

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN
Fe, Ni VE Co İÇEREN NANOFİBERLERİN YAPISAL VE
MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MURAT LUKUMCI

TEZ DANIŞMANI
DOÇ. DR. ERCÜMENT YÜZÜAK
TEZ JÜRİLERİ
DOÇ. DR. BURCU SAVAŞKAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ PAŞA HEKİMOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

RİZE-2019
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN
Fe, Ni VE Co İÇEREN NANOFİBERLERİN YAPISAL VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr.ERCÜMENT YÜZÜAK danışmanlığında, Murat LUKUMCİ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2019 tarihinde Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı
Başkan	: Doç. Dr. Burcu SAVAŞKAN
Üye	: Doç. Dr.ERCÜMENT YÜZÜAK
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Ali Paşa HEKİMOĞLU

İmzası

[Handwritten signatures of the jury members]


Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

“Elektrospinning Yöntemi İle Elde Edilen Fe, Ni ve Co İçeren Nanofiberlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışma Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

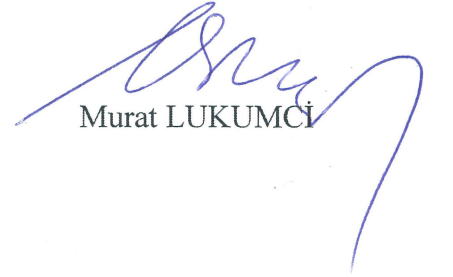
Araştırma konusunun seçilmesinde, çalışmaların planlanmasında ve verilerin değerlendirilmesinde her türlü desteğini gördüğüm tez danışmanım Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm çalışmalarım sırasında yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Filiz ALTAY’a teşekkürlerimi bir borç bilirim. Tez çalışmamı inceleyerek iyileştirme yönünde görüşlerini sunan değerli jüri üyeleri Doç. Dr. Burcu SAVAŞKAN ve Dr. Öğr. Üyesi Ali Paşa HEKİMOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Murat LUKUMCI

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Elektrospinning Yöntemi İle Elde Edilen Fe, Ni ve Co İçeren Nanofiberlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tezin Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 05/07/2019


Murat LUKUMCI

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

ELEKTROSPİNNİNG YÖNTEMİ İLE ELDE EDİLEN Fe, Ni VE Co İÇEREN NANOFİBERLERİN YAPISAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat LUKUMCI

**Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Doç. Dr. Ercüment YÜZÜAK**

Bu tez çalışmasının amacı elektrospinning yöntemini kullanarak ferromanyetik özelliğe sahip Fe, Ni ve Co elementleri içeren yüksek yüzey alanı/hacim özelliğine sahip nanofiberler üretip bunların yapısal ve manyetik özelliklerini incelemektir. Bu çalışmada laboratuvarında hazırlanan PVA (Polivinil alkol) polimer çözeltisi içine ferromanyetik özelliğe sahip Fe, Ni ve Co elementlerinin belli oranda eklenerek nanofiber üretimi için gerekli olan bileşik çözeltisi hazırlanmıştır. Bu bileşik çözeltisine elektrospinning yöntemi uygulanarak Fe, Ni ve Co katkılı nanofiberler elde edilmiştir. Üretilen nanofiberlerin yapısal karakterizasyon için X-Işını Kırınım Cihazı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) kullanılmıştır. XRD çalışmaları neticesinde elde edilen nanofiberlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Sonrasında amorf yapıdaki nanofiberler ısı işlemlere maruz bırakılarak nanofiber içerisindeki PVA uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen nanofiberlerin yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. PVA'nın uzaklaştırılması neticesinde elde edilen nanofiberlerin manyetik incelemeleri Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda nanofiberlerin yumuşak manyetik malzeme özelliklerinin kayda değer şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen bu nanofiberlerin sahip oldukları yapısal ve manyetik özelliklerinden dolayı manyetik veri depolama, hassas manyetik sensörler, esnek mıknatıslar, spintronik cihazlar ve ülkemizde de yapılmakta olan elektrikli araçların elektrik motorlarında kullanılabilecek yeni nesil malzemeler olabileceği düşünülmektedir.

2019, 91 sayfa

Anahtar Kelimeler: Elektrospinning, Nanofiber, Manyetik Özellikler, Ferromanyetizma

ABSTRACT

INVESTIGATION OF STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF ELECTROSPUN NANOFIBERS CONTAINING Fe, Ni AND Co

Murat LUKUMCI

**Recep Tayyip Erdogan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mechanical Engineering
Master Thesis
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ercüment YÜZÜAK**

The objectives of this study, to obtain nanofibers containing Fe, Ni and Co, by using electrospinning method which show ferromagnetic properties and high surface area/volume ratio; and to investigate their structural and magnetic properties. In this study, feed solutions for electrospinning were prepared at the laboratory conditions by adding Fe, Ni and Co, which have ferromagnetic properties, to the PVA (Polyvinyl alcohol) solution at certain ratios. Then, these feed solutions were used in the electrospinning equipment to obtain nanofibers with Fe, Ni and Co. In order to characterize the structural properties of electrospun nanofibers, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) were used. It was determined that electrospun nanofibers have an amorphous structure from the XRD studies. The electrospun nanofibers having amorphous structure were subjected to the heat treatments to remove PVA from the fiber system, and then the structure and the magnetic properties of the remained matrix were investigated. The magnetic characterization of nanofibers without PVA were performed by using Vibrating Sample Magnetometer (VSM). According to the measurements, it was seen that soft magnetic material properties of nanofibers were significantly high. The results suggest that these electrospun nanofibers are the new generation materials and they can be used for mainly electric motors such as in electrical cars that are to be manufactured as planned in the activities of technological priority areas in our country and for including magnetic data storage, sensitive magnetic sensors, flexible magnets and spintronic equipments as well due to their structural and magnetic properties.

2019, 91 pages

Keywords: Electrospinning, Nanofiber, Magnetic Properties, Ferromagnetism

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Literatür Özeti.....	3
1.3. Nanoteknoloji	5
1.4. Elektrosinning Yöntemi ve Temelleri.....	8
1.4.1. Damlacık Oluşumu.....	10
1.4.2. Taylor Konisinin Oluşumu.....	11
1.4.3. Çözeltili Damlacık Jetinin Oluşumu.....	13
1.4.4. Kararlı Bölgede Jetin Uzaması.....	13
1.4.5. Kararsız Bölgede Jet Oluşumu (Whipping kararsızlığı).....	13
1.4.6. Lif formunda katılma.....	16
1.5. Elektrosinning Parametreleri	16
1.5.1. Çözeltili Parametreleri	17
1.5.1.1. Konsantrasyon.....	17
1.5.1.2. Yüzey Gerilimi.....	17
1.5.1.3. Viskozite.....	18
1.5.1.4. Molekül Ağırlığı.....	18
1.5.1.5. Polimer Yapısı.....	18
1.5.1.6. Çözeltili İletkenliği.....	18
1.5.1.7. PH Değeri.....	19
1.5.2. İşlem Parametreleri.....	19
1.5.2.1. Uygulanan Voltaj (DC Gerilim).....	19
1.5.2.2. Akış Hızı.....	20

1.5.2.3. Toplayıcı Plaka.....	20
1.5.2.4. Toplayıcı Plaka İle İğne Arasındaki Mesafe.....	20
1.5.2.5. İğne Çapı.....	21
1.5.2.6. Çözelti Sıcaklığı.....	21
1.5.3. Ortam Parametreleri	21
1.5.3.1. Ortam Sıcaklığı.....	21
1.5.3.2. Atmosfer Tipi.....	22
1.5.3.3. Nem.....	22
1.5.3.4. Basınç.....	22
1.6. Manyetizmanın Temelleri ve Manyetik Malzemeler.....	22
1.6.1. Makroskobik Boyutta Manyetizma	25
1.6.2. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması ve Özellikleri.....	26
1.6.2.1. Paramanyetizma.....	26
1.6.2.2. Diamanyetizma.....	29
1.6.2.3. Ferromanyetizma.....	31
1.6.2.4. Ferrimanyetizma.....	32
1.6.2.5. Doyum Mıknatıslanması.....	34
1.6.2.6. Curie Sıcaklığı.....	35
1.6.2.7. Manyetik Bölge (Domain).....	35
1.6.2.8. Manyetik Histeresis.....	37
1.6.2.9. Yumuşak ve Sert Manyetik Malzemeler.....	39
2.3.2.10.Zorlayıcı Alan (Koersivite).....	40
1.6.3. Nanomanyetizma	40
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	42
2.1. Materyal.....	42
2.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü	42
2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Ölçümü.....	47
2.1.3. X-Işınlarını Kırınım Metresi (XRD) Ölçümü.....	48
2.1.4. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Ölçümü	51
2.1.5. Yüzey Gerilimi Ölçümü	54
2.1.6. Viskozite Ölçümü	55
2.1.7. Elektriksel İletkenlik Ölçümü.....	56
2.1.8. Elektrosinning Sistem Elemanları	57

2.1.8.1. Şırınga pompası.....	57
2.1.8.2. Yüksek gerilim Besleme Ünitesi.....	57
2.1.8.3. Elektrosinning Cihazı.....	58
2.1.9. Besleme Çözeltisinde Kullanılanlar	58
2.1.9.1. Polivinil Alkol (PVA).....	59
2.1.9.2. Distile Su.....	59
2.1.9.3. Poliakrilonitril (PAN).....	59
2.1.9.4. Dimetilformamid (DMF).....	59
2.2. Yöntem	60
2.2.1. Besleme Çözeltisinin Hazırlanması.....	60
2.2.2. Elektrosinning İşleminin Uygulanması	61
3. BULGULAR	63
3.1. Besleme Çözeltilerin Özelliklerinin Belirlenmesi	63
3.1.1. Elektriksel İletkenlik.....	63
3.1.2. Yüzey Gerilimi	63
3.1.3. Viskozite	64
3.2. Nanofiberlerin Karakterizasyonu	65
3.2.1. SEM Analizleri	65
3.2.2. FTIR Analizleri.....	74
3.2.3. XRD Analiz ve Sonuçları	75
3.2.4. Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) Ölçümleri.....	79
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	84
5. ÖNERİLER	86
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	91

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Elektrospinning yönteminin temel düzeneği (Prof. Dr. Balkees Mohammed, Daa University of Technology).....	9
Şekil 2.	Elektrospinning yöntemi ile nanolif oluşum aşamaları şematik gösterimi	10
Şekil 3.	Belirli bir gerilim altında damlacık oluşumu, taylor konisi oluşumu, kararsız ve kararlı jet bölgelerinin oluşumlarının şematik gösterimi	12
Şekil 4.	Elektrospinning yönetiminin iç ve dış kuvvetler arasındaki dengenin şematik gösterimi (Gümüş 2009)	15
Şekil 5.	Manyetik moment kaynakları.....	23
Şekil 6.	Paramanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu	27
Şekil 7.	Paramanyetik bir malzemenin M - H grafiği ve sıcaklığın manyetik duyarlılığa etkisi	28
Şekil 8.	Diamanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu	30
Şekil 9.	Diamanyetik bir malzemenin M - H grafiği ve sıcaklığın duyarlılığa etkisi ...	30
Şekil 10.	Ferromanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu ..	31
Şekil 11.	Ferromanyetik bir malzemenin M - H grafiği	32
Şekil 12.	Ferrimanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu ...	33
Şekil 13.	Ferrimanyetik özelliği taşıyan malzemelerin M - H grafiği.....	34
Şekil 14.	Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi ($T_2 > T_1$).....	35
Şekil 15.	Demir malzemesindeki manyetik bölgeler ve yönelimleri	36
Şekil 16.	Manyetik histeresis eğrisi.....	37
Şekil 17.	Yumuşak ve sert ferromanyetik malzeme histeresis eğrileri.....	39
Şekil 18.	Bir ferromanyetik parçacığın parçacık büyüklüğü ve H_c bağlı şematik eğrisi gösterimi (Telif Hakkı 1996 American Chemical Society).	41
Şekil 19.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi	44
Şekil 20.	SEM sisteminde numuneden elastik veya elastik olmayan saçınımlar sonucunda yayımlanan elektronlar ve manyetik dalgalar (T. Karakulak, Yüksek Lisans, 2010).	45
Şekil 21.	ZEISS, EVO MA-10 modelindeki taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	46

Şekil 22. Perkin Elmer marka ve FTIR Spectrum 100 modelinde fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) cihazı	47
Şekil 23. X-ışınları kırınım metresi (XRD).....	48
Şekil 24. X-ışını kırınımı ve Bragg Yasası (www.merlab.metu.edu.tr).....	49
Şekil 25. XRD cihazının çalışma sisteminin şematik gösterimi.....	50
Şekil 26. Titreşimli örnek manyetometresi (VSM)	51
Şekil 27. Titreşimli örnek manyetometre ana elemanlarının şematik gösterimi	53
Şekil 28. Yüzey gerilimi ölçüm cihazı (Dataphysics DCAT11 E, Almanya) İTÜ.	54
Şekil 29. Viskozite ölçüm reometresi (Haake RheoStress 1, Almanya) İTÜ.....	56
Şekil 30. Elektrik iletkenlik ölçer (WTW LP95 modeli, Almanya) İTÜ.	56
Şekil 31. Debi ayarlı şırınga pompası (New Era Pump Ne-300, USA) İTÜ.....	57
Şekil 32. Yüksek gerilim besleme ünitesi (Nanofen, 0-40 kV güç kaynağı.....	57
Şekil 33. Laboratuvar tipi elektrospinning cihazı (Inovenso NE 100).....	58
Şekil 34. Elektrospinning ile elde edilmiş nanolifler.....	62
Şekil 35. Farklı manyetik iyonların katkılanması sonucu (Fe_3Cl_2 , NiCl_2 ve CoCl_2) elde edilen nanofiberler	65
Şekil 36. Sadece PVA ile oluşturulmuş nanofiber'e ait SEM resmi.....	66
Şekil 37. Sadece PVA ile oluşturulmuş nanofiber malzemesinin parçaçık uzunluklarının dağılımı.	67
Şekil 38. PVA malzemesine NiCl_2 katkılanması sonucunda elde edilen malzemenin SEM resmi.....	68
Şekil 39. PVA malzemesine NiCl_2 katkılı olduğu zaman elde edilen parçaçık uzunluklarının dağılımı.	69
Şekil 40. PVA malzemesine CoCl_2 katkılanması sonucunda elde edilen malzemesinin SEM resmi.....	70
Şekil 41. PVA malzemesine CoCl_2 katkılı olduğu zaman elde edilen parçaçık uzunluklarının dağılımı.	71
Şekil 42. PVA malzemesine Fe_3Cl_2 katkılanması sonucunda elde edilen malzemesinin SEM resmi.....	72
Şekil 43. PVA malzemesine FeCl_2 katkılı olduğu zaman elde edilen parçaçık uzunluklarının dağılımı	73

