında sıkı geçme pullar kullanılmıştır. Numunelerin kalıptan çıkma sırasındaki sürtünme kuvvetini azaltabilmek için kalıp iç yüzeylerini kayganlaştıran MOLYKOTE powder spray sprey kullanılmıştır.

Daha önceden üretilen karbon nanotüplerin alüminyum toz ile karıştırılması çelik bilyalarla ezme (ball milling) yöntemiyle yapılmıştır. Burada kullanılan cihaz kısa sürede mevcut imkanlarla geliştirilmiştir. 8mm çapındaki bir cam bilya ve 4mm çapında 5 çelik bilya kullanılarak çevirici motorunun eğimi ayarlanabilir bir laboratuvar karıştırma cihazına bağlanan bir cam kabın içinde değişken sürelerde karıştırılmıştır. Cam kabın çapı 100mm, derinliği 80mm'dir. Karıştırma sırasında kap 30° ile 60° açıda tutulmaktadır. Karıştırma hızı ve kap eğimi belirlenirken ezici bilyaların merkezkaç kuvveti ile cam kabın duvarlarına yapışmayacağı ve sürekli olarak KNT-alüminyum tozuna belli bir momentumla çarpacağı hızlar seçilmiştir. Karışımın yeterli miktarda karışıp karışmadığı renge bakılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca 90 dk. süreyle karıştırılmış %4 ağırlık oranına sahip KNT-alüminyum karışımı SEM cihazında incelenmiş ve alüminyum tanecikleri arasında karbon nanotüpler gözlemlenmiştir. SEM fotoğraflarında yüzey üzerine

yapışmış KNT'lerin yanında tanecikler arasında hala yumak halinde duran KNT'lerde gözlemlenmiştir (Şekil 3.12.2).



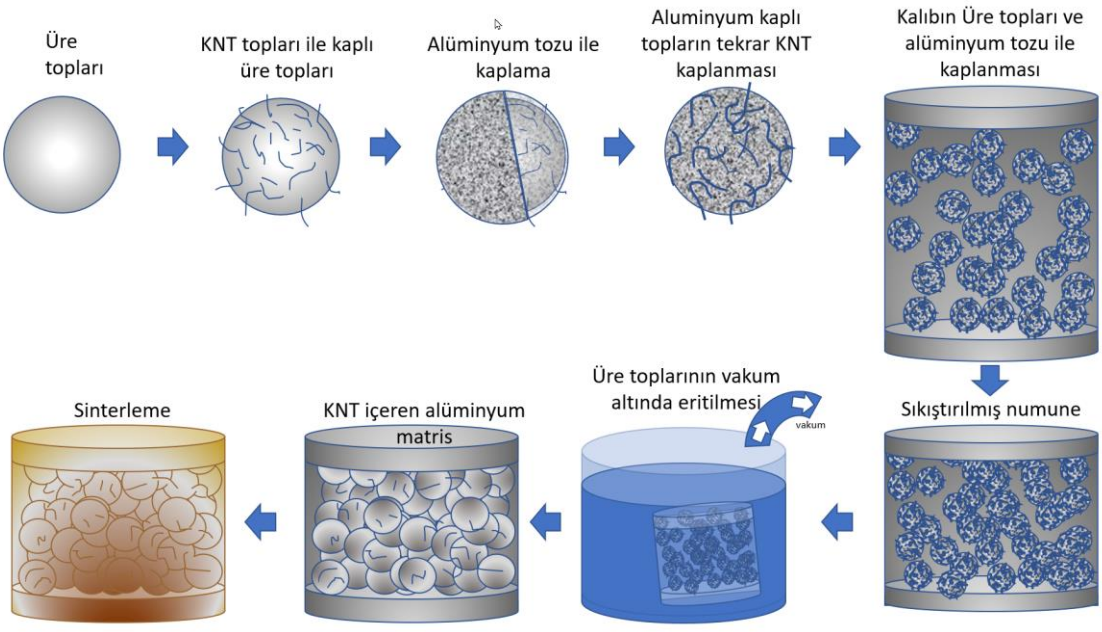
Şekil 3.12.2 KNT-Aluminyum toz karıştırma sonrası KNT'lerin dağılımı

Burada bir optimum noktanın bulunması önemlidir. Tüm KNT yumaklarının açılması gibi bir hedefle hareket edildiğinde KNT boylarında belirgin bir düşüş oluşmakta, KNT'ler 10µ civarına kısalmaktadır. Tanecikler arası bağlayıcı etki yaratabilmek için tanecik boyutuyla doğru orantılı olacak şekilde KNT boyunun tanecik boyutundan daha yüksek olması gerektiği düşünülmektedir. Bu bilgi herhangi bir kaynaktan alınmamış olup tez çalışması sırasında gözlemlenmiş ve düşünülmüştür. Bu konuda bir hipotez ortaya atılıp doğrulanması için deneysel çalışmalar yapılabilir.

3.13. Köpük Malzemenin Hücrelerinin Odaklı Güçlendirilmesi Yöntemi

KNT'lerle güçlendirilmiş metal kompozit yapılarda KNT'lerin tüm yapıya dağılması oldukça homojen bir mukavemet artışı sağlamaktadır. Eğer kompozit malzeme büyükse bu durum yüksek miktarda KNT kullanımına sebep olmakta ve kompozit malzemenin maliyetini arttırmaktadır. Sonlu elemanlar analizi metotlarının gelişmesi ile birlikte parça üzerindeki gerilme yoğunlaşmaları daha doğru bir şekilde kestirilebilmektedir. Geliştirilen bu metodun temel mantığı da toz metalürjisi metodu ile üretilen kompozit parçalarda gerilmelerin yüksek olduğu bölgelerde KNT'lerin odaklı bir şekilde yerleştirilmesi ile daha düşük miktarlarda KNT kullanımı ile ihtiyaç duyulan mukavemet seviyesine ulaşmaktır. Köpük malzemelerin yer tutucular vasıtasıyla üretilmesi bu tip bir güçlendirme işlemi için özellikle uygundur. Köpük malzemelerde mukavemetin en düşük

olduğu bölgelerin hücre duvarları olduğu hem bu tez çalışmasında gözlemlenmiş hem de literatürdeki benzer çalışmalarda görülmüştür. Bu bilgiden hareketle hücre duvarlarının güçlendirilmesi için bir yöntem düşünülmüştür. Hücre duvarları köpük malzemenin içine yerleştirilen üre taneciklerinin bire bir yansıması şeklinde olduğu için üre taneciklerinin etrafında yerleştirilecek yoğun miktarda KNT'nin istenilen mukavemet artışını sağlayacağı fikri bulunmuştur. Bu yoğunlaştırma üre-alüminyum tozu karışımı öncesinde, üre taneciklerinin yüzeylerinin KNT-alüminyum tozu ile kaplanmasıyla elde edilmektedir. Bu kaplama 2- veya 3 adımda gerçekleşmektedir. Öncelikle üre taneleri yapıdan buharlaşma yoluyla kolaylıkla uzaklaşabilecek izopropil alkol ile spreyleme yöntemiyle nemlendirilmekte ardından da KNT- alüminyum tozu kaplanacak üre miktarının ağırlıkça %10'u olacak şekilde küçük miktarlarda eklenmektedir. Üzeri kaplanan üre taneciklerinin üzerine artık yeni toz taneleri yapışamayacak hale gelindiğinde tekrar izopropil alkol kullanılarak yüzeyleri nemlendirilmekte ve üzerlerine tekrar KNT- alüminyum tozu dökülmektedir. Bu işlem istenildiği kadar tekrarlanabilir fakat asıl amaç olan gerilme bölgelerinde yeterince KNT yoğunluğuna ulaşıldıktan sonra daha fazla eklenmesinin mukavemet artışına etkisi olduğu gibi kompozitin maliyetini de arttıracaktır (Şekil 3.13.1).



Şekil 3.13.1 Odaklı KNT güçlendirmesinin proses akışı

Yeterli sayıda katman oluşturulduktan sonra son bir saf alüminyum kaplama yapılması KNT'lerin konsantrasyon bölgelerinde kalmalarını kolaylaştıracaktır. Bu bölgelerde kalayında ağırlıkça %1 oranında bulunması sinterleme sırasında KNT'lerin alüminyum tozları ile daha güçlü bir bağ oluşturmasını sağlayacaktır. Presleme sonrası üre taneleri suyla uzaklaştırıldığında KNT-Alüminyum karışımı bozulmadan bütünlüğünü korumaktadır.

Alüminyum köpük malzemenin üretiminde aşağıdaki adımlar izlenmiştir;

1. Önceden elenmiş üre tanecikleri ağırlıkça %25 oranında üre, %75 alüminyum olacak şekilde alüminyum tozu ile yaklaşık 5 dakika boyunca karıştırılmaktadır. Üre tanecikleri üzerinde bulunan doğal nem nedeniyle karıştırma sırasında tanecikler hızlıca alüminyum tozu ile kaplanmaktadır.
2. Alüminyum-KNT karışımı ile üretilen numunelerde öncelikle üre taneciklerinin yüzeyleri izopropil alkol ve bir sprey kabıyla hafifçe nemlendirilmektedir ve ardından üzerlerine 2 gramlık miktarlarla KNT-alüminyum karışımı dökülmektedir. Böylece odaklanmış bir şekilde köpük malzemenin hücreleri güçlendirilmektedir.
3. Kalıbın tek tarafına sıkı geçme pul çakılmasının ardından kalıbın içi kayganlaştırıcı sprey ile kaplanır. Bu kaplamada sadece ince bir film oluşturmak yeterli, fazla sıvının kalıptan boşaltılması gereklidir.
4. Kalıp içine konacak karışım miktarı 50gr olacak şekilde elektronik tartıda tartılarak bir huni vasıtasıyla kalıp içine doldurulur. Doldurma sırasında kalıbın içinde bir miktar ön sıkıştırma yapılarak kalıbın içine 50gr lık karışımın sığması sağlanmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta ara sıkıştırmaların en az 2 veya 3 seferde yapılması, birbirine yapısal olarak tam bağlanamayan ara katmanlar yaratmamaktır. Ayrıca kalıbın üst kısmında ve alt kısmında saf alüminyum tozu kullanılarak üretilen köpük malzemeye göre daha yoğun, yüksek mukavemetli bölge yer almaktadır.
5. Alüminyum ile doldurulan kalıbın üst pulu kapatıldıktan sonra hidrolik preste (Hürsan 100T) bir maça yardımıyla küçük adımlarla hedeflenen pres basınç seviyesine getirilir ve 60 saniye süreyle bu basınç seviyesinde bekletilir. Ardından yine küçük adımlarla basınç azaltılır ve içi boş bir silindirik parça vasıtasıyla

tekrar pres kullanılarak kalıbın altından hem pulların hem de preslenmiş parçanın çıkarılması sağlanır. Kalıptan çıkan numunenin köşeleri hafifçe eğelenerek silindirik form elde edilir.

6. Preslenmiş numunenin içinde bulunan üre taneciklerinin yapıdan çıkarılabilmesi için numune su dolu bir vakum kabının içine yerleştirilir ve kabın içindeki hava bir vakum pompası vasıtasıyla 5 dakika süreyle boşaltılır. Bu işlem numunenin içindeki havanın çıkmasına ve yerlerine suyun dolmasına sebep olur böylece numunenin içindeki üre erimeye ve suya karışmaya başlar. Bu işlem en az 3 kez tekrarlanır. Ardından numuneler son bir kez suyla durulanır ve sinterleme işlem için hazır hale gelir.
7. Sinterleme işlemi rezistanslı bir fırında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Sinterleme sırasında fırın içinde gaz hale geçen üre kaynaklı oldukça yoğun ve bir duman çıkışı olmaktadır. Sinterleme sırasında aynı sıcaklıkta farklı sürelerde fırınlanacak numuneler hep birlikte fırına konmakta, süresi dolan numuneler sırasıyla çıkarılmaktadır. Ayrıca sinterleme sonrası soğutma adımı fırın dışında oda şartlarında gerçekleşmektedir.

Deney tasarımı için parametrelerin belirlenmesinde aşağıdaki kriterler dikkate alınmıştır;

- Presleme kuvveti su ile üre tanelerinin eritilmesi sırasında numunenin dağılmasını engelleyecek kadar yüksek olmalıdır. Aynı zamanda büyük bir kuvvet aralığını kapsayıp kuvvet değişiminin etkisini gösterecek kadar büyük değişim göstermelidir. Ayrıca kalıp malzemesinin mukavemeti ve pres makinasının sınırları açısından da risk yaratmamalıdır. Bu bilgiler göz önünde bulundurularak, hidrolik silindir iç basıncı sırasıyla 50 MPa ve 150MPa olacak şekilde seçilmiştir. Bu basınç değerlerinin pres ağırlığı olarak karşılığı üreticiden alınan tabloya göre aşağıdaki gibidir.

  Üst seviye: 150 Mpa =62289kg

  Alt seviye: 50 Mpa =20763kg
- Sinterleme sıcaklığı seçiminde özellikle üst değer alüminyum ’un ergime sıcaklığı olan 660°C’ye yakın seçilmiş, alt sıcaklık ise sıcaklık etkisini yeterince gösterecek kadar düşük fakat üre taneciklerinin de yapı içinde eriyip yapıdan uzaklaşabileceği kadar yüksek seçilmiştir.

Üst seviye: 635°C

Alt seviye: 300°C

- Sinterleme süresi seçiminde özellikle numune boyutları dikkate alınarak sıcaklığın tüm numunede aynı seviyeye gelmesini sağlayacak kadar ve üre toplarının yapı içinde eridikten sonra gaz çıkışını sağlayacak kadar uzun olmasına dikkat edilmiştir. Gaz çıkışının numunelerin öncelikle 140 derecede 30dk tutulması sonrasında da öngörülen sıcaklığa çıkarılması ve minimum 20 dakika tutulması sonrası tamamlandığı görülmüştür.