Şekil 44. PVA içeren nanoliflerin FTIR analizi	74
Şekil 45. PVA malzemesinin ısıtıl işlem öncesinde elde edilen XRD deseni.....	76
Şekil 46. CoCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtıl işlem öncesinde elde edilen XRD deseni	76
Şekil 47. Fe_3Cl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtıl işlem öncesinde elde edilen XRD deseni	77
Şekil 48. NiCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtıl işlem öncesinde elde edilen XRD deseni	77
Şekil 49. NiCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtıl işlem sonrasında elde edilen XRD deseni.	78
Şekil 50. CoCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtıl işlem sonrasında elde edilen XRD deseni.	78
Şekil 51. Fe_3Cl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtıl işlem sonrasında elde edilen XRD deseni.	79
Şekil 52. PVA malzemesinin uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.	80
Şekil 53. Tavlama öncesi PVA malzemesine katkılanan FeCl_2 nanofibere uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.	80
Şekil 54. Tavlama öncesi PVA malzemesine katkılanan NiCl_2 nanofibere uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.	81
Şekil 55. Tavlama öncesi PVA malzemesine katkılanan CoCl_2 nanofibere uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi	81
Şekil 56. Tavlama sonrası PVA malzemesine katkılanan Fe örneğine uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.	82
Şekil 57. Tavlama sonrası PVA malzemesine katkılanan Co örneğine uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.	82
Şekil 58. Tavlama sonrası PVA malzemesine katkılanan Ni örneğine uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.	83

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Elektrospinning prosesine etki eden parametreler tablosu.....	16
Tablo 2. Elektrospinning yöntemi ile nanofiber eldesi için hazırlanan besleme çözeltilerin bileşimleri.....	60
Tablo 3. Hazırlanan çözeltinin elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi tablosu.....	63
Tablo 4. Hazırlanan çözeltinin viskozitesi.....	64
Tablo 5. Elde edilen PVA nanofiberinin 20 farklı noktadaki alan büyüklüğü, çapı ve uzunluk tablosu.....	67
Tablo 6. NiCl_2 katkılı PVA malzemesinin SEM resmi sonucu elde edilmiş 12 farklı bölgedeki alan büyüklüğü, en küçük ve en büyük çapı ve nanofiber uzunluk tablosu.....	69
Tablo 7. CoCl_2 katkılı PVA malzemesinin SEM resmi sonucu elde edilmiş 18 farklı bölgedeki alan büyüklüğü, en küçük ve en büyük çapı ve nanofiber uzunluk tablosu.....	71
Tablo 8. FeCl_2 katkılı PVA malzemesinin SEM resmi sonucu elde edilmiş 20 farklı bölgedeki alan büyüklüğü, en küçük ve en büyük çapı ve nanofiber uzunluk tablosu.....	73
Tablo 9. Kimyasal elektrospinning yöntemiyle elde edilen PVA ve ferromanyetik elementler katkılanmış PVA' ların titreşim modları ve bant frekansları.....	75

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Manyetik İndüksiyon Alanı
a	Jetin Yarıçapı
$\text{\AA}$	Angström
1D	Bir Boyutlu
B	Manyetik İndüksiyon
DMF	Dimetilformamid
Fe	Elektrostatik Kuvvet
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
$F\gamma$	Yüzey Gerilim Kuvveti
F_c	Coulomb Kuvveti
cm	Santimetre
Co	Kobalt
$CoCl_2$	Kobalt Klorür
DC	Doğru Akım
F_g	Yerçekimi Kuvveti
Fe	Demir
Fe_3Cl_2	Demir Klorür
F_v	Viskoelastik Kuvvet
g	Yerçekimi İvmesi
H	Manyetik Alan Şiddeti
H_c	Zorlayıcı Manyetik Alan
N	Manyetik Akının Geçtiği Bobin Sayısı
Ni	Nikel
$NiCl_2$	Nikel Klorür
nm	Nanometre
M_r	Artık Mıknatıslanma
$M_{\zeta E}$	Çekirdek Etrafındaki Manyetik Moment
μ_0	Manyetik Geçirgenlik
M_{KE}	Kendi Etrafındaki Manyetik Moment
mL	Mililitre
M_n	Manyetik Moment

μm	Mikrometre
M_S	Doyum Mıknatıslanması
m_S	Manyetik Moment Sayısı
PAN	Poliakrilonitril
PVA	Polivinilalkol
SEI	İkincil Elektron Görüntüsü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
q	Damlacığa Etki Eden Yük
λ	X-Işınının Dalga Boyu Değeri
θ	Kırınım Açısı
η	Viskozite
$\dot{\gamma}$	Akışkanın Kayma Hızı
kV	Kilovolt
K	Kıvam İndeksini (Pa.s ⁿ)
$\mathcal{E}$	Dielektrik Katsayısı
B	Manyetik Akı Yoğunluğu
τ	Kayma Gerilimini (Pa)
i	Akım
L	Metal Plaka ile Şırınga İğnesi Arasındaki Mesafe
l	İki Parçacık Arası Mesafe
XRD	X-Işını Kırınım Metresi
Φ	Manyetik Akı
r_0	Damlacığın Yarıçapı
R	İğne Ucu Yarıçapı
ρ	Sıvı Yoğunluğu
γ	Yüzey Gerilimi
χ	Manyetik Alınganlık (duyarlılık)
Q	Hacimsel Debi
T_c	Curie Sıcaklığı
V_c	Kritik Voltaj
VSM	Titreşimli Örnek Manyetometre

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Nanoteknoloji, son yıllarda hızla gelişmesi ve teknolojik ürün uygulamalarında kullanılmaya başlanması neticesinde bilimde önemli bir yer edinmeye başlamıştır. Nanoteknoloji üzerinde son dönemde yapılan araştırmalar ve beraberinde gelen gelişmeler nanoteknoloji kullanımının gelecekte daha da artacağını göstermektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji hepimizin bildiği üzere madde boyutu 0,2-100 nm arasında olan bir ölçek teknolojisidir. Nano ölçekli malzemelerin en önemli özelliklerinden biri diğer hacimsel malzemelere göre oldukça yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmalarıdır.

Yumuşak manyetik malzemeler temel olarak ferromanyetik olan Fe, Ni ve Co metallerinden oluşmaktadır. Bu malzemeler başta güç elektroniği devrelerinde, gerilim ve akım trafolarında, doymalı reaktörlerde, manyetik yükselticilerde, indüktörler ve bobinlerde kullanılmakta olup sahip oldukları yüksek manyetik özellikleri nedeniyle günümüz nanoteknolojik ekipmanlarında kullanılabilecek şekilde geliştirilmeleri mümkün olan malzemeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle Fe, Ni ve Co katkılı nanofiberlerin üretilmesi ile manyetik özelliklerin geliştirilmesi sonucunda belirgin avantajlarının ortaya çıkarılması bu çalışmanın ana amaçlarındandır.

Ferromanyetik katkılı nanofiber üretilmesi sonucu malzemenin yüzey alanlarının artması, malzemeye etkiyen zorlayıcı alanın (H_C) artmasının yanı sıra çoklu etki alanından tek alan davranışlarına doğru değiştirebileceği öngörülmektedir (Wu vd., 2016). Bunun yanında kritik bir limitin altındaki büyüklüklerde bir ferromanyetik madde parçacığının içindeki serbest elektronların manyetik momentlerinin paralel olarak hizalandığı ve böylece büyük bir net mıknatıslanmaya yol açtığından tek bir manyetik alana sahip olabileceği öngörülmüştür (Frenkel ve Dorfman, 1930). Bu öngörüü ferromanyetik metaller olan Fe, Ni ve Co içerikli yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip nanofiberler oluşturup bunların yapısal ve manyetik özelliklerini belirleyerek üretilme süreçlerini, karakterizasyonunu, kullanım alanlarını ve işlevsellikleri araştırmak bu tez çalışmasının konusunu oluşturmaktadır. Nanofiberlerin

sahip oldukları farklı geometrik boyutları, değiş-tokuş uzunlukları ve manyetik bölge duvarı genişlikleri gibi temel manyetik özelliklerinin normal hacimsel malzemelere göre farklı olmasından dolayı bu çalışma sonucunda elde edilecek olan sonuçların teknolojik uygulamalar açısından avantajlı olacağı düşünülmektedir. Yaptığımız çalışmalar neticesinde Fe, Ni ve Co metal katkılı nanofiberlerin manyetik özellikleri, zorlayıcı alanı (H_C), doyum mıknatıslanması (M_S), artık mıknatıslanması (M_r) ve herbiri için histerisis eğrilerinin ölçümleri yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

Bu tez çalışmasında ferromanyetik metal katkılı nanofiber üretim yöntemi olarak diğer üretim yöntemlerine göre maliyet, basitlik ve verim olarak daha avantajlı olan elektrospinning prosesi ile gerçekleştirilmiştir. Nanofiber elde etmek için önce Fe, Ni ve Co metalleri ve sentetik polimer olan PVA (Polivinil alkol) ile birlikte koloidal bir çözelti oluşturulmuştur. Oluşturulan çözelti homojen karışım olana kadar ortalama 4 saat karıştırılmıştır. Buradaki amaç elektrospinning prosesinde önemli bir yere sahip jet oluşumu için gereken çözeltinin en uygun şekilde polimer karışımında hidrolize olması ve polikondenzasyon gerektirmesidir. Nanolif ortaya koymak için yapılan deneysel çalışmalarda elektrospining yöntemi işlemleri değişkenleri olarak; uygulanan voltaj aralığı 15-25 kV, toplayıcı ile besleme ünitesi arasındaki mesafe 6-14 cm ve akışkanın debi hızı aralığı 0,01-0,80 mL/saat aralıklarında değiştirilerek Fe, Ni ve Co içeren nanoliflerin farklı koşullarda üretilmesi sağlanmıştır.

Nanofiberlerin karakterizasyonları için taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometresi (FTIR) ve X-ışını kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır. Elde ettiğimiz nanofiberlere XRD ile bakılması sonucunda malzemelerin amorf yapıda olduğunu görölmektedir. Bilindiği üzere atom veya molekülleri belli bir düzene göre dizilmemiş maddeler, amorf katılardır. Üretilen amorf nanofiber matları uygun bir argon atmosferinde ısıtılma işlemi ile kalsine edilmesinden (PVA uzaklaştırılması) sonra nanofiberlerin manyetik özellikleri titreşimli örnek manyometre (VSM) cihazı ile incelenmiştir.

1.2. Literatür Özeti

Şenol vd., (2005)'e göre nano boyutlu malzemelerin özelliklerinin normal ölçekten tamamen farklı olduğunu, nano boyutlara yaklaştıkça birçok yeni özelliklerin ortaya çıktığını öne sürmüşlerdir. Böylece malzemenin nano boyutlarda elde edilmesi sonucu ortaya yepyeni özelliklerin çıkması sebebiyle yeni teknolojik aygıtlar yapmak mümkündür.

Wu vd., (2007) yaptıkları çalışmada ferromanyetik Fe ve Ni'den nano elyafları üretip ve birleştirerek manyetik özelliklerini araştırmışlardır. Bir dizi imalat parametresi değişiklikleri ile nanoelyafların çapı değiştirilerek manyetik özelliklerin bu yolla kontrol altına alınıp düzenlemelerin yapılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Ayrıca manyetik metal nano elyafların dökme malzemelere göre daha fazla zorlayıcı olan benzersiz manyetik özelliklere sahip olabileceğini ortaya koymuşlardır.

Kim vd., (2009)'e göre herhangi bir çözeltinin elektrospinninginin, geleneksel elektrospinning tekniği ile elde edilemeyen yeni bir nano fiber sınıfı üretmek için yeni bir strateji olarak, metal katkı nano fiberlerin üretilmesi için kullanılabilir olabileceğini ve önerilen stratejiyle kobalt katkı nikel nano elyaflar üretmek için başarıyla kullanılabilirliğini bildirmişlerdir.

Shin vd., (2001) yaptıkları çalışmalar neticesinde elektrospinning işleminin ne zaman gerçekleştiğini tahmin etmek için nicel bir yöntem olan kararlılık teorisini kullanmıştır. İlk olarak sabit bir jetin incelendiği andaki yük yoğunluğunu hesaplamak için bir dizi kantitatif özellikli deneyler gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen deneyler sonucunda jet davranışı için ölçeklendirme yasalarını öngörmek ve deneysel parametrelerin bir işlevi olarak elektrospinning işleminin ne zaman gerçekleştiğine ilişkin çalışma diyagramları oluşturmak için kararlılık analizleriyle birleştirmişlerdir. Elektrospinning yönteminde jet iletkenliği, çözelti dielektrik sabiti, çözelti viskozitesi ve jet üzerindeki statik yük yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğine dair öngörüler sunmaktadır.

Gemci vd., (2011) yaptıkları çalışmada elektrospinning prosesinde uygulanan farklı gerilim (voltaj) değerlerinin nanolif çapı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma parametreleri ve ortam şartları korunarak yapılan nanolif üretiminde, gerilim değerinin artırılmasının lif çapını azalttığını gözlemlemişlerdir.

Rotello (2004), yaptığı çalışmalarda basit, yüksek verimli ve düşük maliyeti nedeniyle araştırmacılar için ilgi gören elektrospinning yöntemi ve etkili bir metodoloji ile bir grafit kalkan içine alınmış nanofiber morfolojisinde bir FeCo bimetalik bileşik üretimini ortaya koyarak FeCo tek kristal nano lifleri elde edilebilirliğini ortaya koymuştur.

Sugimoto ve Itoh, (2003) demiroksit nanopartiküllerinin süper paramanyetik davranışının, boyutlarına bağlanabilir olduğunu göstermişlerdir. Boyut yeterince küçük olduğunda (<10 nm) oluşan termal dalgalanmalar tüm kristalin mıknatıslanma yönünü değiştirebilmektedir. Bir çok kristalin bulunduğu bir malzemede kristal momentlerinin paramanyetik davranış sergilediğini göstermişlerdir.

Magana vd., (2009) yaptıkları çalışmada kobalt ferrit (CoFe_2O_4)'in ferromanyetik malzeme grubuna ait olduğunu belirlemişler, bu malzemenin sunduğu manyetostriktif (manyetik alan ile şekil değiştirebilen) özelliklerden dolayı malzemeye büyük bir ilgi oluşmuştur. Bu türdeki malzemelerde manyetostriksiyonun varlığı, uçak kanatları üzerinde, helikopter bıçaklarında, bazı sensörlerde, titreşim sönümlemesinde ve metal yapıları malzemelerin korozyon kontrolünün sağlanmasında kullanılmak üzere büyük olanaklar ortaya çıkarmışlardır.

Teja ve Koh, (2009) yaptıkları çalışmada paramanyetik durumda tek tek atomik manyetik momentler rastgele yönlendirilebilir ve manyetik alan yoksa maddenin sıfır net bir manyetik momente sahip olacağını öne sürmüşlerdir. Bu malzemeler birden fazla olan nispi manyetik geçirgenliğe sahiptir. Uygulanan alan kaldırıldığında manyetik moment sıfıra düşer. Ancak ferromanyetik bir malzemede tüm atomik momentler dış bir alan olmadan düzenlenebilir. Bir ferrimanyetik malzeme ferromanyetik'e benzer ancak karşıt manyetik momentlere sahip iki farklı atom tipine sahiptir. Malzemenin manyetik

bir momenti vardır çünkü karşıt anlar farklı güçlere sahiptir. Aynı büyüklüğe sahiplerse kristal antiferromagnetiktir ve net manyetik momenti olmayacağını ileri sürmüşlerdir.

Barakat vd., (2009) yaptıkları çalışmalar neticesinde PVA katkılı kobaltoksit nano elyaf (CoAc/PVA) matlarının normal atmosfer şartlarında kalsine edilmesiyle hazırlanabileceğini ve kalsinasyon sıcaklığının, nanofiberin ortalama çapı ve kristalliliği üzerinde de belirgin bir etkiye sahip olabileceğini incelemişlerdir.

Dennis vd., (2002)'e göre materyallerin manyetik özelliklerinin partikül şekline bağlı olduğunu doğrulayan birçok literatür bildirilmiştir. 1D manyetik nanomalzemelerin ilginç özelliklere sahip olması beklenir çünkü malzemenin geometrik boyutu, değişim uzunluğu veya alan duvarı genişliği gibi temel manyetik uzunluk ölçekleriyle karşılaştırılabilir hale gelmektedir.

Allwood vd., (2002) ferromanyetik malzeme üzerinde yaptıkları çalışma neticesinde manyetik nanotellerin birçok alanda; yüksek yoğunluklu manyetik kayıtlar, spintronik cihazlar, manyetik sensörler ve manyetik kompozitler gibi alanlarda yaygın olarak kullanılabilirliği sonucunu çıkarmışlardır.

Chou vd., (2009) yaptıkları çalışmada yüksek yoğunluklu manyetik depolama cihazlarının imalatında ferromanyetik nanoyapılar dizilerinin kullanılabilir olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu bulunan sonuçlar manyetik malzemelerin nanoteknolojik olarak üretildiklerinde hacimsel olarak elde edilen örneklerden çok farklı özelliklere sahip olacağının bir kanıtıdır.

1.3. Nanoteknoloji

Nanoteknoloji, atomların ve moleküllerin en küçük birimlerini ifade etmek ve maddeyi atomik boyutu ile kontrol etmek amacı ile kullanılmaktadır. Nanomateryaller boyutlarının oldukça küçük ve yüzey alanı / hacim oranlarının oldukça yüksek olması nedeniyle bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. Nano boyuttaki malzeme teknolojisinin önemi, elde edilecek ürünleri nano boyut (0,2-100 nm) skalasına indirgeyerek, çok daha spesifik, yeni fiziksel, morfolojik ve kimyasal

özelliklere sahip gelişmiş yapılar elde edilmesine olanak sağlamasıdır. Bilimsel yönden ifade etmek gerekirse mevcut sistemlerin çalışma prensipleri ve materyal özellikleri çoğu zaman 100 nm'den (100×10^{-9} m) daha büyük boyutları baz alarak yapılan çalışmalar neticesinde ortaya konulmuş konvansiyonel (geleneksel) paradigma ve teorilere dayanmaktadır. Mevcut durumlarda malzeme boyutu 100nm'nin altına indirildiğinde ise klasik teori ve modellemeler ile ortaya çıkan yeni özelliklerin ifade edilmesinin yetersiz kaldığı görülmekte olup artık nanoboyutta incelemek gerekmektedir. Malzemelerin nano boyuta indirilmesi neticesinde ortaya çıkan optik ve manyetik özellikleri konvansiyonel değil kuantum fiziğine dayalı olarak açıklanması gerekmektedir. Nanoteknoloji bize daha kaliteli daha fonksiyonel daha küçük ve hafif cihazlar geliştirmenin önünü açmaktadır. Malzeme boyutunun nano boyuta indirilmesi çoğu zaman manyetik ve elektriksel özelliklerin (hacimsel malzemelere göre) gelişmesine neden olmaktadır. Örneğin, nano boyutlu sert ve yumuşak manyetik malzemeler transformatörler ve çeşitli sensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Nano teknolojinin bizim için önemli olmasının sebeplerini bazı önemli özellikleri ile ifade etmeye çalışırsak;

- Nanoteknoloji, önceden uygulama olanağı olmayan yeni malzemelerin veya ara ürünlerin geliştirilmesinin önünü açarak yepyeni teknolojik ürünler ve modelleri geliştirmemize imkan sağlamaktadır.
- Nanoteknolojinin konvansiyonel olanı değiştirerek yeni malzeme modelleri ortaya koyması daha kaliteli ve daha fonksiyonel özelliklere sahip ürünlerin elde edilmesine neden olması sebebiyle klasik teknolojilerin yerine geçmeye başlamıştır.
- Nanoteknoloji kendi içinde birçok bilimsel alanın disiplinlerini barındırmaktadır. Ayrıca nanoteknoloji yeni bir bakış açısı ortaya koyarak birçok bilimsel alanı etkilemekte olup bu alanlar arasında daha önce bir araya gelmesine olanak olmayan bilimsel disiplinler arasındaki sınırları netleştirerek onların bir araya getirilmesine imkan sağlamaktadır. Diğer taraftan hazırladığımız tez çalışmasında nano boyutlu malzeme üretimini niçin ele aldığımızı özetlersek;

Nanoyapılı malzemeler ile diğer malzemeler (hacimsel) arasındaki boyutsal farklılık çerçevesinde ve moleküler ölçekte mukayese edilirse optik ve elektromanyetik etki özelliklerinin farklılığı oldukça önemli bir yere sahiptir. Bazı madde grupları

içerisindeki elektronların bir takım karakteriksel özelliklerinin farklılık göstermesinin yalnız nano boyuta indirgendiğinde ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle nano ölçek boyutunda maddenin kimyasal düzenini değiştirmeden bazı temel özelliklerinin (magnetizasyonu, manyetik kayıt cihazları, yük taşıma kapasitesi vb.) değiştirilmesi imkanını nanoteknoloji sayesinde sağlar.

Bir nanopartikül düzeneğinin manyetik davranışı partiküllerin morfolojisine (parçacık büyüklüğü, şekli ve içeriği) göre değişim göstermektedir ve partiküllerin etkileşimlerinden de güçlü bir şekilde etkilenmektedir (Peddis vd., 2008). Manyetik etkileşimler, nanoparçacıkların yüzey atomları arasında çift kutuplu birleşme ve değiş-tokuş bağlantısına bağlı olabilir ve bu sistemlerin fiziğinde temel bir rol oynamaktadır (Carta vd., 2009). Günümüz teknolojisinde nanoparçacıklar, elektronik sektörü, tıbbi uygulamalar, ilaçlar, askeri, kozmetik ve çevresel işlemler gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bununla birlikte mikroskopi gibi alanlardaki son gelişmeler bilim insanlarına, nano ölçekte değerlendirildiğinde doğal olarak meydana gelen olayları anlamak ve bunları kullanmak için yeni araçlar sağlamıştır. Temelde, bu fenomen "*kuantum efektleri*" ve geniş yüzey alanı gibi diğer basit fiziksel etkilere dayanmaktadır. Ek olarak, nano ölçekte gerçekleşen biyolojik işlemlerin büyük çoğunluğu, bilim adamlarının tıp, görüntüleme, hesaplama, baskı, kimyasal kataliz, malzeme sentezi ve diğer birçok alanda çalışmalarını arttıracak yeni süreçleri hayal etmek ve kurmak için modeller ve şablonlar sunmaktadır (Huang vd., 2003).

Önümüzdeki birkaç yıl boyunca, nanotüplerin karbon nanotüp üretim teknolojisinde, özellikle saflık ve birikimin kontrolünde ve ölçek ekonomileri nedeniyle maliyet tasarrufunda önemli ölçüde gelişmesi beklenmektedir. Otomotiv, havacılık ve spor ekipmanları alanlarının dönüşümünün yanı sıra nanoteknoloji de pek çok değişikliği kolaylaştırarak daha ince, daha uygun fiyatlı ve daha dayanıklı düz panel ekranlar, askerleri korumak için geliştirilen zırh malzemeleri, tıbbi testler için sensörler, kanser hastaları için daha insancıl ve etkili tedaviler, daha güvenli ve uzun ömürlü lion piller için geliştirilmiş katod malzemeleri gibi ürünlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Karbon nanotüplerin özellikleri araştırmacıların ve şirketlerin bunları birkaç alanda kullanmayı düşünmelerine neden olmuştur.

1.4. Elektrosinning Yöntemi ve Temelleri

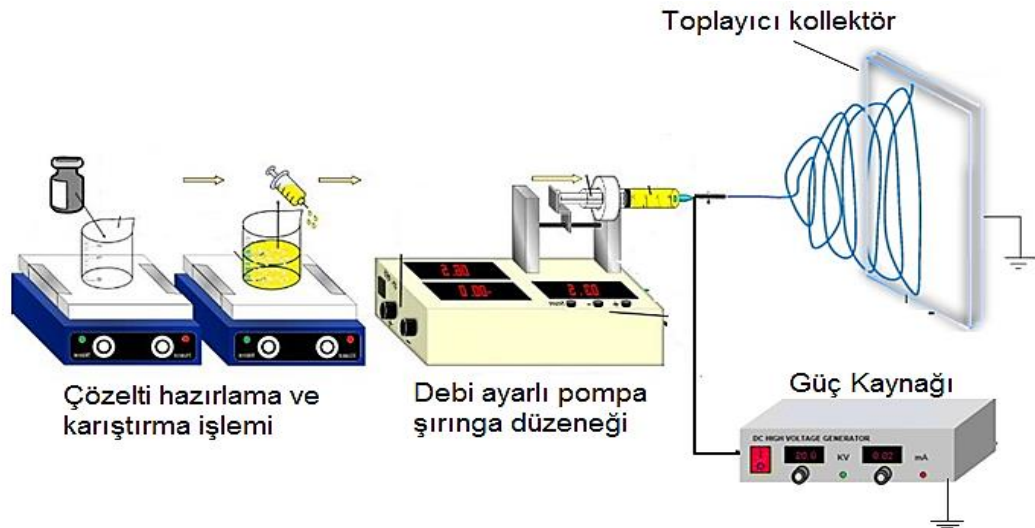
Tarihsel gelişimi çok eski olduğu kabul edilen elektrosinning yöntemi, temel ilkeleri 1934 yılında Anton Formhals tarafından ortaya atıldıktan sonra 1994 yılında “*Electrostatic spinning*” sözcüğünden türetilerek “*Electrosinning*” terimi ile ifade edilmeye başlanmıştır. Daha önceki yıllarda Reneker ve arkadaşları yaptıkları deneysel çalışmalarla nanolif üretmek için ilk kez elektrosinleme yöntemini kullanmışlardır. Son derece yüksek yüzey alanı/ağırlık oranı, düşük yoğunluk, ayrıca yüksek gözenek hacmi ve diğer yapılarda bulunmayan kontrol edilebilir gözenek boyutu gibi özelliklerinin bir sonucu olarak, nanolifler nanoteknolojide önemli aşamaya geçmiştir. Nanolif elde etmek için kullanılan elektrosinning, yüksek verimliliği, basitliği, düşük maliyeti, tekrarlanabilirliği ve endüstriyel seviyede kullanılma potansiyelleri nedeniyle, nanoteknolojideki en potansiyel süreçlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu yöntem, potansiyel olarak milimetre ölçekli bir şırınga iğnesiyle dağıtılabilen bir polimerik akışından (çözelti veya eriyik) çok ince elyafları elde etmeyi amaçlayan yüksek voltajlı elektrik alanının uygulanmasını ifade etmektedir. Elektrosinning, bir teknik olarak, çözelti özellikleri ve farklı işleme parametreleri vb. gibi çeşitli işlem standartlarına dayanmaktadır. Sonuç olarak, bu parametrelerin değiştirilmesi nanofiber boyutu, şekli ve morfolojisi üzerinde önemli derecede bir etki göstermektedir. Böylece, bu parametreleri iyi kontrol ederek çeşitli uygulamalara fayda sağlamak için spesifik nanofiberler üretilebilmektedir. Elektrosinning sistemi polimer, kompozit ve seramik içeren, birçok malzemeden oldukça ince bir elyaf üretmek için uygulaması sade, basit ve kapsamlı bir işlemdir.

Elektrosinning sistemi düzeneği üç temel parçadan oluşmaktadır (Şekil 1).

- Yüksek gerilim (voltaj) güç kaynağı (0-50 kV)
- Çözelti besleme ünitesi (debi ayarlı pompa, şırınga, iğnesi vb.)
- Ayarlanabilir toplayıcı plaka (topraklanmış plaka, vb.)'dan oluşmaktadır.

Elektrosinning mekanizması Şekil 1’de şematik olarak gösterildiği üzere önce hazırlanan çözelti şırınganın içine aktarılır. Daha sonra çözelti içeren şırınga debi ayarlı pompa mekanizmasına yerleştirildikten sonra toplayıcı kollektör (plaka) arasındaki

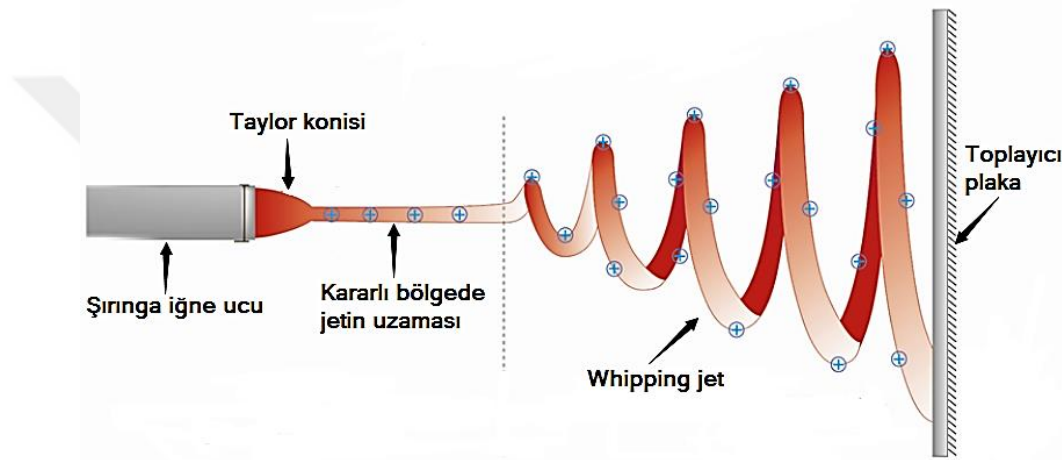
mesafe ayarlanarak sistem hazır hale getirilir. Elektrosinning işlemi için hazır hale getirilen proses, şırınga ucunda bulunan metal iğneye 5-30 kV arasında gerilim uygulanarak başlatılır. Burada şırınga iğnesinin ucunda asılı durumda duran çözelti damlasına güç kaynağı tarafından uygulanan yüksek gerilim (voltage) belirli bir sınır değerine kadar, çözelti damlasının yüzey geriliminden kaynaklanan kuvvetler sebebiyle küresel bir form şeklinde kalmaktadır. Çözelti damlasına uygulanan yüksek gerilim belirli bir sınır değere ulaştığı anda elektriksel kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetlerine eşitlenerek sistem dengeye gelir. Bu durumda çözelti damlacığı şekil (form) değiştirerek küresel durumdan koni şekline geçer. Bu koni şekline “*taylor konisi*” denir. Metal şırınga iğnesinden çözeltiye uygulanan yüksek voltage biraz daha arttırılarak koni şeklindeki damlacığın yüzey gerilimleri ile ona etki eden elektostatik kuvvetler arasındaki denge elektriksel kuvvetler lehine değişme göstererek şırınga iğnesi ucunda asılı şekilde duran konik damlacık tekrar şekil değiştirir ve “*jet*” diye tabir edilen form durumuna geçerek toplayıcı plakaya doğru hareket etmeye başlarlar. Şırınga iğnesi ucundan jet şeklinde çıkan nanolifler elektostatik itme kuvvetleri, çözücü buharlaşması sebeplerden ötürü kararsız kıvrılma hareketleri ile toplayıcı plaka yüzeyine gelişigüzel olarak birikmeye başlar. Daha sonra toplayıcı plaka yüzeyinde oluşan nanofiberler yüzeyde bulunan özel bir folyodan alınırlar.