  Üst seviye: 120 dk

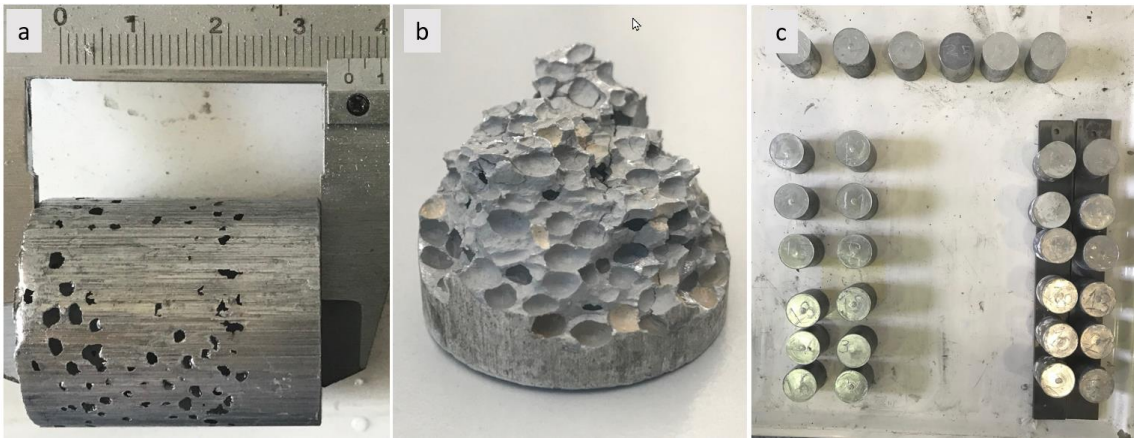
  Alt seviye: 20 dk
- KNT eklenmesi sürekli bir parametre olmayıp kesikli bir veri olarak deney tasarımına eklenmiştir. Numunelerin yarısında odaklanmış mukavemet artışı için bu tez sırasında geliştirilen KNT katkı yöntemi kullanılmıştır. Diğer yarısına ise herhangi bir katkı yapılmamıştır.

Deney tasarımı Minitab 20.3 yazılımında yapılmıştır. Deney tasarımı toplam numune sayısında düşüş sağlamak amacıyla tam faktöriyel yerine kesirli faktöriyel olarak seçilmiş fakat olası ölçüm dalgalanmalarına karşı tekrar sayısı 3 olarak belirlenmiş ayrıca orta noktalar da belirlenmiştir. Deney tasarımı Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 4 Deney tasarımı özeti

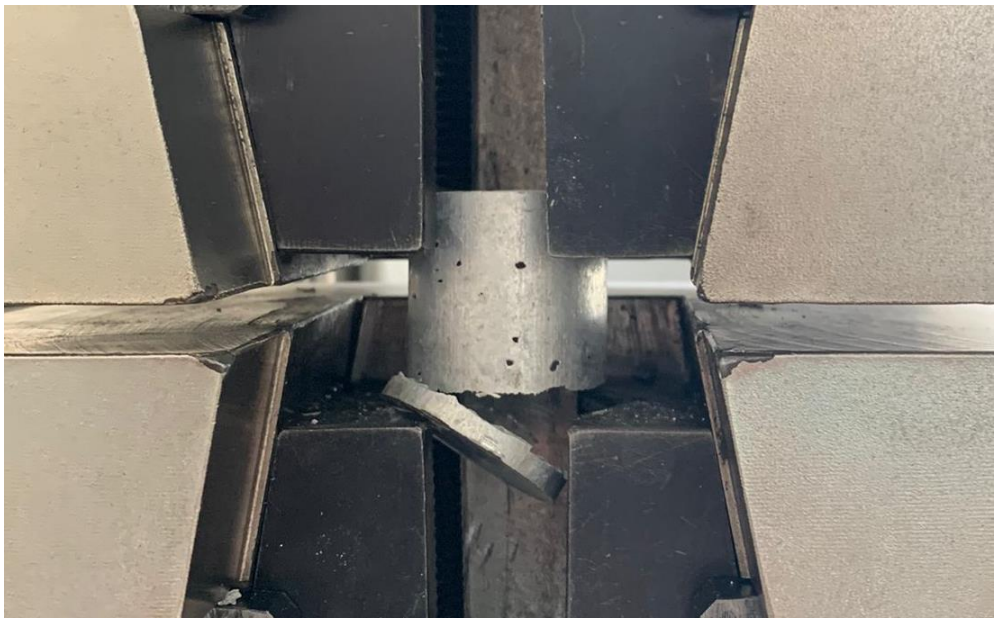
Faktörler:	4	Baz tasarım:	4; 8	Çözünürlük:	IV
Adım sayısı:	30	Tekrarlar:	3	Kesir:	1/2
Bloklar:	1	Merkez noktalar	6		

Toplam 30 numuneye ek olarak basma veya çekme testlerinde ayar yapabilmek için kullanmak üzere 10 adet de ek numune üretilmiştir. Numunelerin boyları 30mm-35mm arasında değişmektedir (Şekil 3.13.2).



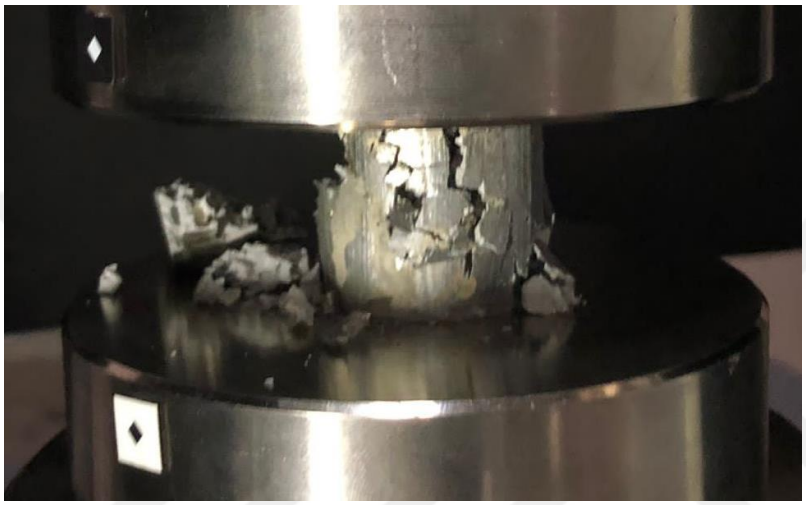
Şekil 3.13.2 Deney tasarımı numuneleri a) boy ölçümü b) iç yapı c) toplu görünüm

Deney tasarımına göre üretilen numuneler numaralandırılmış ve öncelikle çekme testi için üretilen ek numunelerle çekme testi denemeleri yapılmıştır. Çekme testleri sırasında en büyük zorluk yeterli çene genişliğine sahip cihaz bulmakta yaşanmıştır. Uludağ Üniversitesi makine mühendisliği laboratuvarlarındaki cihaz çene genişliğinin yeterli olması nedeniyle ayar numuneleriyle denenmiştir fakat çekme testinde numunelerin bağlama amaçlı saf alüminyum tozdan üretilen üst ve alt bölgelerinin özellikle 300C de sinterlenen numunelerde köpük bölge ile iyi yapışmaması nedeniyle kolayca koptuğu ve anlamlı sonuçlar elde edilmesini engellediği görülmüştür (Şekil 3.13.3).



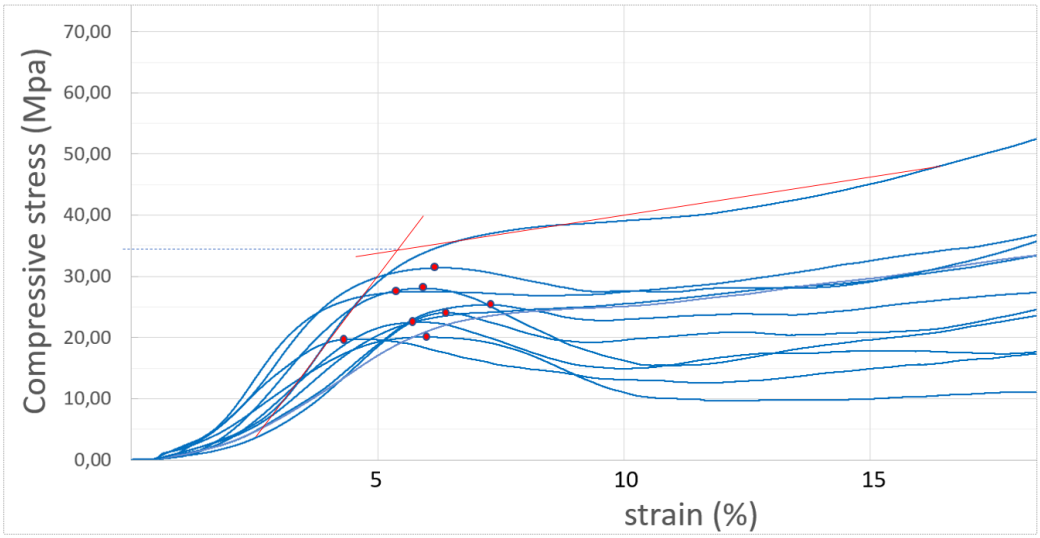
Şekil 3.13.3 Çekme testinde numunelerin üst ve alt kısmında bulunan tutma bölgelerinin kopması

Bu durumun üzerine numunelere çekme testi yerine literatürde genel geçer yöntem olarak belirlenmiş olan basma testi ile numunelerin incelenmesine karar verilmiştir. Basma testleri için Bursa Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında bulunan Shimadzu-ag-xplus250kn model test cihazı kullanılmıştır. Basma testi metal köpük malzemeler için tanımlanmış olan ISO13314 normuna göre gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.13.4).



Şekil 3.13.4 300C de sinterlenmiş bir numunenin basma testinde gevrek kırılışı

Normun gerekliliklerine göre basma hızı hesaplanmıştır ve 1,5mm/dk olarak belirlenmiştir. Her 5ms'de bir veri toplanmıştır. Test cihazı basma akma gerilmesini eğer bir lokal nokta varsa kendisi tespit etmekte, olmaması durumunda ise yine cihazın ürettiği csv dosyaları kullanılarak çizdirilen eğriler kullanılarak elastik bölgenin eğimini gösteren bir doğru ile plato bölgesinin eğimini gösteren eğrinin kesişim noktasından tespit edilmiştir (Şekil 3.13.5). Bu yöntem kısmen el becerisine dayanmakta olup, tez çalışması sırasında bu konuda bir belirsizlik olduğu tespit edilmiştir. Çizilen teğetlerin olabildiğince temsil ettikleri bölgelerin tamamını kapsamasına dikkat edilmiştir. Tespit edilen bu noktaların eğriler üzerine izdüşümleri de işaretlenmiştir.



Şekil 3.13.5 Alüminyum köpük malzeme Basma gerilmesi – uzama grafiğinde teğetler çizerek akma gerilimi tespiti.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

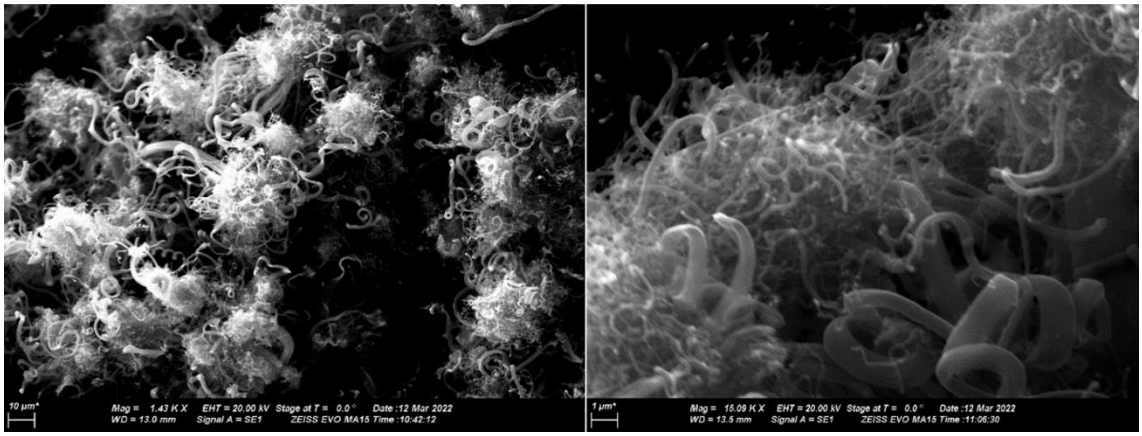
Bulgular başlığı altında öncelikli olarak
Üçüncü reaktör tasarımıyla birlikte üretimi yapılmaya başlanan karbon nanotüplerin üretim şartları, karakterizasyon sonuçları paylaşılmıştır. Ardından alüminyum köpük malzeme ile kompozit malzeme üretme çalışmalarının sonuçları paylaşılmıştır.

4.1. KNT Üretim Reaktörü Validasyon Sonuçları

Numunelerin karakterizasyonu

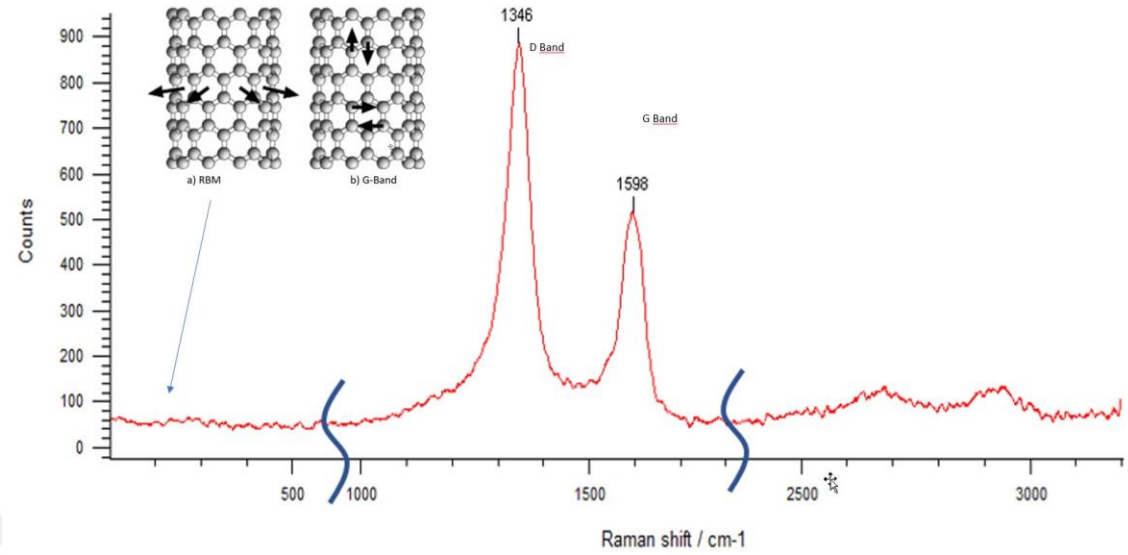
Reaktörün ilk çalıştırmasında üretilen numunelerin karakterizasyonu:
Üretilen numuneler önce SEM (Zeiss Evo 50) altında analiz edilmiştir. SEM görüntülerinde karbon nanotüp demetleri ve karbon nanofiber benzeri yapılar görülmüştür. Çapları 100 nm ile 200 nm arasında değişmektedirler. KNT'lerin çap aralığı nedeniyle, üretilen numuneler çoğunlukla çok duvarlı KNT'lerdir. Bazı KNT'ler, daha önce Zhang Yong ve arkadaşları (2011) tarafından üretilen sarmal yapılar da sergiler.

Şekil 4.1.1'de görüldüğü gibi, katalizör partikül boyutundaki değişikliklerden dolayı çok çeşitli çaplarda CNT oluşumu görülebilmektedir.



Şekil 4.1.1 Demir nano-partiküller üzerinde üretilen KNT yumakları

Ayrıca numuneler Raman spektroskopisi ile incelenmiştir (Renishaw Centrus 1C4A88 532 nm) (Şekil 4.1.2).

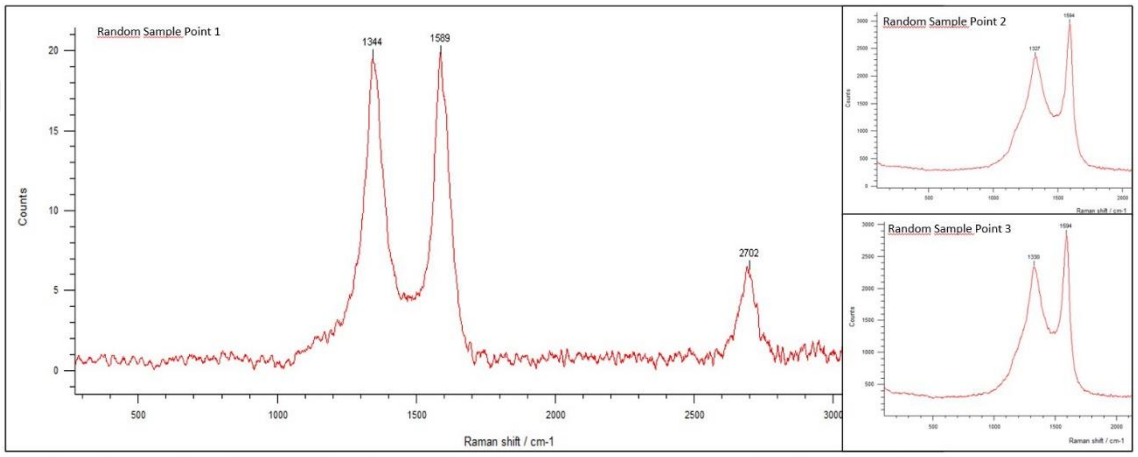


Şekil 4.1.2 Raman spektroskopisi grafiğinde D ve G bantları

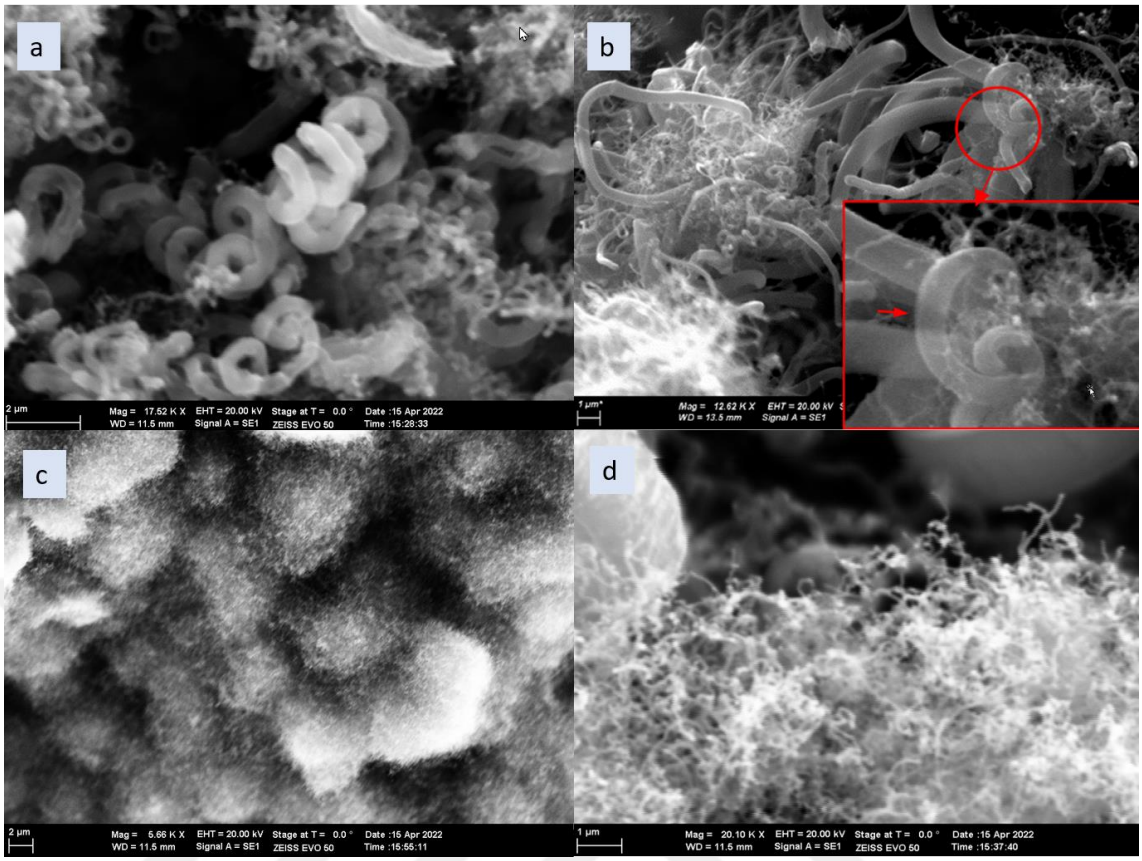
Raman spektroskopisi, elektronların titreşim seviyelerini ölçerek bir spektrum çizer. Dresselhaus M. S., Dresselhaus, Saito, & Jorio, (2005) yayınladıkları makalede karbon nanotüplerin raman spektrumunun ayırt edici olduğunu paylaşmışlardır. KNT'lerin D, G ve RBM (radyal solunum modu) gibi benzersiz özellikleri vardır. RBM öncelikle çaptan türetilen karbon nanotüplerin tipini belirlemek için kullanılır. KNT'lerin çapları 2nm'den küçük olduğunda faydalı sonuçlar verir. Bu çalışmada CNT çapları oldukça büyük olduğundan bu titreşim modu gözlenmemiştir. RBM'nin olmaması, üretilen CNT'lerin neden tek duvarlı nanotüpler (SWNT) yerine çok duvarlı nanotüpler (MWNT) olduğunu da göstermektedir. Şekil 4.1.2'de RBM ve G-Band arasındaki titreşim yönü farkı gösterilmiştir.

D ve G bantları ilk numune üretiminde açıkça gözlemlenmiştir. D bandının artan yüksekliği, KNT'lerin yapısındaki safsızlıklar hakkında ipuçları vermektedir. SEM görüntülerinde de görülebilen çok sayıda farklı MWNT türünün varlığı, artan G-bant genişliğine katkıda bulunur. Sürecin süresi, 2D bantların yüksekliği ve D/G yükseklik oranı üzerinde de etkilidir. İlk deneme üretiminde 21 dakikalık işlem, CNT üretimi için nispeten kısa bir süredir. Fukuhara, Misawa, Shimojo, & Shibuta, (2019) yaptığı çalışmaya göre artan proses süreleri, D/G bant oranını azaltacak ve 2B bandın yüksekliğini ise arttıracaktır (Şekil 4.1.3).

Numune karakterizasyonu sırasında, CNT benzeri, mikron boyutlarında, boru şekilli yapılar da keşfedilmiştir. Raman spektroskopisine göre, bu tür yapılar da KNT benzeri spektrum profillerine sahiptir ve Şekil 7-b'de görüldüğü gibi biraz şeffaftır. Yüzeyleri oldukça pürüzsüz, çapları 300 nm ile 700 nm arasında ve uzunlukları 10 ile 50 mikron arasında değişmektedir. Numune üretimi sırasında TEM analizine erişilememesine rağmen, bu alandaki araştırmacılar arası fikir alışverişleri sonucunda bunların karbon nanofiberler oldukları sonucuna varılmıştır. Yüzey düzgünlüğü, içi boşluklu yapı ve eğri hatta helezonik formları bu tür yapıların ayırt edici özellikleridir.



Şekil 4.1.3 İkinci üretimdeki numunelerin Raman spektroskopisi incelemesi



Şekil 4.1.4 A) Spiral formda KNT'ler B) Saydam özellikte karbon nanofiberler C,D) Demir nanopartikellerin üzerini kaplamış KNT yumakları

Reaktörün ikinci çalışmasında KNT kalitesini ve miktarını arttırmak için bazı parametre değişiklikleri yapılmıştır;

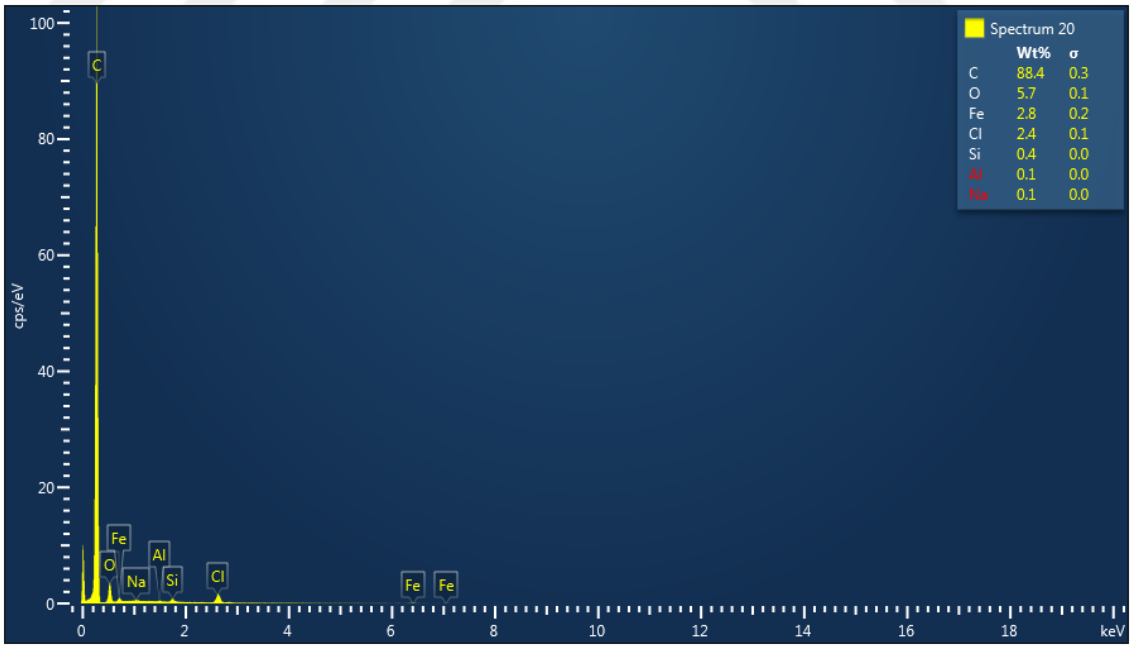
• Grafit yerine silikon sıcak plaka kullanımı.

• Seramik izolatör yerine kuvars izolatör kullanımı.

• İşlem süresinin 21 dakikadan 30 dakikaya çıkarılması.

Tek bir parametrenin etkisi incelenmediğinden ve reaktörün yetenekleri test edildiğinden, aynı anda birden fazla parametre değiştirilmiştir. İkinci çalıştırmanın SEM resimleri de aynı şekilde çeşitli boyutlarda CNT demetlerini ortaya koymaktadır (Şekil 4.1.4 a-d). İlk çalıştırmayla karşılaştırıldığında, yüksek yoğunluklu CNT demetlerine sahip alanlar, 50 nm ila 100 nm arasında değişen, azaltılmış çaplara sahiptir, bu da KNT kalitesi açısından olumlu bir gelişmedir. Şekil Şekil 4.1.4c'den, demir nano parçacıklarla kaplanmış silikon yüzeyin yoğun bir CNT kaplaması ile kaplandığı görülebilir. İkinci tur da aynı şekilde

şekil Şekil 4.1.4a da görülen sarmal CNT oluşumlarını göstermektedir. İlk çalıştırmayla karşılaştırıldığında, ikinci çalıştırmadan alınan numunelerin Raman bulguları (Şekil 4.1.3) CNT saflığında önemli bir gelişme göstermiştir. D/G oranı ikinci çalıştırmada >1,2'dir. Ayrıca ikinci çalıştırmada çok dar bir G bandı elde edilebilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, işlemin süresini 9 dakika uzatmak, CNT'lerin miktarını ve kalitesini artırmıştır. Numunelerin saflık oranını anlaşılabilmesi için numunelerdeki elementlerin EDX (energy-dispersive x-ray spectroscopy) analizi yapılmıştır. Bu analiz öncesinde numunelerdeki kirlilik oranının azaltılması için HCl asit ile saflaştırma işlemi uygulanmıştır. 0,5 gr KNT %20 ağırlıkça hazırlanmış 30ml HCL ile cam bir beher içinde bu işlem gerçekleştirilmiştir. Ardından deiyonize su durulama adımı uygulanmıştır. EDX analizinin sonuçlarına göre (Şekil 4.1.5) ağırlıkça karbon beklendiği gibi en çok gözlemlenen atom olmuştur. Karbonun ardından en çok gözlemlenen oksijen ve demir atomları katalizör olarak kullanılan Demir III Nitrat moleküllerinden parçalanarak ortaya çıkan ve oksitlenen demir atomlarının KNTlerin ilk oluşması sırasında yapının en başında veya en sonunda bulunmaları kaynaklıdır. Klor saflaştırmada kullanılan asit, Silisyum ise silisyum sıcak plakadan, KNT'lerin kazınması sırasında ortama karışan partiküllerdir.