Şekil 1. Elektrosinning yönteminin temel düzeneği (Prof. Dr. Balkees Mohammed, Daa University of Technology).

Elektrospinning işleminin başlamasından toplayıcı kollektör üzerinde rastgele nanolif oluşmasına kadar olan aşamalar 6 madde halinde özetlenebilir (Şekil 2).

1. Küresel damla formu oluşması,
2. Taylor koni formunun oluşumu,
3. Polimer çözeltisi jeti oluşması,
4. Kararlı bölgede jetin uzaması,
5. Kararsız bölgede jet oluşumu (Whipping jeti),
6. Lif şeklinde katılma, şeklinde sıralanabilir.



Şekil 2. Elektrospinning yöntemi ile nanolif oluşum aşamaları şematik gösterimi (URL-1, 2019. <https://www.azonano.com>)

1.4.1. Damlacık Oluşumu

Elektrospinning yönteminin ilk aşamasında polimer çözeltisi, şırınga pompası ile oldukça düşük debilerde metal şırınga iğnesi ucuna itilir. Çözeltinin çıktığı şırınga iğnesine (iğne çapı 0,4 mm-1 mm) yüksek gerilim uygulanır. Uygulanan bu yüksek gerilim tarafından oluşturulan ve çözeltiye doğrudan etki eden elektriksel kuvvetlerin olmadığını düşünürsek iğne ucunda damlacık halindeki çözelti yüzey gerilimi kuvveti (F_γ) ve yerçekimi kuvveti (F_g) dediğimiz iki kuvvete maruz kalır. Çözelti sıvısının yoğunluğu (ρ), yerçekimi ivmesi (g), damla formu yarıçapı (r_0) ve şırınga iğnesinin yarıçapı (R) ise, aşağıdaki denklem elde edilir (Andrady, 2008).

$$r_0 = \left(\frac{3R_Y}{2\rho G} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Bunun yanında damlacığa etki eden elektrostatik kuvvetler voltaj (gerilim) artışı ile beraber yeteri kadar arttırıldığında, elektrik kuvveti (Fe), yerçekimi kuvveti (Fg) ile birlikte yüzey gerilimi kuvvetlerine ($F\gamma$) karşı koyması nedeniyle ($F\gamma = Fg + Fe$) ve şırınga iğnesi ucundaki damlacık yarıçapı (r_0)'dan (r)'ye düşer ($r < r_0$). Yüksek gerilim sayesinde oluşturulan elektriksel alanın arttırılması ile beraber damla yarıçapında (r_0) ve boyutlarındaki düşüşler elektrostatik ile yüzey gerilimi kuvvetleri arasındaki kuvvet dengesine bağlıdır.

Çözeltiliye uygulanan voltaj (V), şırınga iğnesi ile topraklanmış metal plaka arasındaki mesafe L ve ortamın elektriksel geçirgenliğinin ϵ (dielektrik sabiti) olduğu bir elektrospinning mekanizmasında oluşan elektriksel kuvvet Fe aşağıdaki denklem ile ortaya çıkmaktadır. (Andrady, 2008).

$$Fe = \left((4\pi\epsilon V^2) / \left[\ln\left(4L/R\right)^2 \right] \right) \quad (2)$$

1.4.2. Taylor Konisinin Oluşumu

Taylor 1964 yılında elektriklenmiş sıvılar üzerinde yaptığı çalışmalar neticesinde elektriksel alan etkisi altında bulunan çözelti damlacığının belirli bir kuvvetsel dengeden sonra koni şeklini aldığını bulmuştur. Literatürde bu koni şekline “*Taylor Konisi*” denilmektedir. Taylor’un araştırmalarında elektrik alan içerisinde bulunan sıvı damlacığına etki eden yüzey gerilimi kuvvetleri ile elektriksel kuvvetlerin eşit olduğu kritik durumda koni oluşumu gözlemlendiği ve bu koninin de yarım açısının $49,3^0$ olduğunu bulmuştur.

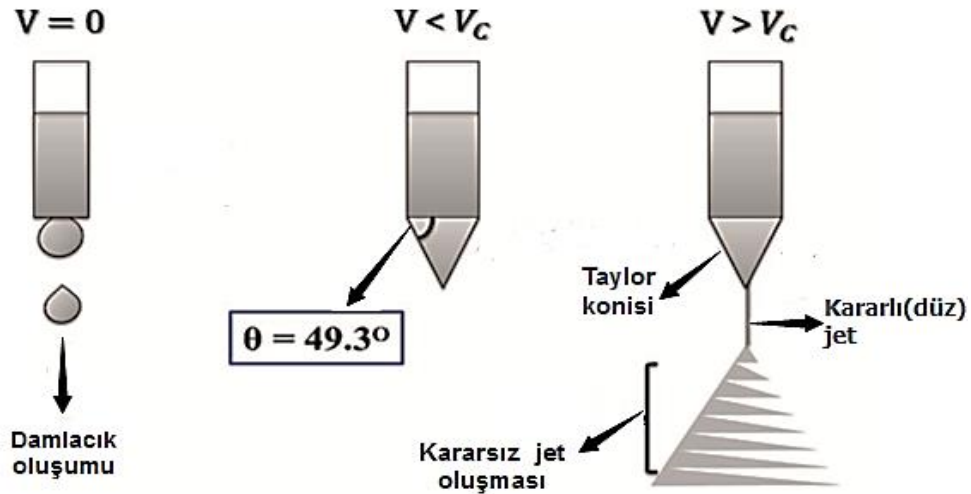
Elektrospinning sisteminde hazırlanan polimer çözeltisi şırınga iğnesi ucuna geldiğinde yarı küresel şeklinde damlacık formu oluşturur (Şekil 3). Şırınga iğne ucundaki polimer damlacığını kendine doğru çekmeye çalışan yüzey gerilimi kuvveti, damlacık yüzeyini aşağıya doğru çekmeye çalışan yerçekimi kuvveti, damlacığın koni

şekline geçmesine engel olan viskozite kuvveti ve polimer çözeltisinin yüzey alanını artırmaya çalışan elektrostatik kuvvetler arasında bir denge oluşması gerekmektedir. Tez çalışmaları esnasında elektrosinning yönteminde güç kaynağı aracılığı ile damlacığa verilen gerilim belli bir değere ulaştığında damlacık formuna etki eden elektriksel kuvvetler ile belirtilen diğer kuvvetlerin dengeye gelmesi ile damla şeklinin koni şeklini aldığını görülmektedir. Taylor bazı işlem parametrelerini göz önüne alarak Taylor konisi oluşumu ilgili gerilim değeri (V_C) denklemini oluşturmuştur.

$$V_C^2 = (2H/L)^2 (\ln(2L/R)) - 3/2 (0,117\pi\gamma R) \quad (3)$$

Bu formülde belirtildiği üzere belirli bir V_C kritik voltaj (kilovolt) değerinde, H iğnenin toplayıcı plakaya olan uzaklığı (cm), L şırınga iğne boyu (cm), R iğne ucu yarıçapı (cm) olup iğne ucundaki γ yüzey gerilimi kuvveti sıvı damlacığına uygulandığında Taylor konisi oluşumu formülüne edilmiştir (Andrady 2008).

Burada, Taylor konisi oluşumunun iki varsayıma dayandığını belirtmemiz gerekir; (1) koninin yüzeyinin eş potansiyel bir yüzey olduğu ve (2) koninin mevcut durumda Şekil 3' verildiği gibi sabit bir dengede olduğu durumlar için geçerlidir (Al-Hazeem, 2018).



Şekil 3. Belirli bir gerilim altında damlacık oluşumu, Taylor konisi oluşumu, kararsız ve kararlı jet bölgelerinin oluşumlarının şematik gösterimi (Al-Hazeem, N.Z.A., 2018. Nanofibers and electrospinning method)

1.4.3. Çözelti Damlacık Jetinin Oluşumu

Debi ayarlı pompa aracılığı ile şırınga ucuna aktarılan yarı küresel formdaki çözelti damlacığına uygulanan gerilim, kritik bir değere ulaşması neticesinde damlacık Taylor konisi şeklini aldığını daha önce belirtmiştik. Ancak uygulanan gerilim değerinin üzerine çıkılması neticesinde, yüzey gerilimi kuvvetleri ile elektriksel kuvvetler arasındaki denge elektriksel kuvvetler lehine bozulur ve Taylor konisi şeklindeki damlacık elektriksel yüklü biçimde karşı elektrota ince bir jet şeklinde fırlatılmaya başlar. Bu oluşuma “*Polimer jeti*” denilmektedir.

1.4.4. Kararlı Bölgede Jetin Uzaması

Polimer jetinin yüzeyinde bulunduğunu varsaydığımız elektriksel (coulomb kuvveti) itme kuvveti, polimer jetininin toplayıcı plakaya doğru uzamasını sağlayan eksenel bir kuvvettir. Çözelti jetinin toplayıcı plakaya doğru hareketi sırasında, hızı ve ivmesi zamanla artar. Burada elektriksel kuvvetler sayesinde ayrılan polimer jeti toplayıcı plakaya doğru hızlanarak hareket etmektedir. Bu hareket esnasında, polimer jeti uzar ve ayrıca polimer içindeki çözücünün buharlaşması ile polimer jetinin çapı küçülür.

1.4.5. Kararsız Bölgede Jet Oluşumu (Whipping kararsızlığı)

Polimer jeti şırınga iğne ucu ile toplayıcı plaka arasında yol alırken farklı hareketlerde bulunur. Elektriksel yüklü polimer jeti iğne ucundaki Taylor koni formundan ayrıldıktan sonra belirli süre kararlı biçimde yol almaktadır. Daha sonra aynı elektriksel yüklü polimer jetleri toplayıcı plakaya yaklaştıkça birbirlerini itmesi neticesinde jetler kararlılığını koruyamaz ve plaka alanına genişleyerek yayılırlar. Bu bölgede polimer jetleri spiraller çizerek karmaşık ve kararsız bir şekilde hareket ederler.

Elektrospinning işlemi esnasında en çok karşılaşılan kararsızlık halinin “*Whipping kararsızlığı*” olduğu bilinmektedir. Elektriksel yüklü polimer jetleri toplayıcı plakaya yaklaştıkça zamanla aynı yüklerin (radyal yük) birbirini itmesi neticesinde ana jetten

küçük jetler şeklinde ayrılmalar gözlenir. Daha sonra bu jetler lifler halinde toplayıcı plaka üzerine rastgele bir şekilde toplanırlar (Şekil 4).

Elektrospinning sisteminde belirli bir kuvvet dengesi vardır. Bunlardan biri elektrospinning proses sürecini destekleyen kuvvetler diğeri ise sürecin işlemesine mani olan kuvvetlerdir. Elektrospinning proses sürecini destekleyen kuvvetler, damlacığı kararsız hale getirmesi neticesinde jetin oluşmasını sağlar. Diğer kuvvetler ise polimer damlasının uzayarak akmasına mani olur ve damla sıvısını stabil tutmaya çalışır. Elektrospinning prosesi formülize edilirken işlem yönüne bakmak gerekmektedir. Çünkü buna bağlı olarak yer çekimi kuvveti eşitliğin farklı taraflarında yazılabilir. Eğer işlem yatay olarak yapılırsa yerçekimi kuvveti denklemde yazılmaz (Gümüş, 2009).

Aşağıdaki eşitlikte elektrospinning işleminin aşağıdan yukarıya yapıldığını kabul ederek buna etki eden kuvvetler ve kuvvet dengesi gösterilmiştir.

$$F_e + F_c = F_v + F_\gamma + F_g + F_f \quad (4)$$

F_e (*elektrostatik kuvvet*): Elektriksel alan tarafından meydana getirilen elektrostatik kuvvet formülü;

$$F_e = q \times E = \frac{E \times V_0}{L} \quad (5)$$

- q : Damlacığa etki eden yük
- V_0 : Proseste uygulanan gerilim (5-50kV)
- L : İğne ile toplayıcı plaka arası mesafe
- l : İki parçacık arası mesafe

F_c (*coulomb kuvveti*): Damlacıktaki içsel kuvvetlerden damlacığın üzerine etki eden geri itici elektriksel kuvvet,

$$F_c = q^2 / l^2 \quad (6)$$

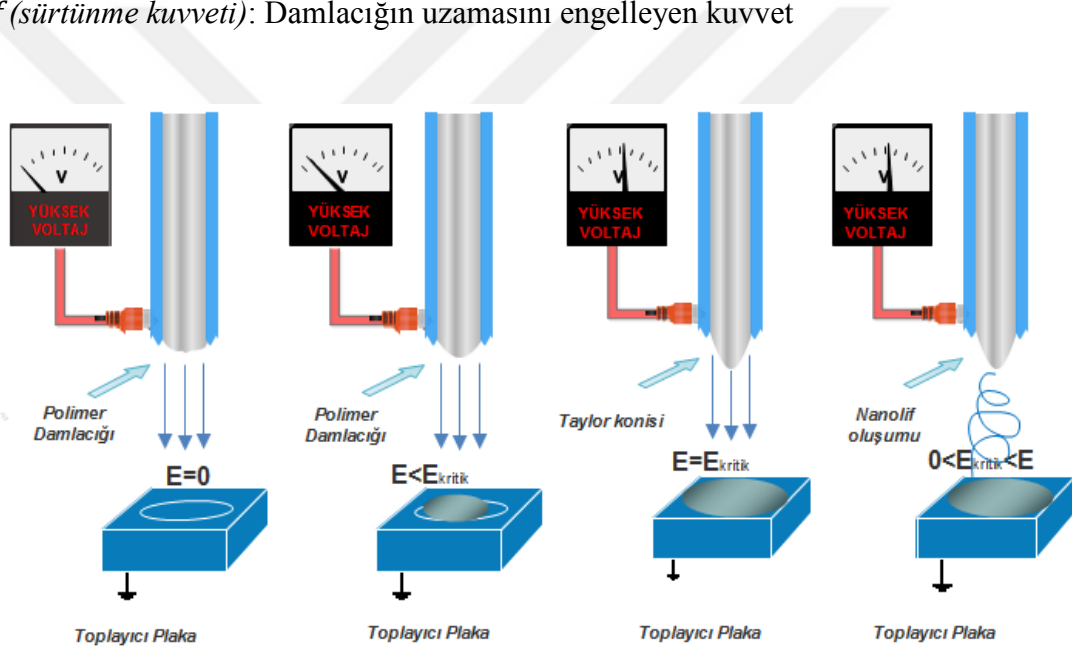
F_v (viskoelastik kuvvet): Sıvı polimerin akışkanlığını azaltan, polimer zincirleri arasındaki kuvvetlere bağlı olan, polimer jetin uzamasını engelleyen kuvvet,

$$F_v = \sigma \pi a^2 \quad (7)$$

F_γ (yüzey gerilimi kuvveti): Damlacık ve jetin uzamasını engelleyen ve onu kararlı hale getiren kuvvet,

$$F_\gamma = \pi a \gamma \quad (8)$$

F_f (sürtünme kuvveti): Damlacığın uzamasını engelleyen kuvvet



Şekil 4. Elektrospinning yönetiminin iç ve dış kuvvetler arasındaki dengenin şematik gösterimi (Gümüş 2009)

F_g (yerçekimi kuvveti): Jetin şırınga iğnesi ucundan toplayıcıya doğru uzaması süresince, aşağıdan yukarıya doğru elektrospinning düzeneğine bağlı olarak jetin veya damlacığın üzerindeki toplam yükü pozitif veya negatif olarak etkileyen toplam kuvvettir. Diğer kuvvetlerle kıyaslandığında, yukarıda formülde verdiğimiz yerçekimi kuvveti ihmal edilebilir derecede küçüktür.