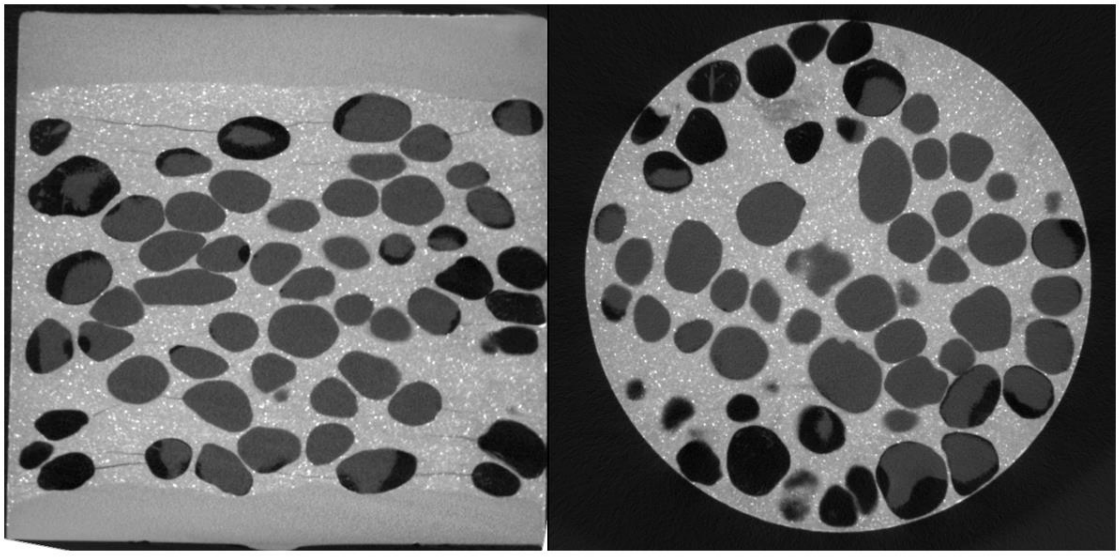


Şekil 4.1.5 KNT numunelerinin EDX spektrumu

Numunelerin aynı zamanda Bursa Tübitak Butal tesislerinde XRD ölçümleri yapılması denemesi de yapılmıştır fakat XRD için gerekli olan numune miktarının (10gr civarı) mevcut olmaması nedeniyle bu ölçüm gerçekleştirilememiştir.

4.2. Aluminyum-KNT Kompozit Köpük Malzeme Üretim Sonuçları

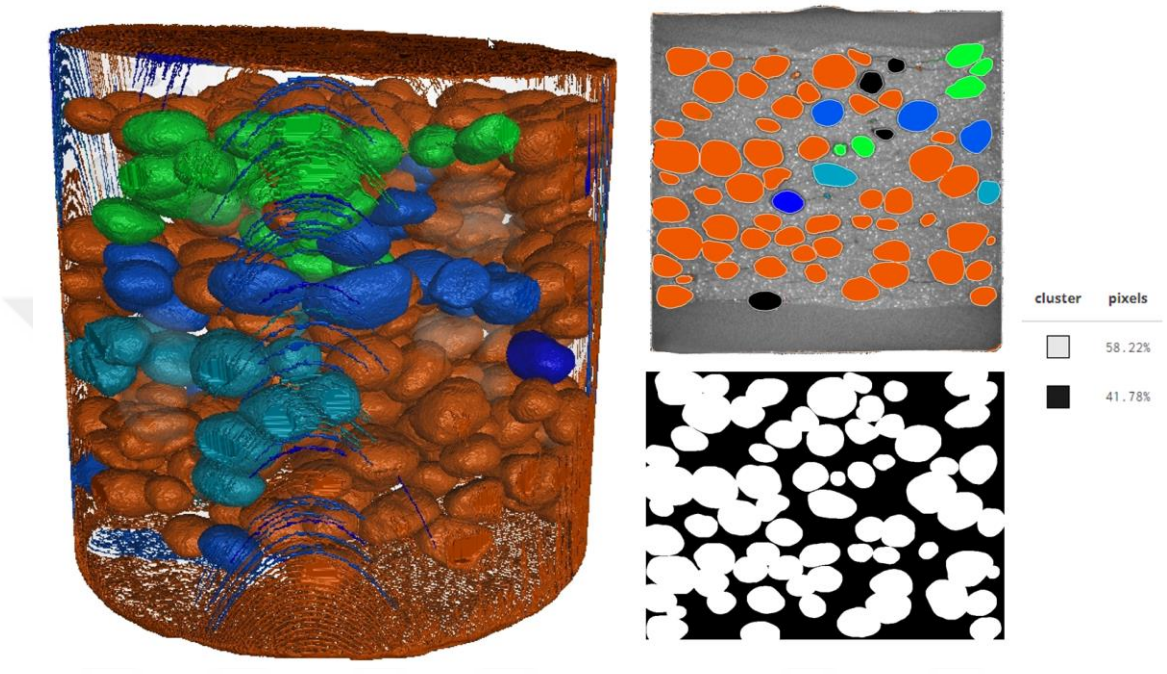
Üretilen numuneler öncelikli olarak köpük yapı içindeki hücrelerin eşit dağılımının kontrolü amacıyla endüstriyel bir bilgisayar tomografisi cihazıyla (GE Phoenix V|tome|x S) incelenmiştir. CT cihazı numuneyi iki eksende eksen başına 670 fotoğraf olacak şekilde her 50 mikronda bir dcm kesit görüntüsü alarak incelemiştir (Şekil 4.2.1). Kesit görüntülerinde göze çarpan bir nokta hücreler arasında yatayda oluşmuş çatlaklardır. Bu çatlakların presleme sırasında kalıptaki homojen olmayan presleme kuvvetleri sonu oluşan duraksamalı presleme ve yine aynı şekilde kalıptan çıkarma sırasında yaşanan eş eksenli olmayan kuvvetler kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu mikro çatlaklar sinterleme sırasında üre taneciklerin yarattığı ısıl gerilmeler nedeniyle daha da belirginleşmektedir.



Şekil 4.2.1 Alüminyum köpük numuneden iki eksende alınan kesit görüntüleri.

CT cihazının görüntüleme sonrası oluşturduğu stl dosyası sonlu elemanlar analizinde birebir bu alüminyum köpük malzemenin deneysel ve sayısal modeller kullanılarak yapılacak basma testi analizlerinin kıyaslanmasına imkan tanıyacaktır. Yine CT cihazı

kullanılarak numunenin 3 boyutlu modeli oluşturulmuş ve hücre boyutları sınıflandırılmıştır (Şekil 4.2.2). CT kesit resimleri online görüntü işleme yazılımı kullanılarak öncelikle siyah beyaz hale getirilmiş ardından da ilgili fotoğraf içindeki siyah beyaz oranı hesaplanarak porozite hesabı yapılmıştır ve %58 değeri bulunmuştur.



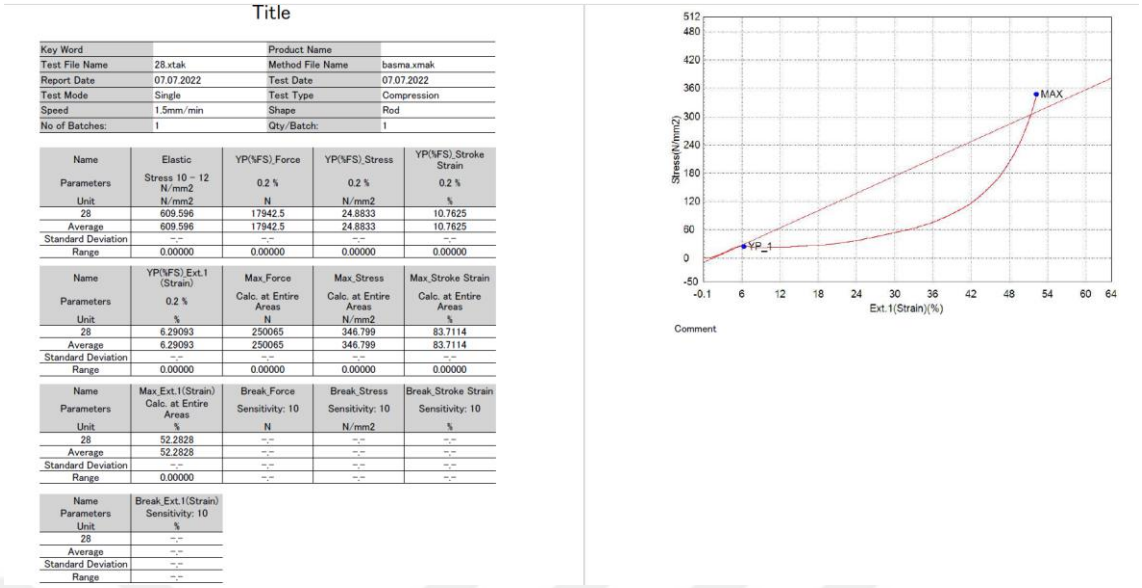
Şekil 4.2.2 CT destekli oluşturulan 3 boyutlu model ve hücre boyutlarının sınıflandırılması.

Köpük numunelerinin yoğunluğu da 4.1 numaralı formüle göre hesaplanmıştır.

$$Yoğunluk = Ağırlık \frac{}{Hacim * özgül\ ağırlık} \quad (4.1)$$

Bu formüle göre numunelerin köpük formundaki bölgelerinin ağırlığı 25gr, hacmi 17,6 cm^3 bulunmuştur. 2,7g/cm^3 olan alüminyumun özgül ağırlığı alındığında, yoğunluk 0,52 olarak ortaya çıkmıştır.

Basma testi sonuçları öncelikli olarak 4 faktörü de içerecek şekilde tüm ham veri kullanılarak yapılmıştır. Örnek bir numune için rapor Şekil4.2.3'teki gibi gözükmektedir.



Title

Key Word		Product Name	
Test File Name	28.xtak	Method File Name	basma.xmak
Report Date	07.07.2022	Test Date	07.07.2022
Test Mode	Single	Test Type	Compression
Speed	1.5mm/min	Shape	Rod
No of Batches:	1	Qty./Batch:	1

Name	Elastic	YP(%FS)_Force	YP(%FS)_Stress	YP(%FS)_Stroke Strain
Parameters	Stress 10 – 12 N/mm2	0.2 %	0.2 %	0.2 %
Unit	N/mm2	N	N/mm2	%
28	609.596	17942.5	24.8833	10.7625
Average	609.596	17942.5	24.8833	10.7625
Standard Deviation	–.–	–.–	–.–	–.–
Range	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Name	YP(%FS)_Ext.1 (Strain)	Max_Force	Max_Stress	Max_Stroke Strain
Parameters	0.2 %	Calc. at Entire Areas	Calc. at Entire Areas	Calc. at Entire Areas
Unit	%	N	N/mm2	%
28	6.29093	250065	346.799	83.7114
Average	6.29093	250065	346.799	83.7114
Standard Deviation	–.–	–.–	–.–	–.–
Range	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Name	Max_Ext.1(Strain)	Break_Force	Break_Stress	Break_Stroke Strain
Parameters	Calc. at Entire Areas	Sensitivity: 10	Sensitivity: 10	Sensitivity: 10
Unit	%	N	N/mm2	%
28	52.2828	–.–	–.–	–.–
Average	52.2828	–.–	–.–	–.–
Standard Deviation	–.–	–.–	–.–	–.–
Range	0.00000	–.–	–.–	–.–

Name	Break_Ext.1(Strain)
Parameters	Sensitivity: 10
Unit	%
28	–.–
Average	–.–
Standard Deviation	–.–
Range	–.–

Şekil 4.2.3 Alüminyum köpük örnek basma testi raporu (Shimadzu-ag-xplus250kn).

Ham veriler Çizelge 5'de verilmiştir. Testler sırasında 20 numaralı parçanın basma testinde bir bilgisayar donması yaşanmış ve veri kaybedilmiştir. Verinin yerine deney tasarımı 3 tekrarlı olduğu için aynı şartlarda üretilmiş diğer numunenin değeri yazılmıştır. Ayrıca 1. ve 18. Veriler yazılım tarafından sapkın veri olarak sınıflandırılmış, teyit edilerek datalardan çıkarılmışlardır. Ardından bu veriler kullanılarak yapılan faktöriyel deney analizinin faktör etki analizi de Çizelge 6'de paylaşılmıştır.

Çizelge 5 Faktörlü deney tasarımı çizelgesi ve basmada akma gerilimi sonuçları

StdOrder	RunOrder	CenterPt	Pressure	CNT	Sint_Temp	Sint_dur	stress Y
9	1	1	50	no	300	20	20,1
11	2	1	50	Yes	300	120	20,0
18	3	1	150	no	300	120	33,7
13	4	1	50	no	635	120	28,2
30	5	0	100	Yes	467,5	70	24,1
1	6	1	50	no	300	20	9,9
26	7	0	100	Yes	467,5	70	27,6
19	8	1	50	Yes	300	120	19,5
21	9	1	50	no	635	120	30,9
15	10	1	50	Yes	635	20	22,1
29	11	0	100	no	467,5	70	26,6
28	12	0	100	Yes	467,5	70	24,9
25	13	0	100	no	467,5	70	24,7
8	14	1	150	Yes	635	120	38,2
6	15	1	150	no	635	20	23,7
3	16	1	50	Yes	300	120	22,4
10	17	1	150	no	300	120	17,2
20	18	1	150	Yes	300	20	14,0
14	19	1	150	no	635	20	26,1
5	20	1	50	no	635	120	31,2
23	21	1	50	Yes	635	20	30,5
2	22	1	150	no	300	120	21,9
12	23	1	150	Yes	300	20	14,5
24	24	1	150	Yes	635	120	29,2
17	25	1	50	no	300	20	23,3
22	26	1	150	no	635	20	24,8
16	27	1	150	Yes	635	120	30,6
4	28	1	150	Yes	300	20	22,0
27	29	0	100	no	467,5	70	29,5
7	30	1	50	Yes	635	20	27,3

Çizelge 6 Deney tasarımının sonunda çıkan modelin terimleri ve etkileri

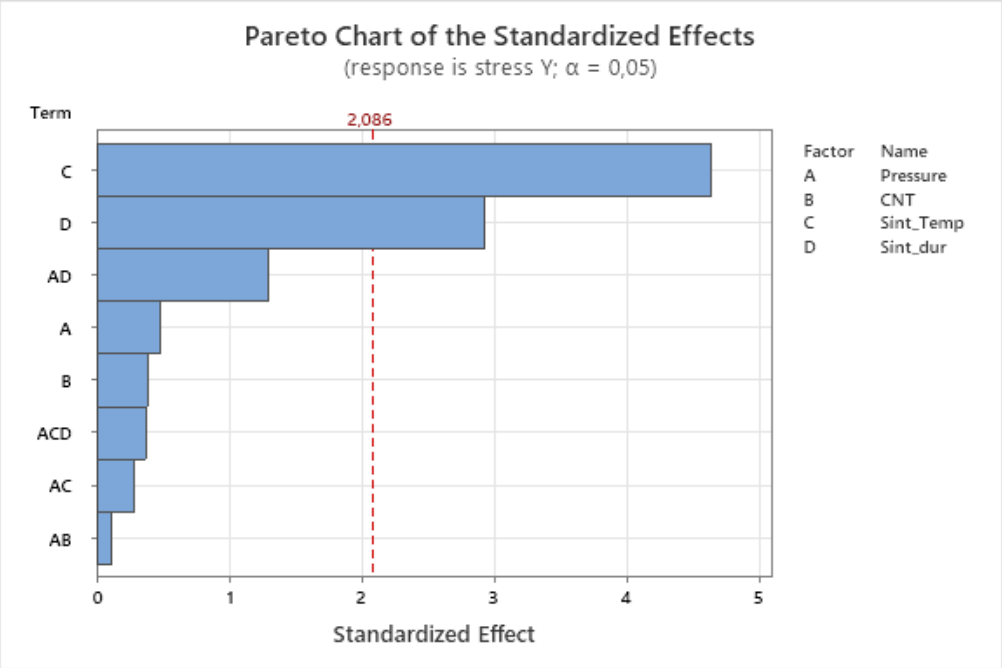
Term	Effect	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	VIF
Constant		24,123	0,667	36,18	0,000	
Pressure	-1,287	-0,644	0,667	-0,97	0,347	1,03
CNT	-1,40	-0,70	1,26	-0,56	0,585	4,64
Sint_Temp	8,888	4,444	0,667	6,66	0,000	1,02
Sint_dur	3,229	1,615	0,667	2,42	0,026	1,03
Pressure*CNT	2,404	1,202	0,667	1,80	0,088	1,03
Pressure*Sint_Temp	1,688	0,844	0,667	1,27	0,222	1,03
Pressure*Sint_dur	2,029	1,015	0,667	1,52	0,146	1,02
Pressure*Sint_Temp*Sint_dur	1,54	0,77	1,42	0,54	0,596	4,67
Ct Pt		2,11	1,42	1,48	0,155	1,01

Modelin toplam etkileşimlerin ne kadarlık bir kısmını tahmin edebildiğini gösteren R-sq değeride Çizelge 7'da verilmiştir. Bu değerin daha da iyileştirilebilir olduğu gözükmektedir fakat bu haliyle bile deney tasarımına deney boyutunun büyümemesi için katılmayan faktörler de dikkate alındığında yüksek bir orana erişilmiştir.

Çizelge 7 Matematiksel model özeti

S	**R-sq**	**R-sq(adj)**	**R-sq(pred)**
3,07997	78,19%	67,28%	47,31%

Bu veriler kullanılarak Minitab programı en belirgin etkenleri pareto tablosunda Şekil 4.2.4'deki gibi listelemiştir.

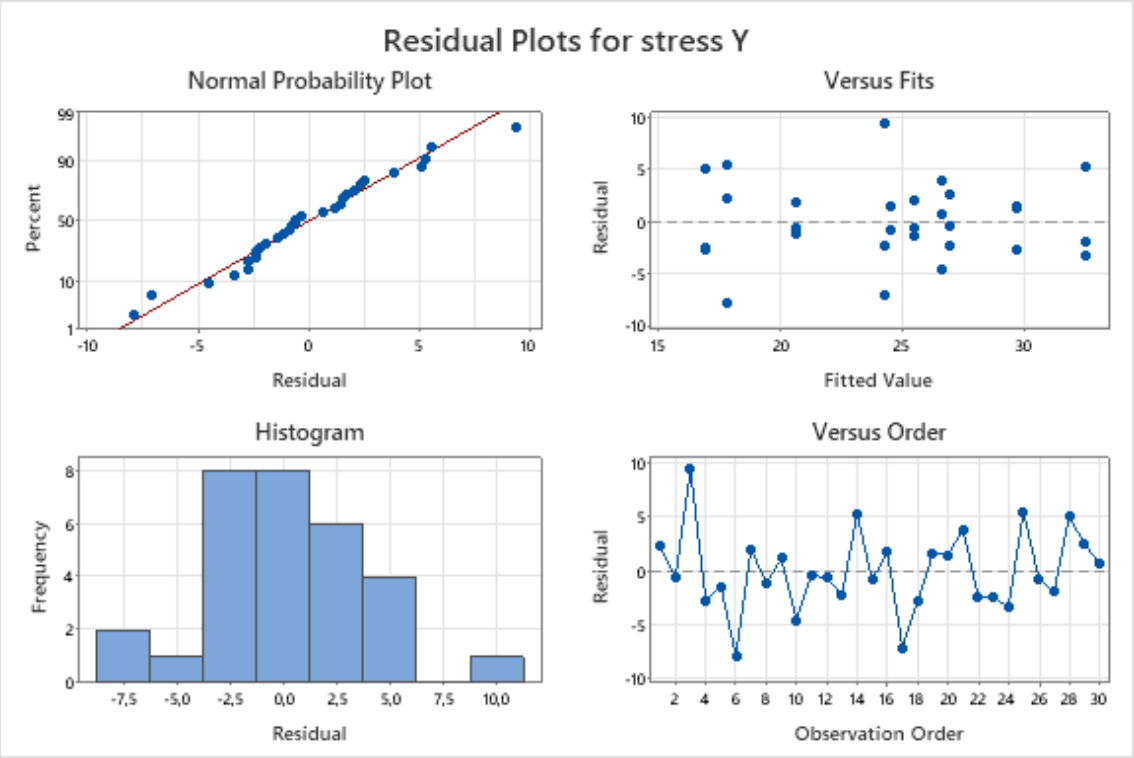


Şekil 4.2.4 faktörlerin etki sıralaması. Ana faktörlerin yanında etkileşimlerde gösterilmiştir.

Mevcut verilerle regresyon analizi yapılmış ve formül 234 bulunmuştur.

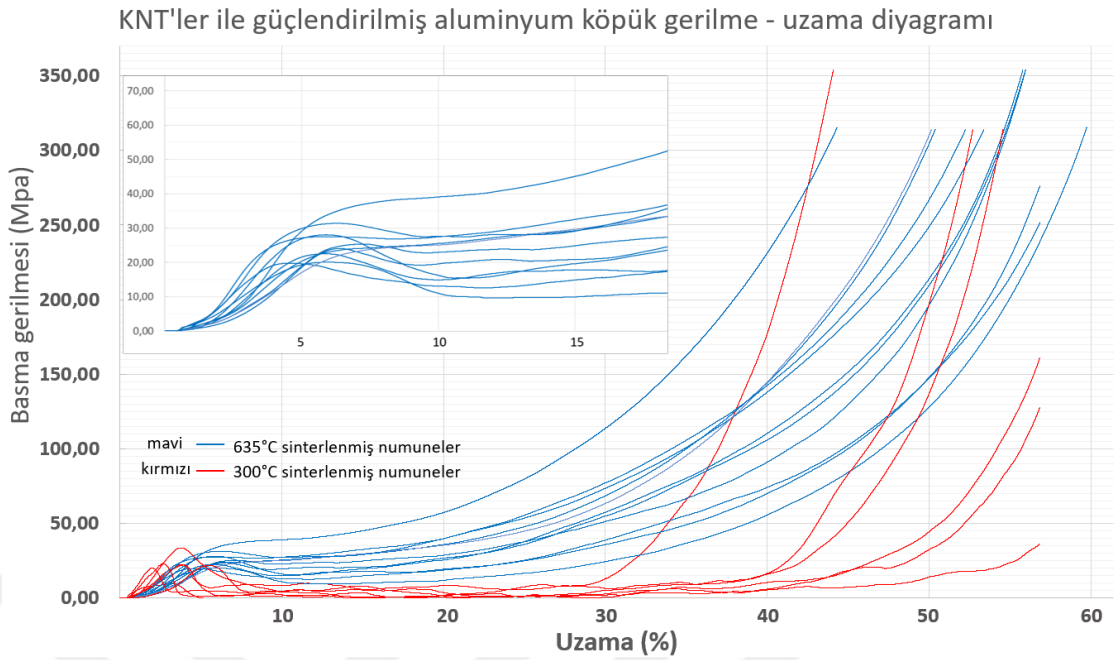
StressY = 24,121 + 0,437 Pressure - 0,70 CNT + 4,229 Sint_Temp + 2,662 Sint_dur+ 0,104 Pressure*CNT - 0,254 Pressure*Sint_Temp + 1,179 Pressure*Sint_dur+ 0,75 Pressure*Sint_Temp*Sint_dur + 2,11 Ct Pt (4.2)

Yaratılan bu regresyon analizine göre tekil değerlerin modelden sapmalarını yanı kalıntı (residual) analizi Şekil 4.2.5'de görülebilmektedir.



Şekil 4.2.5 Normal dağılım eğrisine uyum, kalıntı analizi ve kalıntı histogramı.

Verilerin birbiri ile uyumu basma eğrileri bir arada incelenirken bir gruplaşma olduğu fark edilmiş ve bu durum Şekil 4.2.6'da görselleştirilmiştir. Özellikle 300C° de sinterlenen parçalar yeterli sinterleme sıcaklığına ulaşamadıkları için basma testinde aniden tamamen parçalanmakta ve bu parçalarda diğer faktörlerin etkisini incelemek mümkün olmamaktadır. Bu parçalar metal köpük malzemelere özgü olan plato bölgesine de sahip değildirler ve elastik bölgenin aşılmasının ardından daha fazla enerji absorbe edememektedirler. Bu farklılaşma Şekil 4.2.6 de 635° C ve 300 °C de sinterlenen parçaların gerilim uzama eğrilerinin mavi ve kırmızı renklerle net bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 4.2.6 635° C ile 300C° sıcaklıkta sinterlenen parçalar arasındaki gerilme uzama eğrileri arasındaki farklılık.

Bu tespitin ardından tez danışmanları ve bu alanda tecrübeli başka doktora öğrencileri ile görüşülerek sinterleme sıcaklığı bir parametre olarak deney tasarımından çıkarılmış. Sadece 635C° de sinterlenen parçalar kullanılarak deney tasarımı Minitab'de tekrar kurulmuştur. Kurulan yeni deney tasarımının özeti, faktör etki tablosu ve modelin R-sq değeri sırasıyla Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8 Yalınlaştırılmış matematiksel model özeti

S	**R-sq**	**R-sq(adj)**	**R-sq(pred)**
3,37639	54,62%	37,60%	0,00%

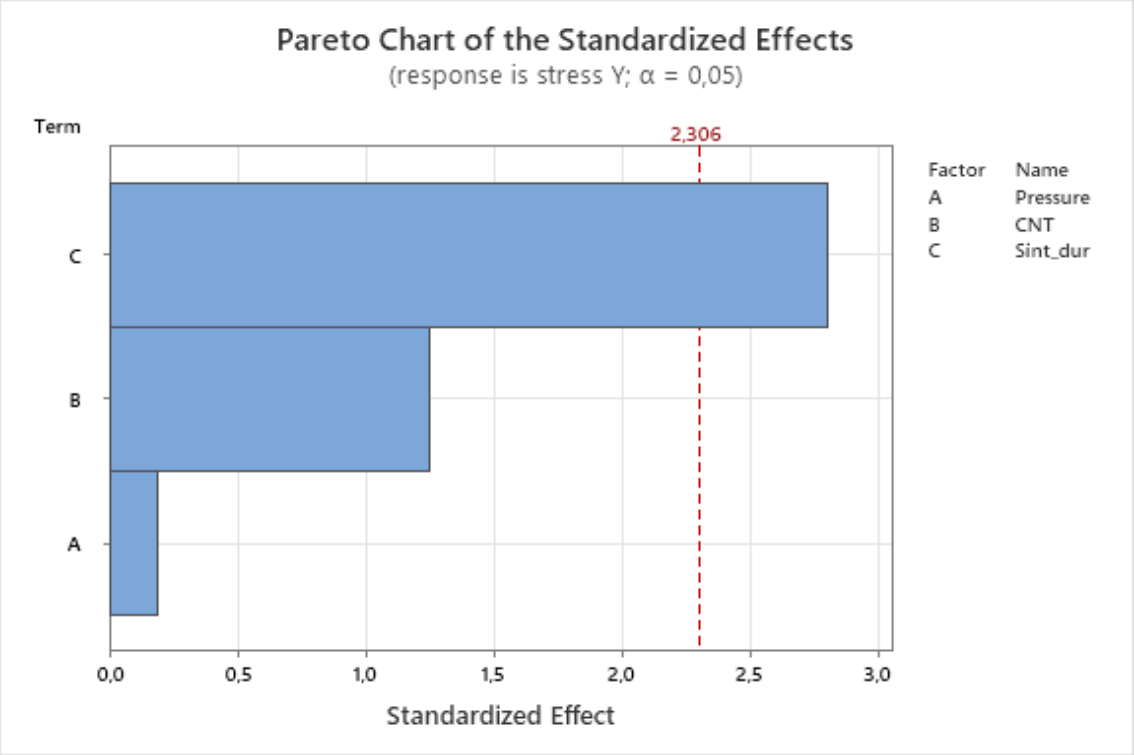
Deney tasarımından bir parametrenin çıkarıldığı durumda model tüm değişkenliğin %54'ünü açıklayabilmektedir. Burada deney tasarımının en başında deney sürecini yalınlaştırmak için kapsam dışı bırakılan, tanecik boyutu, alüminyum toz tane büyüklüğü gibi parametreler ayrı deneylerle incelenebilir ve kompozit üretimindeki diğer etkenler ortaya konabilir.

Çizelge 9 Azaltılmış modelin faktörlerinin tekil ve belirgin etkileşimlerini P-değerlerine göre gösterir tablo.