1.4.6. Lif formunda katılaşma

Kararsızlık bölgesinde jet oluşumu bölümünde belirttiğimiz üzere polimer jetinin hızının oldukça fazla olması sonucu yüzey alanı artışı maksimum seviyeye çıkıp jet içerisinde bulunan çözücünün buharlaşmasına neden olur. Polimer jeti içerisinde bulunan çözücünün buharlaşma hızı yüksek olduğunda viskozitesi artarak whipping kararsızlığı bölgesinde kısa sürede kalması durumunda toplayıcı plaka yüzeyi üzerinde daha büyük çapta nanolifler oluşacaktır. Burdan anlaşılabacağı üzere jette bulunan çözücünün buharlaşma hızı özelliği nanolif çapına önemli oranda etki ettiği sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

1.5. Elektrosponing Parametreleri

Elektrosponing yöntemine etki eden parametreler üzerine birçok araştırma yapılmış, çeşitli bilimsel makaleler yayımlanmıştır. Bu araştırmalar neticesinde ideal bir elektrosponing sistemi gerçekleştirmek ve nanolif elde etmek için çözelti parametresi, işlem parametreleri ve ortam parametreleri değişkenleri bulunup sınıflandırılmıştır (Tablo 1).

Tablo 1. Elektrosponing prosesine etki eden parametreler tablosu

Çözelti Parametreleri	İşlem Parametreleri	Ortam Parametreleri
Konsantrasyon	Uygulanan Voltaj	Ortam Sıcaklığı
Yüzey Gerilimi	Akış Hızı	Atmosfer Tipi
Viskozite	Toplayıcı Plaka	Nem
Molekül Ağırlığı	T. Plaka ile İğne Arası Mesafe	Basınç
Polimer Yapısı	İğne Çapı	
Çözelti İletkenliği	Çözelti Sıcaklığı	
pH Değeri		

1.5.1. Çözelti Parametreleri

1.5.1.1. Konsantrasyon

Polimer çözeltisinin konsantrasyonu elektrospining işlemi boyunca nanofiber oluşumunda büyük bir etkiye sahiptir. Çözelti konsantrasyonu ayarlanırken düşükten yükseğe olmak üzere 4 madde halinde verilen oranlar dikkate alınmalıdır (Li, 2013).

- 1- Eğer konsantrasyon oranı gereğinden çok düşük ise polimerik nanoparteküller parçacıklar halinde oluşur.
- 2- Konsantrasyon biraz daha yükseldiğinde boncuklu bir yapıya sahip nanofiber elde edilebilir.
- 3- Konsantrasyon çok yüksek ise nano ölçekli fiberler yerine sarmal şekilli mikro şeritler gözlemlenebilir.
- 4- Uygun konsantrasyon elde edildiğinde pürüzsüz nanofiberler elde edilebilir.

1.5.1.2. Yüzey Gerilimi

Elektrospinning prosesinin gerçekleşmesi için çözelti damlacığına etki eden elektriksel kuvvetlerin damlacığa etki eden yüzey gerilimi kuvvetlerini yenebilmesi gerekmektedir. Yüzey gerilimi, akışkanın yüzey alanı / kütle oranı değerinin azalmasını sağlar. Bu durumda yüksek konsantrasyonda serbest çözelti moleküllerinin artması yüzey gerilimi nedeniyle çözgen moleküllerinin artmasına ve küresel şekil almasına neden olmaktadır. Çözgen ve polimer molekülleri arasında fazlaca etkileşim oluşmakta ve çözelti yükleri nedeniyle çekilmesi sırasında da çözelti moleküllerinin polimer moleküllerinin üzerinde dağılması sebebiyle çözgen moleküllerinin toplanması azalır (Ramakrishna vd., 2005).

Elektrospinning işlemi esnasında viskoelastik kuvvetler, polimer damlacığını düzensiz kuvvetlere karşı korur. Yüzey gerilimi kuvvetide polimer damlacığının minimum yüzey alanında tutulmasını sağlar. Diğer türlü elektrostatik kuvvetler, onları iterek polimer jetinin maksimum yüzey alanına sahip polimer damlacıklarına ayrılmasına neden olur (Gümüş, 2009).

1.5.1.3. Viskozite

Çözelti viskozitesi oluşan nanofiber morfolojisinde önemli bir parametredir. Çünkü elektrospinning işleminin gerçekleşebilmesi için çözeltinin viskozitesinin belli değerler arasında olması gerekir. Eğer polimer çözeltisinin viskozitesi çok yüksek olursa elektriksel kuvvetler, polimer çözeltisinin yüzey gerilimi kuvvetlerini yenemediğinden bir jet oluşumu gerçekleşmez (Gümüş, 2009). Düşük viskozitelere ise nanoliflerde istenmeyen boncuklu yapılar meydana gelmektedir.

1.5.1.4. Molekül Ağırlığı

Polimer çözeltisi molekül ağırlığı, elektrospinning prosesi ile elde edilmeye çalışılan nanofiberlerin üretimi için önemli bir etkidir. Genel olarak polimer çözeltileri molekül ağırlıkları fazla olup uzun zincirimsi bir yapıya sahip moleküllerden oluşurlar. Moleküler ağırlığı artarsa kovalent bağlı polimer zincirlerinin uzunluğu ve zincirlerin birbirine bağlı olması sebebiyle etkileşimleri de artmaktadır. Moleküllerin arasındaki zincir etkileşimi artması polimer çözeltisinin viskozitesinin artmasına sebep olur. Molekül ağırlığının az veya fazla olması elektrospinning sisteminde nanolif yapısının kalınlığına ve istenmeyen boncuklu yapılarına doğrudan etki eder (Zong, 2002).

1.5.1.5. Polimer Yapısı

Farklı polimer yapıda çözeltiler kullanılarak çok farklı nanofiber kesitleri elde edilebilir. Farklı yapı ve morfolojiye sahip nanofiberler, eğik şerit nanofiber, düz şerit nanofiber, gözenekli nanofiberler ve helisel nanofiberler gibi yapılar oluşabilir.

1.5.1.6. Çözelti İletkenliği

Polimer çözeltisi elektriksel kuvvetlere maruz kalıp elektrolit şekline geçmesi, dolayısıyla elektrospinning prosesinin gerçekleşmesi için yeterli iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Elektrospinning işleminde jet oluşması için çözelti yüzeyinde elektriksel yüklerin akması sonucunda oluşan kuvvetin çözelti yüzey gerilimlerinin büyük olması gerekmektedir. Polimer çözeltisinin iletkenlik değerinin yüksek olması halinde polimer

jetleri elektriksel alanlardan daha kolay etkilenecektir. Bunun sonucunda aynı gerilim (kV) altında, elektriksel iletkenliği fazla olan polimer jeti elektriksel alandan çok daha fazla etkilenecek daha ince nanolifler elde edilmesine neden olacaktır (Sill ve Recum, 2008). Ayrıca boncuklu yapıların oluşması azalarak daha düzgün nanolif elde edilmesi sağlanacaktır.

1.5.1.7. pH Değeri

Bazı araştırmalar göstermiştir ki pH değerinin değişmesi çözelti iletkenliğinde değiştirmektedir. Deneysel çalışmalarda, pH değerlerinin artmasıyla nanoliflerin daha düzgün ve ince yapıda oldukları gözlenmiş olup asidik ortamda boncuklu yapıların oluştuğu saptanmıştır.

1.5.2. İşlem Parametreleri

1.5.2.1. Uygulanan Voltaj (DC Gerilim)

Polimer çözültisine uygulanan yüksek gerilim (voltaj), elektrospinning prosesi için oldukça önemli bir kriterdir. Yüksek gerilim, çözelti yüzeyindeki yükleri indükler ve elektrik alan ile birlikte elektriksel kuvvet yüzey gerilimi kuvvetlerini yendiği andan itibaren elektrospinning süreci başlar (Ramakrishna vd., 2005). Uygulanan voltaj belli bir eşik voltajından yüksek olduğunda, yüklü jetler Taylor konisi'nden uçuşa geçmeye başlar. Düşük voltajlarda damla iğne ucunda asılı kalır ve Taylor konisinden oluşacak olan jet küre oluşmaksızın bir spinler oluşturur. Voltaj yükseldikçe iğne ucundaki damlanın hacmi düşer ve Taylor konisinin geri çekilmesine sebep olur. Voltaj biraz daha arttırıldığında jet iğne ucunun kenarında görünebilir bir Taylor konisi olmadan dolaşmaya başlar. Bu koşullar altında birçok tanecik yapısı gözlemlenebilir. Sonuç olarak voltajın oluşan nanofiberlerin çaplarına olan etkisinden söz edilebilir (Hager ve Berry 1982).

Uygulanan voltaj ve dolayısıyla oluşan elektrik alan, jetin hızlanmasına etki etmesinden dolayı meydana gelen lif morfolojisini de etkilemektedir. Bu konuyla ilgili olarak yapılan birçok çalışma göstermiştir ki artan voltaj, jet içinde coulomb kuvvetlerinin daha fazla olmasına ve daha güçlü elektrik alan oluşturmaya bağlı olarak

çözeltinin daha fazla uzamasını sağlamaktadır. Bu durum meydana gelen lif çaplarının da azalmasına sebep olmaktadır. Aynı zamanda daha hızlı buharlaşmadan dolayı daha kuru lifler elde edilir (Ramakrishna vd, 2005).

1.5.2.2. Akış Hızı

Akış hızı (çözelti besleme hızı) belirlenirken iğne ucunda oluşan küresel formdaki damlanın toplayıcı plakaya giderken uçuş süresince buharlaşması için yeterli sürenin sağlanması gerektiği dikkate alınmalıdır. Çünkü çözelti besleme hızı fazla olursa liflerin incilmesi için yeterli zaman kalmayacağı için lifler daha kalın ve boncuklu ve gözenekli yapılar oluşur (Zong, 2002).

Besleme hızı kritik değerin üzerine çıktığında, iğne ucundan çıkan çözelti jetine uygulanan elektriksel kuvvetler eşit oranda dağılmayacağından bu durum jette kararsızlığa ve boncuklu yapılanmaya neden olur (Haghi ve Akbari, 2007).

1.5.2.3. Toplayıcı Plaka

Elektrospinning işlemi esnasında elektriksel yüklü lifleri toplamak için iletken bir yapıya sahip topraklanmış toplayıcı plakaya gerek vardır. Çünkü elektrospinning işlemi sürecinin uygulanması için elektriksel alanlar arasında potansiyel bir farkın oluşturularak liflerin toplayıcı plakaya doğru iletilmesi gerekmektedir. Bu nedenle toplayıcı plaka topraklanması neticesinde elektriksel kuvvet farkından dolayı lifler plakaya gitmeye çalışır. Toplayıcı plakanın önemi topraklanmış olmasından kaynaklanır. Kimi zaman toplayıcı plakanın alüminyum folyo gibi iletken bir malzeme ile sarılması hem iletkenliği hemde liflerin yüzeyden alınmasında avantaj sağlamaktadır.

1.5.2.4. Toplayıcı Plaka İle İğne Arasındaki Mesafe

Toplayıcı plaka ile iğne arasındaki mesafenin, nanofiber çapı ve morfolojisini etkilediği bilinmektedir. Kısaca anlatmak gerekirse mesafe kısa olduğunda, nanofiberler toplayıcı plakaya ulaşmadan önce kuruması için yeterli zamana sahip olmayacaklardır. Diğer taraftan mesafe çok fazla olduğunda ise boncuklu nanofiberler elde edilebilir.

Elektrospinning yöntemi ile elde edilen nanofiberlerin önemli fiziksel özelliklerinden biri çözücünden gelen kuruluştur. Bu yüzden optimal mesafenin ayarlanması önemlidir (Li ve Wang, 2013).

1.5.2.5. İğne Çapı

Şırınga iğnesi iç çapının elektrospinning prosesine etkisi olduğu bilinmektedir. İğnenin küçük iç çapa sahip olması daha az tıkanma ve boncuklanmaya neden olmaktadır. Bunun yanında iğne iç çapının küçük olması oluşan nanolif çaplarının daha ince olmasını sağlamaktadır. İğne ucundan çıkan damlacığın çapı azaldıkça damlacığın yüzey gerilimi kuvvetleri artar. Aynı elektriksel gerilim uygulaması içinde jet oluşumunun başlayabilmesi için daha fazla Coulomb kuvvetine gereksinim duyulması nedeniyle jetin ivmesi düşerek toplayıcıya ulaşmadan önce havada geçirdiği süre ve uzama miktarı artacağı için daha ince nanolifler oluşur.

1.5.2.6. Çözelti Sıcaklığı

Elektrospinning işlemi esnasında çözelti sıcaklığının fazla olması buharlaşma hızının artmasına ve viskozitesinin düşmesine neden olur. Dolayısıyla düşük viskozitelere coulomb kuvvetleri jet üzerinde daha fazla yüzeysel gerilim kuvveti yaratarak daha düzgün ve ince liflerin elde edilmesinin sağlar (Ramakrishna vd., 2005).

1.5.3. Ortam Parametreleri

1.5.3.1. Ortam Sıcaklığı

Eğer ortam sıcaklığı yüksek olursa, çözelti jetinin püskürtülmesi ve jetin uzaması için gerekli süre yüksek katılaşma oranından dolayı sağlanamaz. Bu durumda, nanolif çapları ve nanolif çap dağılımları artış eğilimi gösterir. Netice itibarı ile çözeltinin buharlaşması ve daha ince nanolifler elde edilebilmesi için optimum sıcaklık değerleri sağlanmalıdır (Gümüş, 2009).

1.5.3.2. Atmosfer Tipi

Bazı atmosfer koşullarında elektriksel alanlar etkilendiğinden dolayı elektrosinning proses süreci farklı davranışlar nedeniyle olumsuz etkilenebilir. Mesela He (Helyum) gazı yüksek elektriksel alanda bozularak elektrosinning proses işlemini engellemektedir (Ramakrishna vd., 2005).