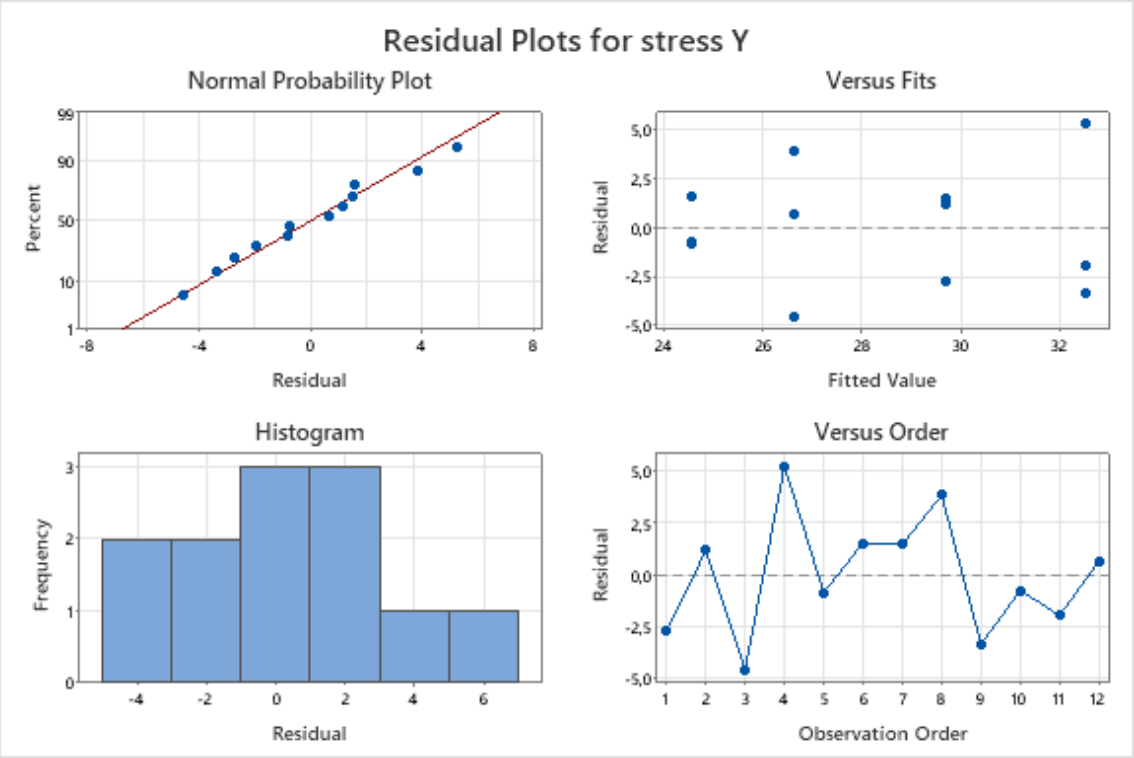
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	3	110,510	36,8367	3,16	0,086
Linear	3	110,510	36,8367	3,16	0,086
Pressure	1	0,403	0,4033	0,03	0,857
CNT	1	18,253	18,2533	1,57	0,246
Sint_dur	1	91,853	91,8533	7,88	0,023
Error	8	93,200	11,6500		
Total	11	203,710			

Azaltılmış modelin faktörlerinin öncelik sıralamasına göre yapılan pareto analizi Şekil 4.2.7'de görülmektedir. Modelin regresyon analizi sonrası çıkarılan formülü 4.3 numara ile verilmiştir. Bu modele göre ortaya çıkan kalıntı analizi Şekil 4.2.8'de verilmiştir.

StressY= 24,11 + 0,0037 Pressure + 1,233 CNT + 0,0553 Sint_dur (4.3)



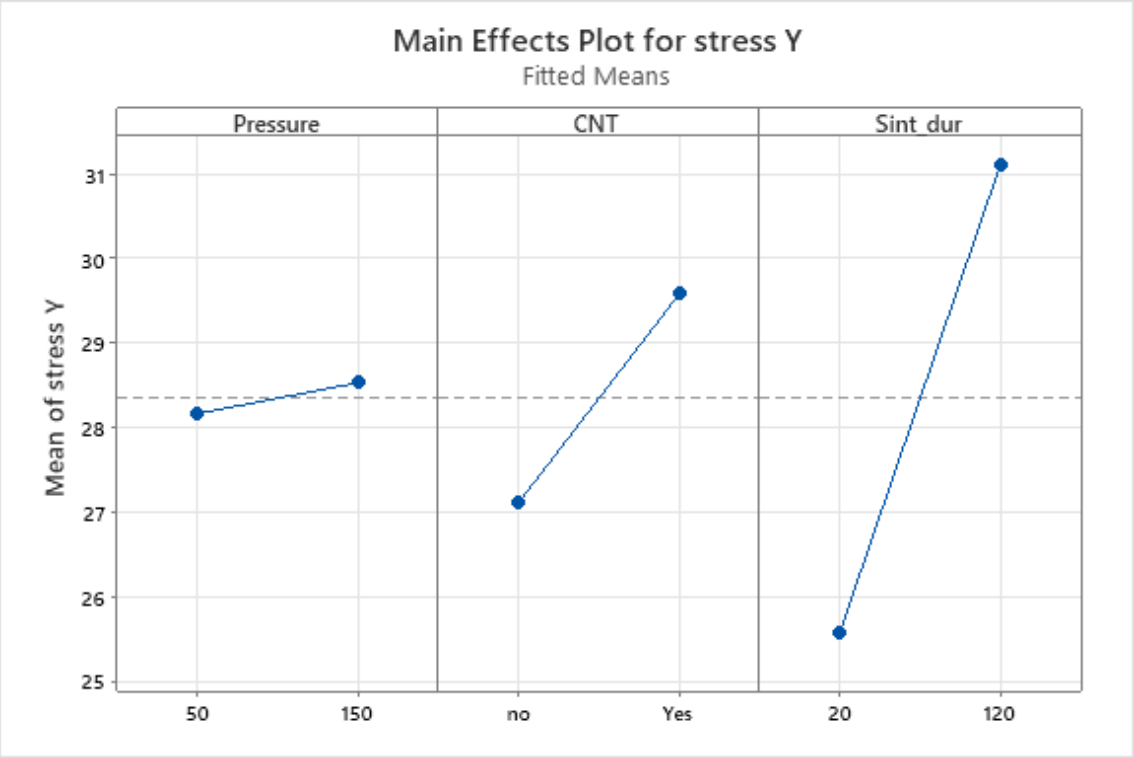
Şekil 4.2.7 Azaltılmış modelin etki sıralaması.



Şekil 4.2.8 Azaltılmış modelin kalıntı analizi sonuçları

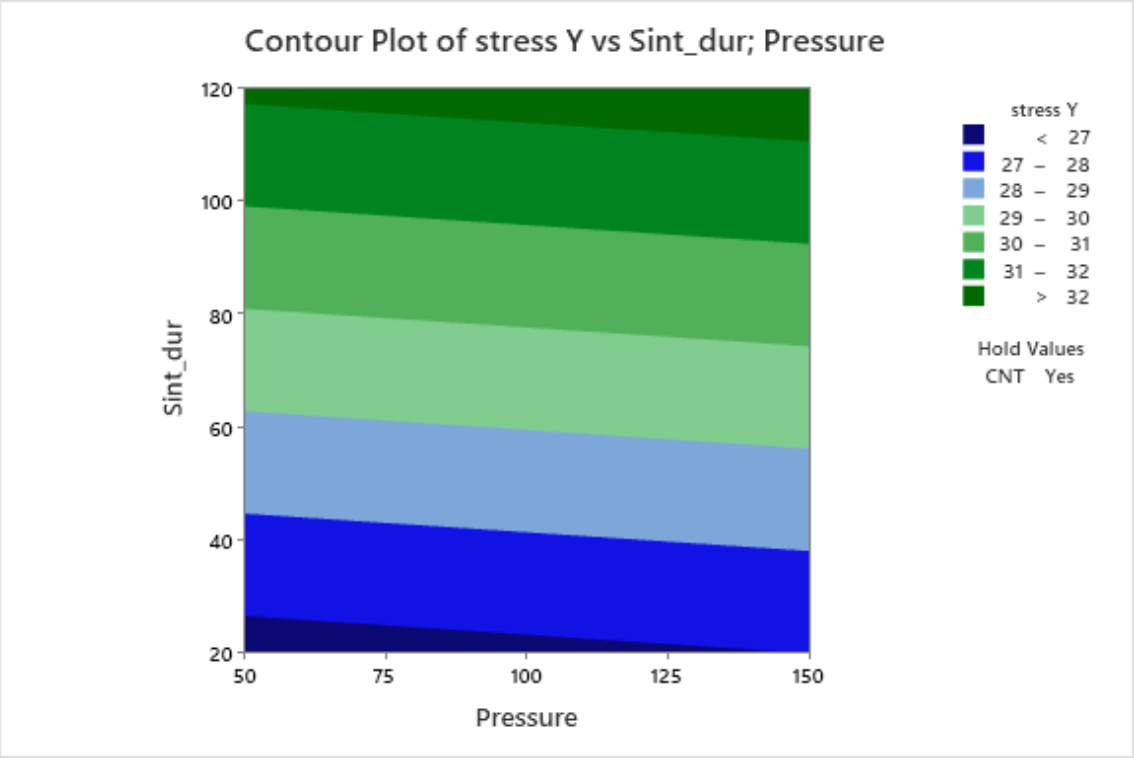
Kalıntı analizinde model eğrisinden her bir tekil değerin ne kadar saptığına ve bu sapma değerlerinin normal bir dağılım oluşturup oluşturmadığına bakılır. Şekil 4.2.9'deki analize bakıldığında normal dağılım eğrisi civarında homojen bir dağılım gözlemlenmektedir.

Azaltılmış modelde bulunan 3 parametre arasından KNT varlığı ikinci sırada yer almaktadır ve modelde bir etkileşim sonucu çıkmamıştır. Faktörlerin çıktıya etkisini görebilmek için faktör etki tablosu Şekil 4.2.9 çizilmiştir Bu tabloda sadece KNT etkisi analiz edildiğinde içinde KNT katkısı bulunan numunelerin ortalama basmada akma gerilmesi (29,75Mpa) ile KNT katkısı olmayanlar (27,05MPa) arasında %10 seviyesinde bir fark gözlemlenmiştir.



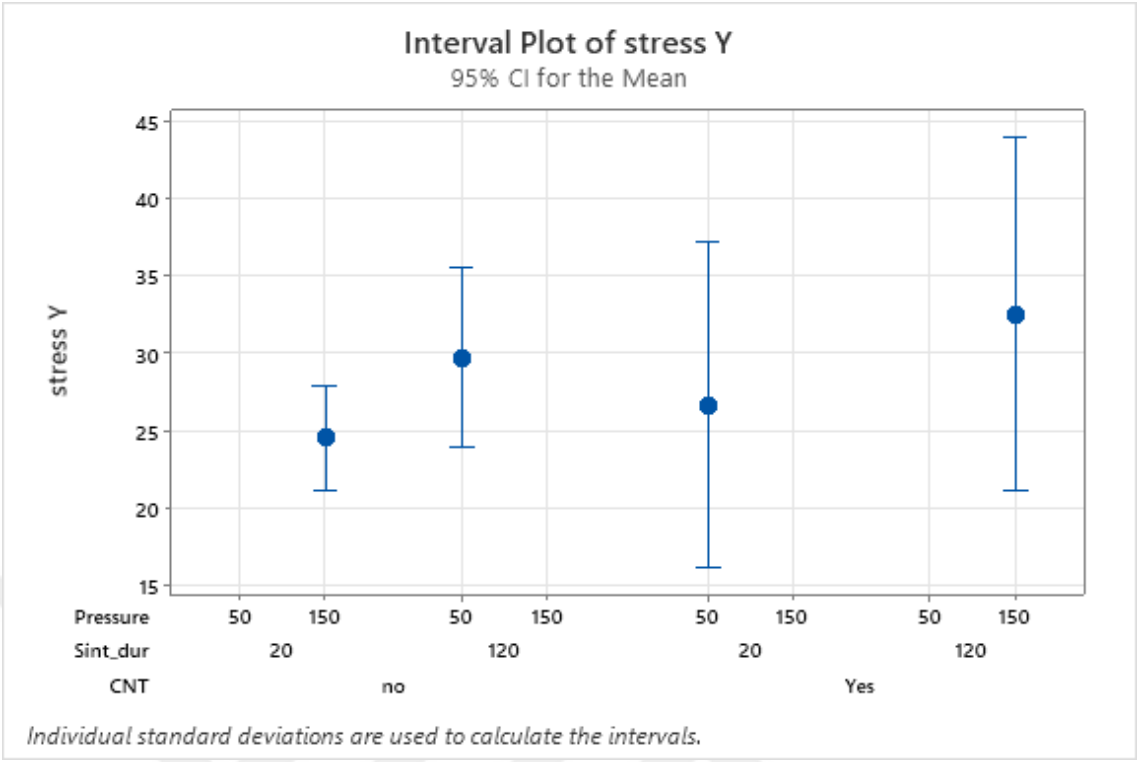
Şekil 4.2.10 Basmada akma gerilmesi üzerine deney tasarımı faktörlerinin etkileri.

Azaltılmış modelde KNT eklenmiş numunelerde mukavemetin daha da arttırılması için en etkin faktör olan sinterleme süresinin arttırılması olarak gözlemlenmiştir. Presleme basıncının arttırılması ile belirgin bir etki yaratmamıştır. Presleme basıncı düşük olan (50bar/20ton 28,16Mpa) numuneler ile yüksek olan numuneler (150bar/62ton için 28,53Mpa) arasında %1,3 seviyesinde bir fark görülmüştür. Bu etkinin bir alan grafiğinde görselleştirilmesi Şekil 4.2.10 ile mukavemet artışının parametrelerin hangi yönde ayarlanması sayesinde elde edileceği görülebilmiştir. Basınç ve sinterleme süresinin en yüksek değere ayarlanması mukavemeti de en üst seviyeye çıkarmaktadır.



Şekil 4.2.11 Parametrelerin basmada akma mukavemetinin en yüksek değere ulaşabilmesi için alan grafiği

Deney tasarımı faktörlerinin farklı seviyeleri için yarattıkları değişkenlik incelendiğinde Şekil 4.2.11 göze çarpan en belirgin etki KNT katkısının yarattığı değişkenliktir. Bu değişkenliğin yorumlanması sonuçlar kısmında yapılacaktır.



Şekil 4.2.12 Basmada akma gerilmesine etki eden faktörleri aralık grafiği.