1.5.3.3. Nem

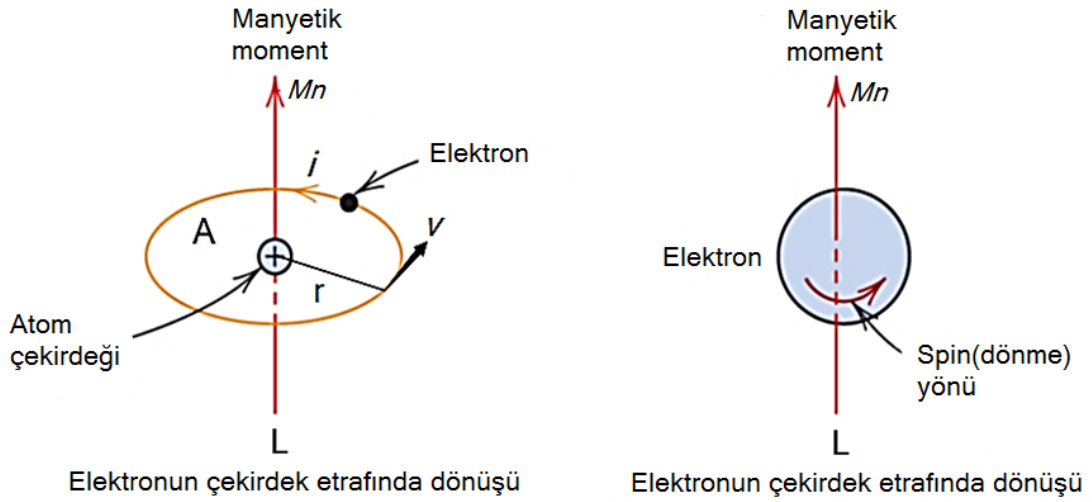
Bağıl nemin fazla olması sisteme uygulanan elektriksel yüklerin havadaki nem nedeniyle istenilen noktalara odaklanamaması sonucu çözelti jetlerinin yüzeylerinde yeterince elektrostatik yüklenme gerçekleşmeyeceğinden dolayı lif yapısına etkiyen gerilmenin azalmasına ve bunun sonucunda nanolif çapının büyümesine sebebiyet verir (Ziğal, 2012).

1.5.3.4. Basınç

Çoğu zaman ortam basıncının azalması elektrosinning işlemine olumsuz yönde etki eder. Elektrosinning işleminin, atmosfer basıncının altında uygulanması halinde şırınga iğnesindeki çözeltinin dışarı akışı daha kolay olacağından stabil olmayan jet çıkışına neden olur (Ramakrishna vd., 2005).

1.6. Manyetizmanın Temelleri ve Manyetik Malzemeler

Serbest şekildeki bir atomun manyetik alanı ya da diğer bir ismiyle mıknatıssal alanı elektrik yüklerinin iki farklı hareketi sonucu ortaya çıkan fiziksel bir etkidir. Serbest atomun pozitif yüklü proton ile nötr nötronlardan oluştuğu düşünülürse elektronların çekirdek etrafında A alanına sahip dairesel yörüngede hareket etmesi sonucu oluşan i akımı bir manyetik alan oluşturur. Aynı şekilde elektronların spin olarak adlandırılan yapısal özelliği sebebiyle kendi eksenleri etrafında dönmeleri sonucu oluşan akım da bir manyetik alan oluşturur. İki farklı hareket sonucu oluşan manyetik alanların birbiriyle aynı özelliği gösterdiğini söyleyebiliriz (Şekil 5).



Şekil 5. Manyetik moment kaynakları

Bu bölümü açıklarken manyetik moment $\vec{M}_n$ ise;

$$\vec{M}_n = i \cdot \vec{A} \quad (9)$$

eşitliğinden yola çıkacağız. Denklemden; $\vec{A}$ dairesel yörüngesinin kapladığı alanı, i akımı ifade eder (Dunn, 2006). Elektronun çekirdek etrafında dönüşündeki manyetik moment ifadesini açıklamak için önce elektronun dönüş hızını yazmamız gerekir.

Yarıçapı r olan çembersel bir yörüngede v hızı ile hareket eden bir elektronun manyetik momenti yörüngesel hareketi ile ilgilidir. Elektron çemberin çevre uzunluğu olan $2\pi r$ ’lik yolu T sürede aldığı için yörüngesel hızı;

$$v = 2\pi r / T \quad (10)$$

Bu momenti irdelerken ilk önce elektronun dönüşüyle oluşan akımı ifade etmek gerekir.

$$i = -e / T \quad (11)$$

Denklemden e elektron yükünü, T ise elektronun çekirdek etrafındaki dönüş periyodunu ifade eder.

$$T = \frac{2\pi}{\omega}, \quad \omega = \frac{v}{r} \text{ ise;}$$

$$i = e/T = e\omega/2\pi = ev/2\pi r \quad (12)$$

Bu ifade ile birlikte elektronun yörüngesel hareketinden kaynaklanan manyetik moment M_n ;

$$M_n = i \cdot A$$

$$A = \pi r^2$$

$$M_{\zeta E} = i \cdot A = \left(\frac{ev}{2\pi r}\right) \pi r^2 = \frac{evr}{2} \quad (13)$$

sonucu çıkar. Elektronun yörünge açısal moment büyüklüğü L ise;

$$L = mvr \quad (14)$$

Olduğundan m_e kütleli elektronun kendi ekseninde dönüşü nedeniyle ortaya çıkan manyetik momente M_{KE} dersek;

$$M_{KE} = \left(\frac{e}{2m_e}\right) L \quad (15)$$

Toplam manyetik moment μ_T ise;

$$M_T = M_{KE} + M_{\zeta E}$$

Bu sonuçlar bize elektron manyetik momentinin yörüngesel açısal momentum ile orantılı olduğunu ve yörüngesel açısal momentum değerinin kesikli (kuantumlu) olduğunu açıklar. Elektron negatif yüklü olduğu için M ve L vektörleri zıt yönlerde yönelirler. Atomdaki bir elektronun manyetik momentinin yine aynı atomun ters yönde dolanan diğer bir elektronunun manyetik momenti tarafından dengelenerek etkisiz hale getirilmesi maddelerin bir kısmının neden net bir manyetik momentinin olmadığını açıklar. Bu maddeler için elektronların yörüngesel hareketinin oluşturduğu manyetik etki ya sıfırdır ya da oldukça küçüktür (Serway ve Beichner, 2009).

Bir manyetik dipol momenti bir manyetik alana konduğunda manyetik moment kendini alan ile aynı yönde yönelmeye zorlanan bir torkun etkisinde kalmaktadır.

$$\vec{\tau} = \vec{M}_n \times \vec{B} \quad (16)$$

1.6.1. Makroskobik Boyutta Manyetizma

Klasik bir sistemde manyetik alan altında bile olsa manyetik moment oluşmaz. Bundan dolayı mıknatıslanma olayının açıklanabilmesi için kuantum mekaniğine ihtiyaç duyulur (Kittel, 1996). Bu durumu açıklamak için bir maddenin manyetik durumu, manyetizasyon (mıknatıslanma) vektörü M ile ifade edersek; manyetizasyon, malzemenin birim hacmindeki net manyetik moment sayısına eşittir.

$$\vec{M} = m_s/V \quad (17)$$

$\vec{M}$ manyetizasyon, m_s madde içindeki net manyetik moment sayısı, V maddenin hacmidir. Paramanyetik ve diamanyetik maddelerin manyetizasyonu (M), manyetik alan şiddeti (H) ile orantılıdır. Bu oran;

$$M = \chi H \quad (18)$$

olarak ifade edilir. Burada χ manyetik alınganlık (duyarlılık) ve bir maddeden maddeye değişen birimsiz bir büyüklüktür. Ferromanyetik maddeler için yukarıdaki denklem geçerli değildir. Manyetik alınganlık (χ), maddenin uygulanan manyetik alana gösterdiği tepkinin bir ölçüsüdür. Manyetik indüksiyon ya da başka bir ifade ile manyetik akı yoğunluğu (B) manyetik alandan dolayı ortaya çıkar ve ortamın manyetik alana karşı davranışını açıklar. Manyetik alan (H) ile manyetik indüksiyon (B) arasındaki bağıntı;

$$B = \mu H \quad (19)$$

olarak verilir. μ manyetik geçirgenlik (permabilite) olarak ifade edilir. Madde bir dış manyetik alana maruz kalması ve mıknatıslanmadan kaynaklı toplam manyetik indüksiyon;

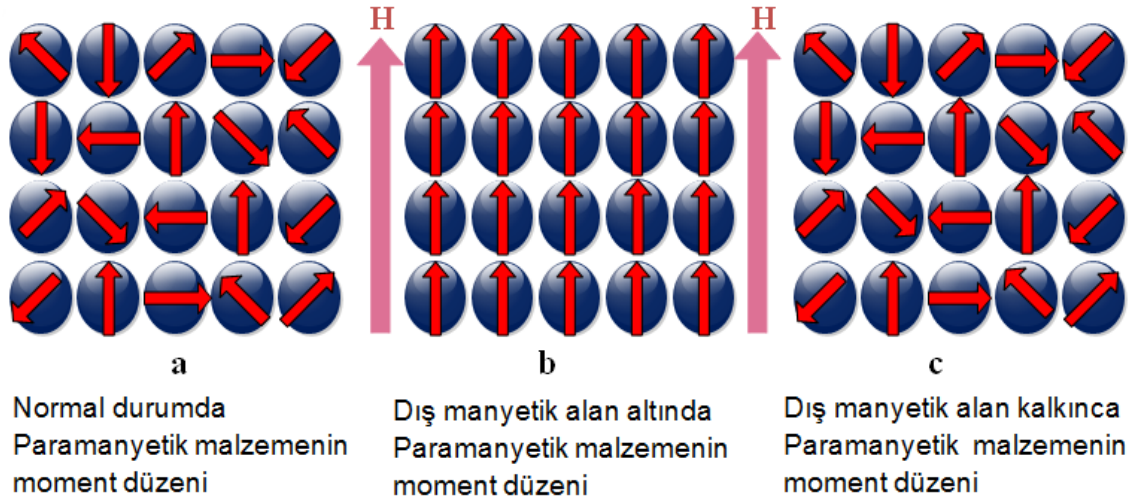
$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (20)$$

olur. $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{Wb/A.m}$ olup serbest uzayın manyetik geçirgenliğidir. Yukarıda verilen χ değeri, genelde sıcaklığa bağlı olarak pozitif bir nicelikte olup “*manyetik duyarlılık (alınanlık)*” adını almaktadır. Manyetik alınanlık ve manyetik geçirgenlik (μ_0) ifadeleri manyetik maddeler için karakteristik özelliklerdir (Griffiths, 2005).

1.6.2. Manyetik Maddelerin Sınıflandırılması ve Özellikleri

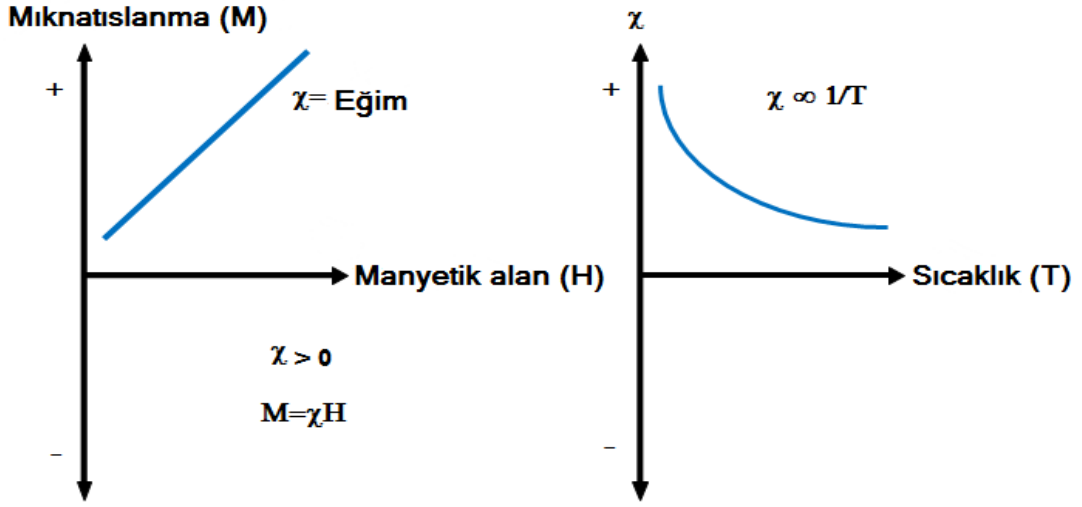
1.6.2.1. Paramanyetizma

Paramanyetik malzemelerde atomların net bir manyetik momente sahip olduğunu ancak bu manyetik momentlerin kendi içinde rastlantısal olarak yönelmiş olduğu kabul edilmektedir. Bu rastlantısal yönelimden dolayı malzemeye dışardan herhangi bir manyetik alan etki etmediği sürece bu malzemenin mıknatıslanması sıfır olduğu kabul edilmektedir. Ancak dışardan herhangi bir manyetik alan uygulandığında bu rastlantısal olarak yönelmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye zorlanırlar ve hepsi birlikte uygulanan alanla paralel yönde zayıf kabul edilebilir bir manyetik alan yani mıknatıslanma oluştururlar. Şekil 6a’da görüldüğü üzere paramanyetik malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulanmazsa malzeme içerisindeki atomların manyetik moment yönleri rastgele bulunurken, Şekil 6b’de ise paramanyetik malzemeye dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında atomların manyetik momentlerin manyetik alan ile aynı yönde dizildikleri görülmektedir. Eğer dışardan etkiyen manyetik alan zayıf olursa bu yönelimler tam olmayabilir veya kısmi yönelimler ortaya çıkabilir. Daha sonra manyetik alan ortadan kaldırılırsa manyetik momentler rastgele dağılırlar.



Şekil 6. Paramanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu

Şekil 7’de paramanyetik bir malzemeye dışarıdan harici olarak etki ettirilen manyetik alan neticesinde malzemenin buna verdiği tepkinin grafiği verilmiştir. Şekil 7 grafiğinden de anlaşılacağı üzere malzemeye dışardan uygulanan manyetik alan (H) etki etmeye başladığında paramanyetik malzeme içerisinde düzensiz olan manyetik momentler manyetik alan arttıkça momentler aynı yönde dizilmeye ve dolayısıyla dış manyetik alanla aynı yönde bir mıknatıslanma değeri oluşturmaya başladığı görülmektedir. Ayrıca yine Şekil 7’den de anlaşılacağı üzere dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanmasının da lineer olarak artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Burada manyetik alanın küçük değerleri için $M = \chi H$ formülündeki gibi bir ilişki vardır.