5. SONUÇ

Yürütülen bu tez çalışması iki temel aşamadan oluşmaktadır. İlk ve en uzun zaman alan aşama Karbon nanotüplerin üretimidir. Bu aşama toplam 5 yıla yayılmış ve birçok deneme içermektedir. Karbon nanotüp üretiminin öncelikli olarak literatür araştırması yaklaşık 6 ay süre ile gerçekleştirilmiştir. Toplamda 3 farklı reaktör tasarlanmıştır. Çalışmalara elektrik -ark yöntemi ile başlanmış sonrasında CVD metoduna geçilmiştir. Bu aşamaların detayları önceki bölümlerde paylaşılmıştır. Elektrik ark metodunun ilk makine yatırımı oldukça yüksek olmuştur. Öz kaynaklarla yapılan bu yatırımın daha sonraki aşamalarda kullanılamamış olmasının ardında bu alanda daha önceden tecrübe sahibi olunmaması ve elektrik ark metoduyla üretim yapan araştırmacılara ulaşılamamış olmasıdır. Tank büyüklüğü, sızdırmaz kapağın ağırlığı gibi nedenlerden dolayı denemeler verimli yürütülememiştir. Yapılan yatırımın ilerleyen dönemlerde başka bilimsel araştırmalarda kullanılması hedeflenmektedir. Elektrik ark metodu için tasarlanan reaktör sayesinde sızdırmazlık ve joule ısıtma alanında değerli tecrübeler elde edilmiştir. Özellikle vakum altındaki sistemlerde kaçak noktalarının tespiti, doğru sızdırmazlık elemanlarının seçimi, vakum pompası seçimi gibi adımlar elektrik ark metodu ile öğrenilmiştir. Ardından yükleme boşalt kolaylığının önemi anlaşılmış ayrıca CVD metodunun kompozit malzeme üretimi için sağladığı boyut ve büyüme kontrolü gibi özellikler nedeniyle daha uygun olduğu görülmüştür. Yapılan tez çalışmasının özgünlüğüne yapılan önemli bir katkı, yeni bir KNT üretim reaktörünün tasarlanmış olmasıdır. Bu tasarım gerçekleştirilirken, düşük vakum seviyelerine inilebilmesi için sızdırmazlık elemanlarının seçimi, tasarımı, tank içi elektrik bağlantı girişlerinin tasarımı, sıcak yüzey tasarımı gibi birçok noktada özgün tasarımlar yapılmış ve hayata geçirilmiştir. Üretim maliyeti 500$'ın altında tutulabilen bu tasarım sayesinde sadece gramı 50$ civarında olan karbon nanotüplerin özellikle kısıtlı bütçelere sahip eğitim kurumlarında yapılacak karbon nanotüp araştırmaları için imkân yaratılmıştır. Tasarımın özgünlüğünün kayıt altına alınması bir patent tescil süreci ile devam etmektedir. Patent başvurusunun numarası PCT/TR2022/050522

KNT üretimi yapılan çok sayıda deneme sonrası oldukça iyi bir şekilde anlaşılmış ve oldukça düşük üretim masraflarıyla üretilebilir hala gelmiştir. Katalizör olarak yapılan

kaynak araştırması sonrasında demir nitrat ve demir nano-partikül partiküllerin kullanılması hem KNT üretim sürecini kolaylaştırmış hem de yüksek verimde üretim yapılmasını mümkün kılmıştır. Bu çalışmalar sırasında temel karakterizasyon metotları hakkında bilgi sahibi olunmuştur ve Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu aktif bir şekilde kullanılmıştır. Numuneler aynı zamanda XRD metodu ile de incelenmeye çalışılmış fakat bu metodun istediği numune miktarının görece çokluğu nedeniyle ölçme cihazı verimli kullanılamamıştır. Bursa'da bulunmayan TEM cihazı çok duvarlı KNT'lerde katman sayısının belirlenmesi için temel araçtır ve kullanılamamıştır fakat ilerleyen dönemlerde yapılacak çalışmalarda kullanmak için alternatifler araştırılmaktadır.

Üretilen genel özellikleri 50nm-700nm çapında olmalarıdır. Özellikle 300nm üzerinde çapa sahip olanlar Karbon-nanofiber olarak sınıflandırılmıştır. Yapılan Raman spektroskopisi üretilen karbon içerikli malzemenin karbon nanotüp olarak tanımlanmasında kilit öneme sahiptir ve G, D ve 2D bantlarının varlığı ile KNT olarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. G/D oranına bakılarak KNT'lerin saflığı hakkında bilgi sahibi olunmuş ve üretilen KNT'lerin saflığı yapılan iyileştirmelerle arttırılabilmiş ve 2D bandı gözlemlenmiştir. G/D oranı ilk üretim denemelerinde 0,8 seviyesindeyken, takip eden üretimlerde üretim parametrelerinin de optimizasyonu ile 1,3 seviyesine kadar arttırılabilmiştir. RBM modu üretilen KNT'ler tek duvarlı olmadığı için gözlemlenememiştir.

CVD kullanılarak KNT üretiminde kilit başarı faktörleri;

- Üretim ortamında optimum yoğunlukta karbon içeren gaz bulunması
- Karbon içeren gaz moleküllerinin parçalanması için eşik enerji değerini aşacak kadar sıcaklığın sağlanması
- Karbon moleküllerinin üzerine yapışarak büyümeye başlayabileceği uygun bir substrat ve üzerinde bir katalizör bulunması.

Üretilen KNT'ler çok duvarlı ve yumaklar halindedir. Bu tür KNT'ler kompozit üretiminde karıştırma süreçleri açısından zorluk yaratan bir durumdur. Yapılan testler öncesi gerçekleştirilen SEM analizleri homojen dağıtım konusunun hala bir potansiyel

olduğunu ortaya koymaktadır. KNT'lerin üretilmesi yerine dünyadaki üreticilerden satın alınarak da alüminyum köpük malzeme içerisine katılması ve benzer çalışmanın yapılması mümkündür. KNT'lerin üretilmesiyle kazanılan tecrübe sayesinde in-situ üretim tekniğinin temeli atılabilmiştir. In-situ üretim tekniği KNT'ler ile güçlendirilmiş kompozit malzeme üretiminde KNT'lerin yapı içinde dağıtılabilmesi probleminin temel çözümlerinden biridir. Direkt alüminyum partiküller üzerinde KNT üretilmesi veya çok uzun boylara sahip KNT üretimi yetkinliklerine sahip olmak bu alanda yapılacak çalışmalarda özgünlük oranını arttıracaktır.

Alüminyum kompozit üretiminde özellikle köpük formundaki yapı tercih edilmiştir çünkü bu alanda ihtiyacın daha yüksek olduğu kaynak araştırması sırasında gözlemlenmiştir. Ayrıca alüminyum köpük üretiminde üniversitemizde bulunan mevcut bilgi ve teknik altyapının kullanılmasının özgün çalışmalar yapmakta kolaylık sağlayacak olmasıdır. Alüminyum köpük üretiminde Uludağ Üniversitesinde ilk kez gerçekleştirilen üre yer tutucular kullanılarak alüminyum köpük malzeme üretilmiştir. Üre yer tutucular konusunda karar vermeden önce köpürücü ajan yöntemiyle denemeler yapılmış, hücre boyutlarının köpük yapı üretilirken ulaşılan sıcaklık ve süreden hassas bir şekilde etkilenmesi nedeniyle homojen hücre boyutlarına sahip olmadığı görülmüştür. Bunun yanında NPK gübre taneleri ile yapılan denemede üretimin hem yoğun gaz çıkışı hem de gaz sıkışması nedeniyle yaşanan patlamalar nedeniyle güvenli bir sonuç olmadığı görülmüştür. Yer tutucularla yapılan üretimde kullanılan elektrik fırınına alternatif olarak vakum altında indüksiyon ile ısıtma yöntemiyle de denemeler yapılmış, bu yöntemle de köpük malzeme üretilebileceği görülmüştür. Sıcaklık kontrolünün yeterince gelişmemiş olması ve tek seferde sadece bir adet numune üretilebilecek olması gibi nedenlerle bu yöntem de tercih edilmemiştir.

Kompozit malzemenin mukavemetine etki edecek faktörler ve bunların KNT katkısı ile kıyaslanması için 4 faktörlü, 6 orta noktalı, 3 tekrarlı toplam 30 parçadan oluşan bir deney tasarımı gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür araştırması sonrası mukavemete en çok etkisi olabilecek 3 temel faktör; sinterleme süresi, sinterleme sıcaklığı, presleme basıncı olarak seçilmiştir. 4. faktör olarak da kıyaslama yapabilmek için KNT eklenmesi parametre olarak seçilmiştir. 4 farklı faktör ile numunelerin üretilmesi büyük dikkat ve

planlama ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen numunelerin basma testine tabi tutulması sonrası basmada akma gerilimi sonuçlarına göre yapılan analizde en yüksek etki sinterleme sıcaklığından gelmekte ardından sinterleme süresi, presleme basıncı ve KNT katkısı gelmektedir. Bu sıralamada alt seviyesi alüminyumun ergime sıcaklığının çok altında seçilen sinterleme sıcaklığı faktörünün diğer faktörler üzerinde saptırıcı etkisi bulunmaktadır. Bu faktörün deneyden çıkarılması durumunda sıralamada KNT eklenmesi sinterleme süresinin ardından ikinci sırada gelmektedir. Önemli bir tespit, KNT'lerin yapıya mukavemet attırıcı etki yapabilmesi için sinterleme sıcaklığının yeterince yüksek olup katı-sıvı forma gelen alüminyumun KNT'lerin etrafını sarmasıdır.

KNT ile güçlendirilmiş alüminyum köpük malzeme üretiminde kilit başarı faktörleri

- Alüminyum köpük malzemenin yapısını deforme olmasına imkan vermeyecek kadar yüksek bir sinterleme sıcaklığı uygulanması 630-650 arası optimizasyon ihtiyacı
- Sinterleme süresinin homojen sıcaklık dağılımına ulaşmaya ve alüminyum taneciklerinin birbirleri ile metalik bağ kurmasına imkan verecek kadar uzun olmasıdır. Burada KNT'lerin yüksek sıcaklık nedeniyle deforme olmamasına da dikkat edilmelidir.
- Yapı içinde KNT'lerin homojen dağıtılabilmesi
- Presleme işlemi sırasında kullanılan kalıbın yüzey kalitesi, uygulanan basıncın kalıp ekseni ile eş-eksenli olması

KNT katkısının %10 gibi bir basma mukavemeti artışı yarattığı gözlemlenmiştir fakat odaklı KNT kullanımı ile düşürülen KNT miktarı, KNT katkısının yüksek maliyetli etkisini büyük oranda azaltmaktadır. Bu çalışma sırasında geliştirilen odaklı KNT katkısı yine özgün bir yöntem olma niteliğindedir ve yer tutucular kullanılarak yapılan KNT üretiminde üzerinde çalışılması ve daha da geliştirilmesi mümkün olan bir fikirdir.

Bulgular kısmında yapılan önemli bit tespit de KNT katkısının mukavemet üzerinde yarattığı değişkenliktir. KNT katkılı bazı numuneler deney tasarımının en yüksek mukavemet değerlerine ulaşırken bazı numunelerde mukavemet değerlerinde bir artış gözlemlenememiştir. Bu durumun KNT'lerin çatlak ilerleme bölgelerindeki konsantrasyon ve nano boyutlarda bölgedeki güçlendirme etkisine bağlamak

mümkündür. Çatlak başlangıcı sonrasında KNT'lerin bulunduğu bölgelerin civarında kalan zayıf alanlar hala malzeme mukavemetini düşürmektedir. Dolayısıyla belirli bir eşik değerin altındaki katkı miktarları olumlu bir katkı yaratmayacaktır. Ayrıca tane sınırlarında bulunan yeterince dağıtılmamış KNT yumakları da inklüzyon etkisiyle matris yapıyı güçlendirmek yerine zayıflatabilecektir.

Yapılan deney tasarımı optimum parametre tespitinden daha çok bir önceki adım olan eleme tarzı bir tasarımdır. Bu tasarım ile tespit edilen sinterleme sıcaklığı süresi ve KNT katkısı optimum parametrelerinden hareketle optimum parametre arayışına girilmesi uygundur. Bir sonraki deney tasarımı tam faktöriyel olmalı ve daha dar bir faktör aralığını incelemelidir.

KNT katkısı ile elde edilen mukavemet artışı otomotiv ve uçak sanayisinde ağırlık azaltımı çalışmalarında, özellikle FEM analizleri sonrasında kritik gerilmelerin yüksek olduğu bölgelere kullanılabilir. Köpük malzemelerin gerilme-uzama eğrilerinin altındaki geniş alan sayesinde yüksek enerji sönümleme kabiliyetleri örneğin gergili emniyet kemerlerinde kaza anında deforme olan ve değiştirilebilir kapsüller üretimine imkan sağlayabilir. Bir başka olası kullanım alanı ses ve darbe sönümleme kabiliyetleri sayesinde kapı ve kaput içlerine sönümleyici paneller olarak kullanılmaları olabilir.
Hidrojenli otomobillerde yakıt tankının darbelere karşı korunması büyük önem taşıdığı için yine yakıt tanklarının etrafına olası kazalarda tankı koruyucu kalkanlar olarak düşünülebilirler.
Havacılık sanayinde alüminyumun yoğun kullanım alanları mevcuttur. Kritik yapı elemanları dışında özellikle kabin içinde yolcuların konforu ile ilgili ekipmanların ağırlıklarının azaltılmasında etkin olarak kullanılabilir. Bazı olası örnekler; uçak içi kapılar, saklama dolapları, yolcu koltuklarındaki masaların yapısal parçaları olabilir.
Mukavemeti arttırılmış bu köpüklerin bir başka kullanım alanı da teknelerde dış katman ile içerideki ikinci katman arasına darbe emici güçlendirici olarak yerleştirilerek olası su altı çarpışmalarda teknelerin batmasına sebep olabilecek hasarları önlemektir.

KAYNAKLAR

Abedi, M., Fangueiro, R., & Correia, A. G. (2020). An Effective Method for Hybrid CNT/GNP Dispersion and Its Effects on the Mechanical, Microstructural, Thermal, and Electrical Properties of Multifunctional Cementitious Composites. *Journal of Nanomaterials, Article ID 6749150*, 1-20. https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2020/6749150

Agboola, A. E., Pike, R. W., Hertwig, T. A., & Lou, H. H. (2007). Conceptual design of carbon nanotube processes. *Clean Technologies and Environmental Policy, 9*, 289-311. https://doi.org/10.1007/s10098-006-0083-2

Atchudan, R., Cha, B. G., Lone, N., Kim, J., & Joo, J. (2018). Synthesis of high-quality carbon nanotubes by using monodisperse spherical mesoporous silica encapsulating iron oxide nanoparticles. *Korean Journal of Chemical Engineering, 36*, 157-165. https://doi.org/10.1007/s11814-018-0200-z

B_ez_Pimiento, S., Hern_ndez_Rojas, M. E., & Palomar_Pardav_, M. E. (2015). Processing and Characterization of Open_Cell Aluminum Foams Obtained through Infiltration Processes. *Procedia Materials Science, 9*, 54-61. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.007

Bafti, H., & Habibolahzadeh, A. (2010). Production of aluminum foam by spherical carbamide space holder technique-processing parameters. *Materials & Design, 31*, 4122-4129. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.04.038

Basheer, H. J., Baba, K., & Bahlawane, N. (2019). Thermal Conversion of Ethanol into Carbon Nanotube Coatings with Adjusted Packing Density. *ACS Omega, 4*, 10405-10410. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00616

Bointon, T. H., Barnes, M. D., Russo, S., & Craciun, M. F. (2015). High Quality Monolayer Graphene Synthesized by Resistive Heating Cold Wall Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials, 27*, 4200-4206. https://doi.org/10.1002/adma.201501600

Chen, B., Kondoh, K., Imai, H., Umeda, J., & Takahashi, M. (2016). Simultaneously enhancing strength and ductility of carbon nanotube/aluminum composites by improving bonding conditions. *Scripta Materialia, 113*, 158-162. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.11.011

Colomer, J. F., Henrard, L., Lambin, P., & Van Tendeloo, G. (2002). Electron diffraction and microscopy of single-wall carbon nanotube bundles produced by different methods. *The european physical journal B, 27*, 111 - 118. https://doi.org/DOI: 10.1140/epjb/e20020135

Cui, R., Zhao, X., Li, R., Liu, Y., Luo, D., Yang, F., & Li, Y. (2017). Preparation of horizontally aligned single-walled carbon nanotubes with floating catalyst. *Science China Chemistry, 60*, 516-520. https://doi.org/10.1007/s11426-017-9012-y

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics of carbon nanotubes. *Carbon, 33*(7), 883-891. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., & Jorio, A. (2005). Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports, 409*, 47-99. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006

El-Moussawi, Z., Nourdine, A., Medlej, H., Hamieh, T., Chenevier, P., & Flandin, L. (2019). Fine tuning of optoelectronic properties of single-walled carbon nanotubes from conductors to semiconductors. *Carbon, 153*, 337-346. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.023.