Şekil 7. Paramanyetik bir malzemenin M - H grafiği ve sıcaklığın manyetik duyarlılığa etkisi

Paramanyetik malzeme davranışını Curie yasası tarafından açıklamak gerekir. Buna göre manyetik duyarlılık (χ) aşağıdaki formülde verildiği gibi ifade edilebilir.

$$\chi = M/H = C/T \quad (21)$$

Burada “ C ” Curie sabiti olup;

$$C = \frac{N\mu_B^2}{k} \quad (22)$$

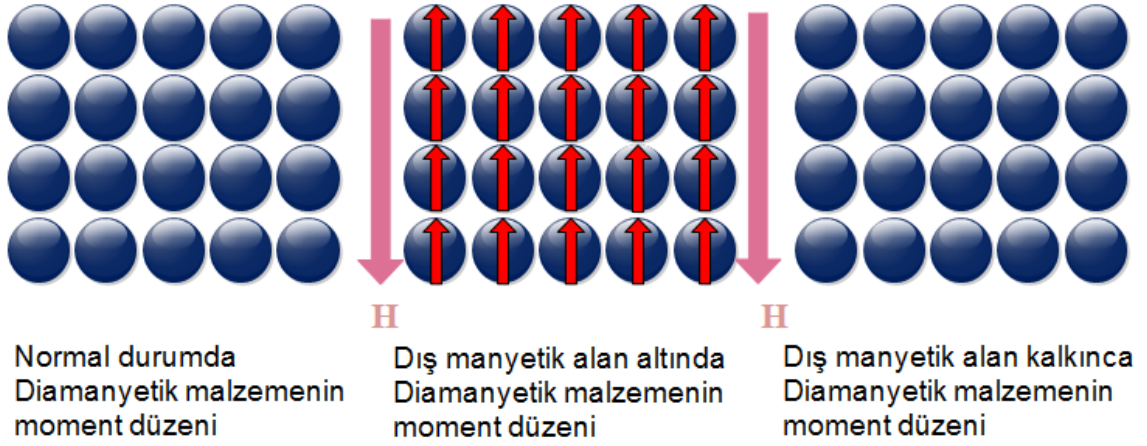
Manyetik duyarlılıkta görüldüğü üzere dışarıdan harici bir manyetik alan uygulandığında malzeme içerisindeki manyetik momentler belirli şekillerde düzenlenerek ve mıknatıslanma artar. Eğer sıcaklık arttırılsa ısı enerjisinden kaynaklanan titreşimler meydana gelerek mıknatıslanma (M) ve dolayısıyla alınganlık (χ) değeri azalmasına sebep olur. Çünkü ısısal titreşimler yüzünden atomlar hareket etmeye başlar ve bu atomun manyetik momentinin de yön değiştirmesine sebep olarak toplam mıknatıslanmanın azalmasına neden olur. Fakat Curie yasası, manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşmediği durumlarda işe yarar. Eğer bu etkileşmelerin olduğunu varsayarsak bu sefer “Curie-Weiss” yasası devreye girer. Bu yasa ise şu şekilde ifade edilir;

$$\chi = \frac{C}{T-Q} \quad (23)$$

Formülde Q sıcaklık sabiti olup bu sabit sıfır, artı veya eksi işaretli herhangi bir değer alabilir. Bu değerlere göre malzemenin hangi özellikte olduğu ortaya çıkarılabilir. Şöyleki $Q = 0$ olduğunda Curie-Weiss yasası Curie yasasına dönüşmektedir. Yani bu durumda malzeme içerisindeki manyetik momentler birbirleriyle etkileşmemektedir. Eğer Q sıfırdan farklıysa bu defa malzeme içerisinde bulunan manyetik momentler arasındaki etkileşimler dikkate alınmalıdır. Bu durumda ise malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığının, T_c) üstünde ise “*Paramanyetik*” olur. Q ’nun artı işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı, T_c) altında “*Ferromanyetik*”, Q ’nun eksi işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Neel sıcaklığı; T_N) altında ise “*Antiferromanyetik*” olur.

1.6.2.2. Diamanyetizma

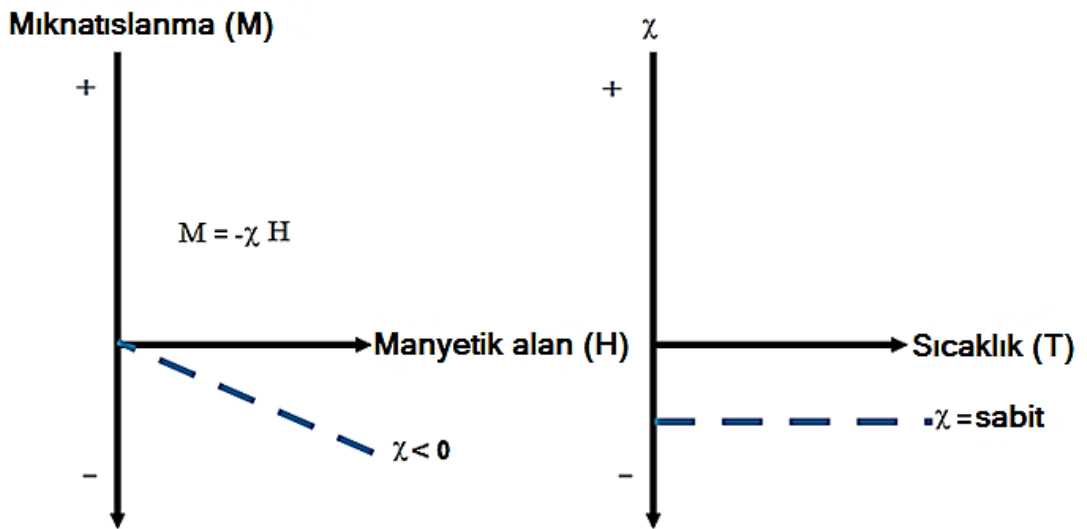
Diamanyetik maddelerin manyetik duyarlılığı negatif ve çok küçüktür ($\chi \sim -10^{-5}$). Diamanyetik olarak tanımlanan malzemeler manyetik alana zıt yönde zayıf şekilde etkilenme özelliği taşıyan manyetik malzeme olarak kabul edilir. Diamanyetik malzemelerin paramanyetik malzemelerde olduğu gibi atomlar net bir manyetik momente sahip olmadığı kabul edilmektedir. Ancak diamanyetik malzemeye dışarıdan harici bir manyetik alan etki ettiğinde yörüngede bulunan elektron demetleri bu manyetik alan ile etkileşime girerek hızları değişime uğrar. Mevcut elektronları bir telden geçen akım şeklinde düşünülebiliriz ve bir dairesel tel üzerindeki akım değiştirildiğinde bu akımı normal haline getirmeye çalışan bir elektromotor kuvveti oluşur. Belirtilen etki atom yörüngelerinde dolaşan elektronların kendisinde oluşarak dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı başka bir manyetik alan (mıknatıslanma) ortaya çıkar. Bu nedenle malzemeye harici olarak manyetik alan tatbik edildiğinde ters yönde momentler oluşur (Şekil 8). İşte bu tür manyetik malzemelere “*Diamanyetik malzemeler*” denir. Aşağıda Şekil 8’de gösterildiğiüzere her bir mavi daireyi bir atom olarak kabul edersek, bu atomların herhangi birinin net bir manyetik momentleri olmadığı kabul edilir. Ancak dışardan bir manyetik alan etki ettiğinde buna karşı belirli bir tepki verirler.



Şekil 8. Diamanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu

Şekil 9’da görüldüğü üzere diamanyetik bir malzemeye dışardan harici olarak uygulanan manyetik alan (H) etkisiyle nasıl bir reaksiyon gösterdiği görülmektedir. Bu reaksiyon grafikte görüldüğü üzere, diamanyetik malzemede dışardan uygulanan manyetik alana zıt yönde bir mıknatıslanma (M) meydana gelmektedir.

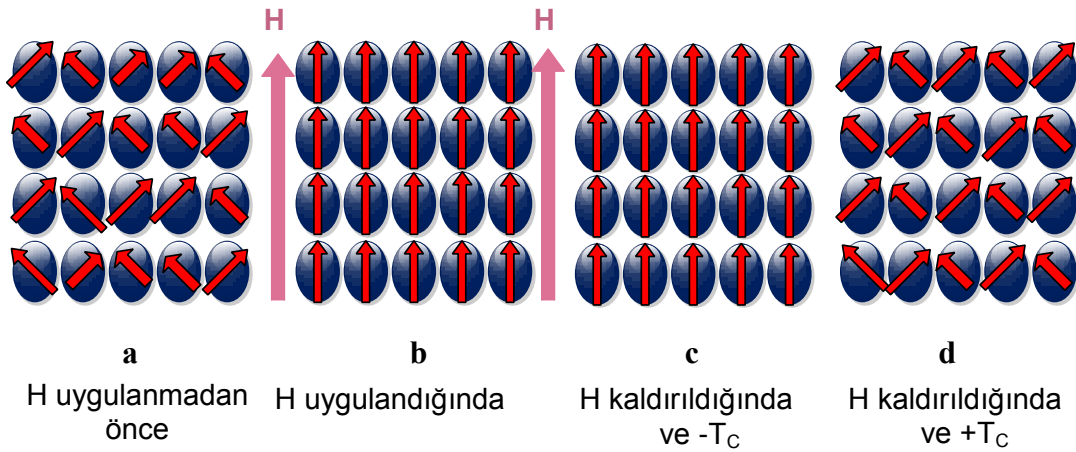
Aşağıda verilen grafik $M = -\chi H$ formülündeki manyetik alan ve mıknatıslanma arasındaki ilişkiyi vermektedir. Burada $-\chi$ diamagnetik malzemenin manyetik duyarlılığı olup negatif bir nicelik olduğu kabul edilmektedir. Mıknatıslanma (M) ve manyetik alan (H) aynı birime (A/m) sahip olduğundan $-\chi$ birimsizdir.



Şekil 9. Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği ve sıcaklığın duyarlılığa etkisi

1.6.2.3. Ferromanyetizma

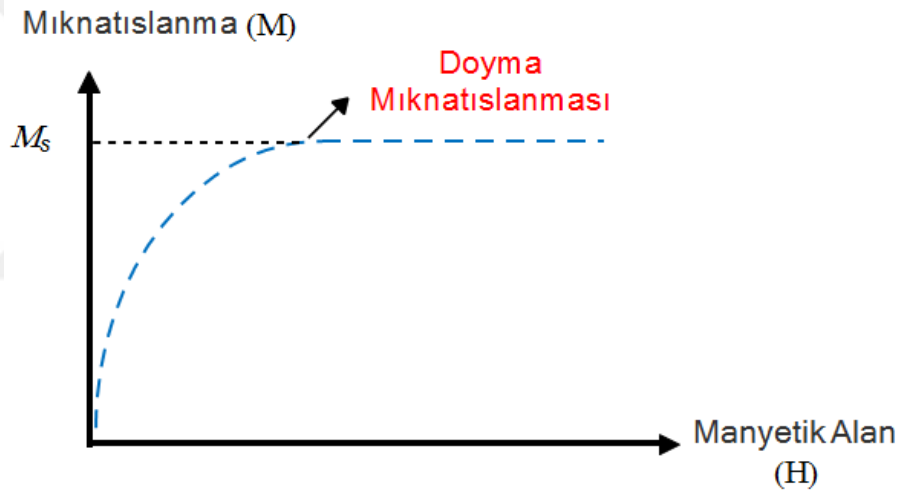
Ferromanyetik özellik gösteren malzemelerin atomları net bir manyetik momente sahiptirler. Ayrıca ferromanyetik malzeme atomlarının manyetik momentleri kendi aralarında bir etkileşim halinde bulunurlar. Yani herhangi bir dış alandan bağımsız olarak kendi aralarındaki minimum enerji dengesini sağlamak amacıyla manyetik momentler birbirleri ile aynı tarafa yönelmektedirler. Bu özelliğinden dolayı dış manyetik alan kaldırılırsa dahi maddenin manyetik momentlerin varlığı devam eder. Ferromanyetik malzemelerin bu özelliği hazırladığımız tez çalışmasına referans olmaktadır. Ferromanyetik maddelerinin manyetik duyarlılığı $\chi \sim 50-10000$ arasındadır. Ferromanyetik malzemelerde bulunan etkileşim ile ilgili olarak moleküler alan teorisi Weiss tarafından geliştirilmiştir. Ortaya çıkan teoriye göre her bir manyetik moment diğer manyetik momentlerin oluşturduğu ortalama moleküller manyetik alan etkisindedir. Şekil 10a'da ferromanyetik özelliğe sahip malzeme atomlarının normal durumdaki manyetik momentlerinin yönelme dizilimleri gösterilmiştir. Şekil 10.b'de ise dışsal manyetik alan etkisi altındaki ferromanyetik bir malzeme atomlarının momentlerinin paralel şekilde yöneldiğini göstermektedir.



Şekil 10. Ferromanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu

Şekil 10c'de görüldüğü gibi dışsal manyetik alan kaldırıldığında manyetik momentlerin yönelimlerinde herhangi bir değişiklik olmaz ve kalıcı mıknatıslık özelliği kazanır. Şekil 10d'de olduğu gibi ferromanyetik malzeme Curie sıcaklığının (T_C) üstüne çıkartılırsa paramanyetik davranışlar sergilemeye başlar. Ayrıca Şekil 11'deki grafikte

ise ferromanyetik özelliğe sahip bir malzemeye herhangi bir dışsal manyetik alan uygulanması neticesinde malzemenin buna verdiği tepki gösterilmiştir. Grafikten anlaşılacağı üzere ferromanyetik malzemeye dışsal bir manyetik alan (H) uygulanmaya başladığından itibaren malzeme içerisindeki atomların momentleri belirli bir düzene girerler. Böylece ferromanyetik özellikteki bir malzemenin dışsal manyetik alan ile toplam mıknatıslanması artmış olur. Dışsal manyetik alan daha fazla arttırıldığında ise malzemede artık düzenlenecek atomun hiç kalmaması sebebiyle toplam mıknatıslanma bir doyuma (M_s) ulaşmış sayılmaktadır. Burada ferromanyetik özelliğe sahip malzemelerin genellikle doyma mıknatıslanmalarına bakılarak karşılaştırmalar yapılmaktadır. Ferromanyetik malzemeler manyetik alandan etkilenme sonucunda çok kuvvetli şekilde mıknatıslanma özelliği gösterirler.