Esquenazi, G., Brinson, B., & Barron, A. (2018). Catalytic Growth of Carbon Nanotubes by Direct Liquid Injection CVD Using the Nanocluster [HxPMo12O40?H4Mo72Fe30(O2CMe)15O254(H2O)98-y(EtOH)y]. *C, 4*, 17. https://doi.org/10.3390/c4010017

Feynman, R. (1960). There's Plenty of Room at the Bottom. *California Institute of technology. Engineering and Science magazine, 23*, no.5.

Fukuhara, S., Misawa, M., Shimojo, F., & Shibuta, Y. (2019). Ab initio molecular dynamics simulation of ethanol dissociation reactions on alloy catalysts in carbon nanotube growth. *Chemical Physics Letters, 731*, 136619. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136619

Georgakillas, V., Perman, J. A., Jiri, T., & Zboril, R. (2015). Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chemical Reviews, 11*, 115. https://doi.org/10.1021/cr500304f

Gupta, N., Gupta, S. M., & Sharma, S. K. (2019). Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. *Carbon letters, 29*(5), 419-447. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2

He, C., Zhao, N., Han, Y., Li, J., Shi, C., & Du, X. (2006). Study of aluminum powder as transition metal catalyst carrier for CVD synthesis of carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A, 441*, 266-270. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.072

Ismail, R. A., Mohsin, M. H., Ali, A. K., Hassoon, K. I., & Erten-Ela, S. (2020). Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 119*. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.113997

Jagannatham, M., Chandran, P., Sankaran, S., Haridoss, P., Nayan, N., & Bakshi, S. (2020). Tensile properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review. *Carbon, 160*, 14-44.

Jiang, L., Li, Z., Fan, G., Cao, L., & Zhang, D. (2012). The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution. *Carbon, 50*(5), 1993-1998. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.057.

Jin, I., Kenny, L. D., & Sang, H. (1990). *USA Patent No. US4973358A.*

Jorio, A., Pimenta, M. A., Filho, A. G., Saito, R., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2003). Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*.

Jourdain, V., & Bichara, C. (2013). Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon, 58*, 2-39. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.02.046

Kuo, C.-S., Bai, A., Huang, C.-M., Li, Y.-Y., Hu, C.-C., & Chen, C.-C. (2005). Diameter control of multiwalled carbon nanotubes. *Carbon, 43*, 2760-2768. https://doi.org/doi:10.1016/j.carbon.2005.05.022

Lavagna, L., Nistico, R., Musso, S., & Pavese, M. (2021). Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: a review. *Materials today chemistry, 20*(100477).

Li, H., Kang, J., He, C., Zhao, N., Liang, C., & Li, B. (2013). Mechanical properties and interfacial analysis of aluminum matrix composites reinforced by carbon nanotubes with diverse structures. *Materials Science and Engineering: A, 577*, 120-124. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.035

Li, M., Liu, X., Zhao, X., Yang, F., Wang, X., & Li, Y. (2017). Metallic Catalysts for Structure-Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Topics in Current Chemistry, 375*. https://doi.org/10.1007/s41061-017-0116-9

Lijima, NEC Corporation, Fundamental Research Laboratories. (1991, November 7). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature, 354*.

Liua, X., Lia, J., Liua, E., Li, Q., Hea, C., Shia, C., & Zhaoa, N. (2018). Effectively reinforced load transfer and fracture elongation by forming Al4C3 for in-situ synthesizing carbon nanotube reinforced Al matrix composites. *Materials Science & Engineering A, 718*, 182-189.

Manawi, Y. M., Ihsanullah, Samara, A., Al-Ansari , T., & Atieh, M. A. (2018). A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. *Materials*. https://doi.org/10.3390/ma11050822

McLean, B., Izaac Mitchell, & Feng, D. (2022). Mechanism of alcohol chemical vapor deposition growth of carbon nanotubes: Catalyst oxidation. *Carbon, 191*, 1-9. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.046

Meng, X., Liu, T., Shi, C., Liu, E., He, C., & Zhao, N. (2015). Synergistic effect of CNTs reinforcement and precipitation hardening in in-situ CNTs/Al_Cu composites. *Materials Science and Engineering: A, 633*, 103-111. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.007

Mizutani, Y., Sato, K., Maruyama, T., & Naritsuka, S. (2011). SWNT growth on Al2O /Co/Al2O multilayer catalyst using alcohol gas source method in high vacuum. *Journal of Crystal Growth, 318*, 1101-1104. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.11.084

Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., & Maruyama, S. (2004). Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy. *Chemical Physics Letters, 385*, 298-303. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.12.095

Murakami, Y., Miyauchi, Y., Chiashi, S., & Maruyama, S. (2003). Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates. *Chemical Physics Letters, 377*(1-2), 49-54. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01094-7.

Nasibulin, A. G., Shandakov, S. D., Timmermans, M. Y., & Kauppinen, E. I. (2011). Aerosol synthesis and applications of single-walled carbon nanotubes. *Russian Chemical Reviews, 80*, 771-786. https://doi.org/10.1070/rc2011v080n08abeh004129

Oberlin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976, march). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth, 32*(3), 335-349.

Olurin, O. B., Fleck, N. A., & Ashby, M. F. (2000). Deformation and fracture of aluminium foams. *Materials Science and Engineering A, 291*(1-2), 136-144. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00954-0

Olurin, O. B., Fleck, N. A., & Ashby, M. F. (tarih yok). Deformation and fracture of aluminium foams. *Materials Science and Engineering A, 291*, 134-146. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00954-0

Park, J., Zhu, R. S., & Lin, M. C. (2002). Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus prediction of rate constant and product branching ratios. *The Journal of Chemical Physics, 117*, 3224. https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1490601

Radhamania, A. V., Laua, H. C., & Ramakrishna, S. (2018). CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions. *Composites Part A, 114*, 170–187.

Raji, K., & Sobhan, C. B. (2013). Simulation and modeling of carbon nanotube synthesis: current trends and investigations. *Nanotechnology Reviews, 2*, 73-105. https://doi.org/10.1515/ntrev-2012-0038

Ramakrishnan, N. (1996). An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites. *Acta Materialia, 44*(1), 69-77. https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00150-9

RAMAN, C. V., & KRISHNAN, K. S. (1928). A New Type of Secondary Radiation. *Nature, 121*, 501-502. https://doi.org/10.1038/121501c0

Rennhofer, H., & Zanghellini, B. (2021). Dispersion State and Damage of Carbon Nanotubes and Carbon Nanofibers by Ultrasonic Dispersion: A Review. *Nanomaterials, 11*(6). https://doi.org/https://doi.org/10.3390/nano11061469

Rubel, R. I., Ali, H., Jafor, M., & Alam, M. (2019). Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review. *AIMS Materials Science, 6*(5), 756-780. https://doi.org/doi: 10.3934/matersci.2019.5.756

Sadegh, H., Shahryari-ghoshekandi, R., & Kazemi, M. (2014). Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles. *International Nano Letters, 4*, 129-135. https://doi.org/10.1007/s40089-014-0128-1

Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forro, L., Benoit, W., & Zuppiroli, L. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A, 69*, 255–260. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s003390050999

Sari, A. H., Khazali, A., & Parhizgar, S. S. (2018). Synthesis and characterization of long-CNTs by electrical arc discharge. *International Nano Letters, 8*, 19–23. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s40089-018-0227-5

Shirazi, Y., Tofighy, M. A., Mohammadi, T., & Pak, A. (2011). Effects of different carbon precursors on synthesis of multiwall carbon nanotubes: Purification and Functionalization. *Applied Surface Science, 257*, 7359–7367.

Singh, S., & Bhatnagar, N. (2017). A survey of fabrication and application of metallic foams (1925_2017). *Journal of Porous Materials, 25*, 537-554. https://doi.org/10.1007/s10934-017-0467-1

Singh, S., & Bhatnagar, N. (2018). A survey of fabrication and application of metallic foams. *Journal of Porous Mater, 25*, 537–554. https://doi.org/10.1007/s10934-017-0467-1

Smith, Y., Fuchs, A., & Meyyappan, M. (2010). Industrial Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *CheCurriculum Chemical Engineering Education, 44*(2).

Su, L. F., Wang, J. N., Yu, F., Sheng, Z. M., Chang, H., & Pak, C. (2006). Continuous production of single-wall carbon nanotubes by spray pyrolysis of alcohol with dissolved ferrocene. *Chemical Physics Letters,, 420*(4-6), 421-425. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.12.046

Sugime, H., Sato, T., Nakagawa, R., Hayashi, T., Inoue, Y., & Noda, S. (2021). Ultra-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources,. *Carbon, 172*, 772-780. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.10.066.

Sui, G., Liu, D., Liu, Y., Ji , W., Zhang, Q., & Fu, Q. (2019). The dispersion of CNT in TPU matrix with different preparation methods: solution mixing vs melt mixing. *Polymer, 182*(121838).

Sun, L., Wang, Y., Wang, L., Wang, F., Xu, H., Huang, W., & You, X. (2021). Preparation and properties of controllable aluminum foam. *Materials Research Express*. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe5ef

Thostenson, E. T., Renb, Z., & Chouq, T. (2021). Advances in science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composite Science and technology*, 61.

Tripathi, N., Mishra, P., Joshi, B., Harsh, & Islam, S. S. (2014). Catalyst free, excellent quality and narrow diameter of CNT growth on Al2O3 by a thermal CVD technique. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 62*, 43-47. https://doi.org/10.1016/j.physe.2014.04.011

Ürk, D., Cebeci, F. Ç., Öveçoğlu, M. L., & Cebeci, H. (2021). Structure-controlled growth of vertically-aligned carbon nanotube forests using iron–nickel bimetallic catalysts. *Materials Advances, 2*, 2021-2030. https://doi.org/https://doi.org/10.1039/D0MA00826E

Wan, T., Liu, Y., Zhou, C., Chen, X., & Li, Y. (2021). Fabrication, properties, and applications of open-cell aluminum foams: A review. *Journal of Materials Science & Technology, 62*, 11-24. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.039

Wang, E., Sun, G., Zheng, G., & Li, Q. (2020). Characterization of initial and subsequent yield behaviors of closed-cell aluminum foams under multiaxial loadings. *Composites Part B: Engineering, 202*. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108247

Wang, H., Yamada, C., Liu, J., Liu, B., Tu, X., Zheng, M., . . . Homma, Y. (2015). Re-growth of single-walled carbon nanotube by hot-wall and cold-wall chemical vapor deposition. *Carbon, 95*, 497-502. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.039

Wang, J., Yang, X., Zhang, M., Li, J., Shi, C., Zhao, N., & Zou, T. (2015). A novel approach to obtain in-situ growth carbon nanotube reinforced aluminum foams with enhanced properties. *Materials Letters, 161*, 763-766. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.093

Wang, X.-D., Vinodgopal, K., & Dai, G.-P. (2019). Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *IntechOpen*. https://doi.org/DOI: 10.5772/intechopen.86995

Wang, Z., Gao, J., Chang, K., Meng, L., Zhang, N., & Guo, Z. (2018). Manufacturing of open-cell aluminum foams via infiltration casting in super-gravity fields and mechanical properties. *RSC Advances, 8*, 15933-15939. https://doi.org/10.1039/c7ra13689g

Wildoer, J. W., Venema, L., Rinzler, A. G., Smalley, R. E., & Dekker, C. (1998, January 1). Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature, 391*, 59-62.

Xiao, J., Dunham, S., Liu, P., Zhang, Y., Kocabas, C., Moh, L., . . . Huang, W. e. (2009). Alignment Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Quartz Substrates. *Nano Letters, 9*, 4311-4319. https://doi.org/10.1021/nl9025488

Yang, F., Wang, M., Zhang, D., Yang, J., Zheng, M., & Li, Y. (2019). Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting and Characterization. *Chemical reviews*.

Yang, K., Yang, X., He, C., Liu, E., Shi, C., Ma, L., . . . Zhao, N. (2017). Damping characteristics of Al matrix composite foams reinforced by in-situ grown carbon nanotubes. *Materials letters, 209*, 68-70. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.126

Yang, K., Yang, X., He, C., Liu, E., Shi, C., Ma, L., . . . Zhao, N. (2017). Elevated temperature compressive properties and energy absorption response of in-situ grown CNT-reinforced Al composite foams. *Materials Science & Engineering A, 690*, 294–302.

Yang, K., Yang, X., He, C., Liu, E., Shi, C., Ma, L., . . . Zhao, N. (2018). High strain rate dynamic compressive properties and deformation behavior of Al matrix composite foams reinforced by in-situ grown carbon nanotubes,. *Materials Science & Engineering A, 729*, 487–495.

Yang, X., Zou, T., Shi, C., Liu, E., He, C., & Zhao, N. (2016). Effect of carbon nanotube (CNT) content on the properties of in-situ synthesis CNT reinforced Al composites. *Materials Science and Engineering: A, 660*, 11-18. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.02.062

Yong, Z., Fang, L., & Zhi-hua, Z. (2011). Synthesis of heterostructured helical carbon nanotubes by iron-catalyzed ethanol decomposition. *Micron, 42*, 547-552. https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.01.007

Zhang, Z., & Chen, D. L. (2006). Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength. *Scripta Materialia, 54*(7), 1321-1326. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.12.017.

Zhou, Z., Wang, Z., Zhao, L., & Shu, X. (2012). Loading rate effect on yield surface of aluminum alloy foams. *Materials Science and Engineering: A, 543*, 193-199. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.074.

EKLER

Ek yoktur