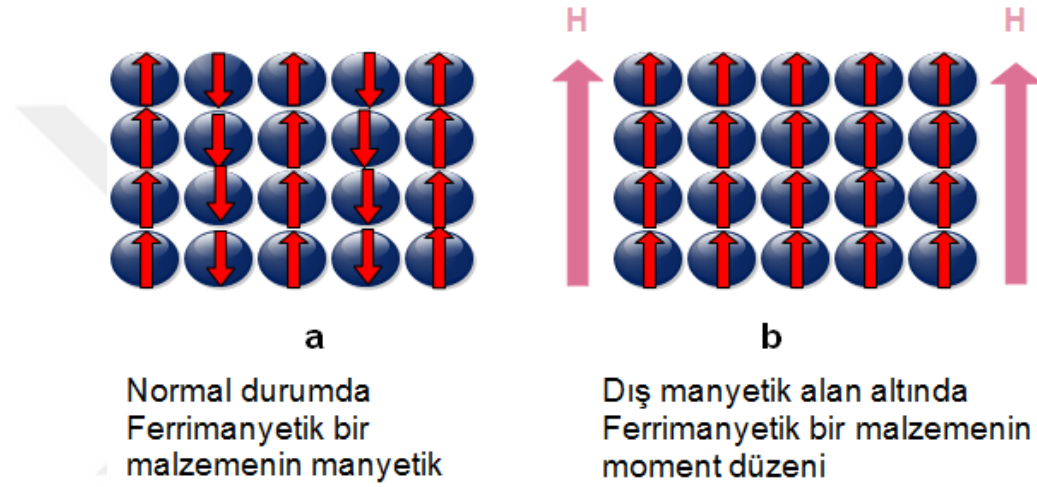


Şekil 11. Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği

1.6.2.4. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetizma özelliği taşıyan malzemeler karmaşık bir kristal yapıya sahiptirler. Ferrimanyetik maddelerin manyetik momentleri eşit olmayıp, zıt yönlü olarak dağılmışlardır. Ferrimanyetizma özelliğindeki malzemelerde değiş tokuş şeklindeki etkileşimleri neticesinde manyetik momentler aynı tarafa yönelirler. Ancak kristal yapı içerisindeki bazı bölgelerin manyetik yönelimi kristalin genel yöneliminden farklı olması nedeniyle bu bölgelerde toplam mıknatıslanma miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Bu türdeki malzemelerin ferromanyetik malzeme özelliği göstermekle birlikte, doyma mıknatıslanması yönünden ferromanyetik malzemelerden

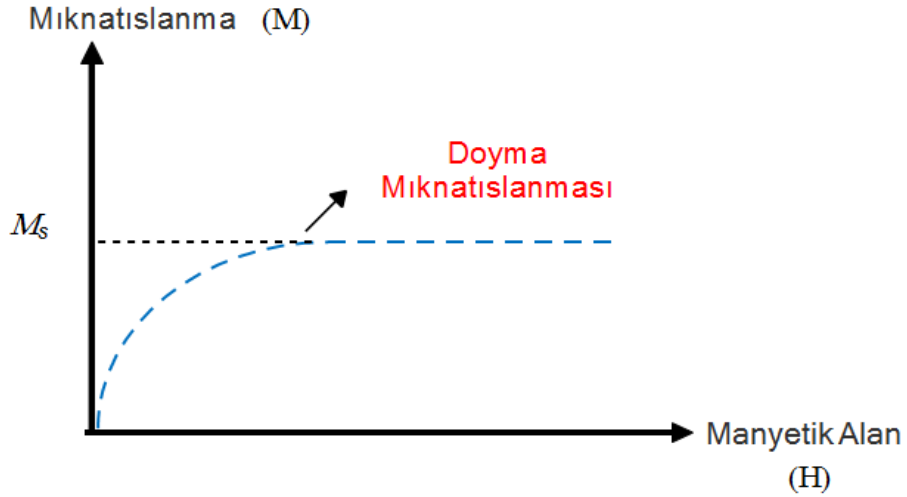
daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 12’de gösterildiği gibi ferrimanyetik özelliği taşıyan maddelerin atomlarının manyetik momentlerinin nasıl bir düzenim gösterdikleri görülmektedir. Şekil 12a’da ferrimanyetik malzeme özelliği taşıyan atomların manyetik momentlerinin birbirleri ile aynı yönde oldukları görülmektedir. Dolayısıyla yönelimleri farklı yönde olan atomların manyetik kuvvetleri de birbirlerinden farklı olacaktır. Yine Şekil 12b’de ferrimanyetik özelliği taşıyan malzemeye dışardan harici bir manyetik alan etki ederse, atomların manyetik momentlerinin verdiği tepkileri veya dizilimleri şekilde gösterildiği gibi olacaktır.



Şekil 12. Ferrimanyetik malzemenin atomlarının manyetik momentlerinin durumu

Şekil 13’de ferrimanyetik özelliği gösteren malzemeye dışardan harici bir manyetik alan uygulanması neticesinde malzemenin buna karşı vereceği tepki gösterilmektedir. Bu tepkinin ferromanyetik özellikteki bir maddenin verdiği tepki ile benzerlik gösterdiği ortadadır. Ancak ferrimanyetik özelliği taşıyan malzemelerin doyma mıknatıslanması niceliği ferromanyetik malzemelere göre daha küçüktür.

Şekil 13’de görüldüğü üzere dış manyetik alan (H) etkisinde kalan malzemelerin içindeki atomlar manyetik alanın yönü ile aynı tarafa yönelirler. Burada manyetik alan daha fazla artırılırsa bu yönelimler daha düzenli şekle girerek malzemenin toplam mıknatıslanma oranını arttırmış olur. Eğer burada dışardan verilen harici manyetik alan daha da arttırılırsa malzemede yönlendirilecek atomlar kalmadığından, toplam mıknatıslanma değeri doyum mıknatıslanması dediğimiz değere ulaşacaktır.

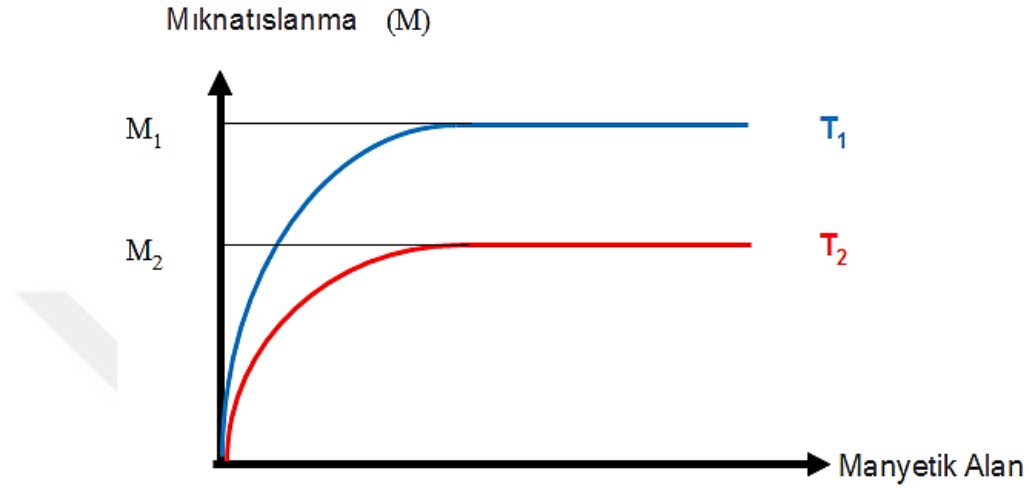


Şekil 13. Ferrimanyetik özelliği taşıyan malzemelerin M-H grafiği

1.6.2.5. Doyum Mıknatıslanması

Doyum mıknatıslanması kısaca, herhangi bir manyetik malzemeden elde edilebilecek en büyük mıknatıslanma değeridir. Burada istenilen en iyi mıknatıslanma değeri, malzemede bulunduğunu varsaydığımız manyetik bölgelerin tamamının aynı yönde olması ile elde edilebilir. Eğer malzeme doyum mıknatıslanmasına ulaşmış ise mıknatıslanma değeri daha fazla artamaz, zira malzemede bulunduğunu varsaydığımız tüm manyetik moment bileşenleri aynı tarafa yönelmiştir ve daha fazla yönelecek atomik momentler kalmamıştır. Doyum mıknatıslanmasının en önemli özelliklerinden biri de sıcaklıktan etkilenmesidir. Doyum mıknatıslanması ile sıcaklık ters orantılıdır. Şöyleki sıcaklık artarsa doyum mıknatıslanması değeri düşer, sıcaklık azaldığı zaman ise doyum mıknatıslanması değeri artmaktadır. Bunun nedenini açıklamak gerekirse, malzemede sıcaklıktan kaynaklı ısı enerjisinin artması sonucu titreşimlerin meydana gelir ve bundan dolayı atomların manyetik moment yönelimlerinde çeşitli sapmaların oluşması neticesinde toplam mıknatıslanma değeri düşer. Daha önceki açıklamalarda görüldüğü üzere doyum mıknatıslanması kavramı sadece “ferromanyetik” ve “ferrimanyetik” özelliği taşıyan malzemelerde gözlemlenmektedir. Öte yandan diğer manyetik özellikleri taşıyan malzemelerde bu doyum özelliğinin olmamasının nedeni, ısı titreşimleri ve/veya atomların birbirleri arasında değiş tokuş etkileşimleri meydana gelmesi sebebiyle atomların manyetik momentlerinin aynı yöneline geçmelerini engellemesi sonucunda doyuma ulaşamamalarıdır. Şekil 14’de ise ferromanyetik özelliği taşıyan bir malzemenin farklı iki sıcaklık değerinde göstermiş olduğu $M - H$

değişimleri grafiğidir. Bu grafikten anlaşılacağı üzere, T_2 sıcaklığı T_1 sıcaklığından yüksektir. Bu nedenle T_2 sıcaklığına ait malzemenin doyum mıknatıslanması, T_1 sıcaklığına ait malzemenin doyum mıknatıslanması değerinden daha düşük bir değere sahiptir.



Şekil 14. Doyum mıknatıslanmasının sıcaklıkla değişimi ($T_2 > T_1$)

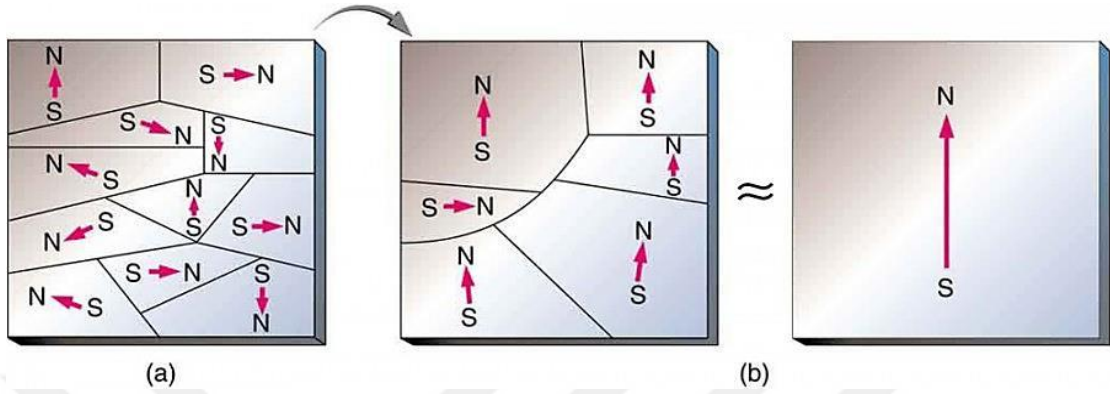
1.6.2.6. Curie Sıcaklığı

Ferromanyetik özelliği taşıyan herhangi bir malzemenin sıcaklığı *Curie* sıcaklığı (T_c) dediğimiz kritik sıcaklık seviyesini aşarsa malzemenin mıknatıslanma kabiliyeti ortadan kalkar. Mıknatıslanma özelliğini kaybeden malzeme paramanyetik bir karakteristiğe dönüşür. Eğer malzeme Curie sıcaklık değerinin altında ise manyetik momentler yönlenmiş durumda olduğundan ferromanyetik özellik taşır. Burada Curie sıcaklığının üzerine çıkılmaya başlanırsa malzemenin yapısında ısıl titreşimler meydana gelmesi sonucunda manyetik momentlerin rastgele dizilmesine neden olurlar. Bu da malzemenin paramanyetik karakteristik bir yapıya geçmesine neden olmaktadır.

1.6.2.7. Manyetik Bölge (Domain)

Manyetik bölge kısaca, malzeme içerisinde atomik boyutta bulunan manyetik kutuplarının bir araya toplanarak oluşturdukları manyetik yapılardır. Manyetik bölgeler içinde bulunan momentlerin tamamının birbirleri ile aynı yönde yönelmiş durumda oldukları kabul edilirler. Ayrıca her bir domain bölgesi kendi içinde belirli bir seviyede

doymunluk mıknaıslanması değeriine sahiptir. Şekil 15’de gösterildiği üzere herhangi bir manyetik malzeme içerisinde olduğu kabul edilen domain bėlmeleri ve bu bėlmelerin manyetik moment yėnelimleri gösterilmiştir.



Şekil 15. Demir malzemesindeki manyetik bėlgeler ve yėnelimleri
(URL-2, 2019. <https://courses.lumenlearning.com>)

Yukarıda Şekil 15’de verilen manyetik bėlgelerde;

- (a) Manyetik olmayan bir demir parçası (veya başka bir ferromanyetik malzeme) rastgele yėnlendirilmiř manyetik domainlere sahiptir.
- (b) Harici bir manyetik alan tarafından mıknatıslanığında, alanlar daha fazla uyum göstererek yėnlendirilebilir ve bazıları diğerlerinin etkisine rağmen bėyőr.

Burada atomlar manyetik bėlme alanları içinde hizalanır ve her atom kőçük bir çubuk mıknatısı gibi davranırlar. Manyetik bėlmeler anlatılırken bėlge duvarlarından da bahsetmemiz gerekmektedir. Malzeme içindeki farklı yėnelimlere sahip bėlmeler birbirinden “*domain duvarı*” adı verilen bir geçiş bėlgesiyle ayrılırlar.

Ferromanyetik malzeme tek bir manyetik bėlme bėlgesinden oluşmuş ise toplam enerjisi (manyetostatik enerji) oldukça bėyőktür. Ancak malzemenin bėlmelere bėlünmesi enerjisini azaltır. Bunun sebebi bėlmeler arasındaki duvarın da sahip olduğu bir enerjinin söz konusu olmasıdır. Malzemenin bėlünme sonucundaki enerji farkı, domain duvarları oluşturmak için gerekli enerjiden fazla ise malzeme domainlere bėlünőr. Malzemenin domainlere bėlünme limitini, toplam enerjisindeki azalmanın yeni bir domain duvarı oluşturmaya yetip yetmeyeceğini belirlemektedir (Kittel, 1996).

alan yönünde dizilirler ve mıknatıslanma doyma noktasına ulaşır (Şekil 16 kesikli çizgi). Bu noktada manyetik alan daha fazla artırılrsa bile mıknatıslanma değeri değişmeyip sabit kalacaktır. Bu değere doyum mıknatıslanması (M_s) denir. Malzeme doyum noktasındayken eğer manyetik alan azaltılırsa manyetik momentlerin büyük bir kısmının yönelimi değişmeden kalacaktır. Dış manyetik alan azaltılmaya devam edilip sıfır değerine düşürüldüğünde de bir miktar mıknatıslanma mevcut olup ve bu mıknatıslanma değerine de kalıcı mıknatıslanma (M_r) denir. Sıfırlanan manyetik alan negatif yönde artırılırsa malzemedeki mıknatıslanması giderek azalarak belirli bir manyetik alan değerinde mıknatıslanma sıfırlanır. Yatay ekseninde $-H_c$ ile gösterilen manyetik alanın bu değeri ne negatif yöndeki zorlayıcı alan (koersivite) kuvveti denir. Dışardan uygulanan manyetik alanın eksi yönde artışı devam ederse malzeme negatif yönlü bir mıknatıslanma oluşur. İlk durumdaki yönelimin tersine dönen manyetik momentler artan manyetik alan ile negatif yönde doyum mıknatıslanması ($-M_s$)'e ulaşır. Bundan sonra uygulanan dışsal manyetik alan artışı sürse bile malzemenin doyum mıknatıslanması aynı sabit değerde kalır. Negatif yöndeki doyum noktasından itibaren dışsal manyetik alan uygulaması azaltılarak sıfıra getirilirse eğer, negatif mıknatıslanmanın bir kısmı değişmeden kalır. Buna manyetik malzemelerde negatif artık mıknatıslanma ($-M_r$) denmektedir.

Yatay ekseninde (H_c) ile gösterilen manyetik alanın bu değerine pozitif yöndeki zorlayıcı alan (koersivite) denilmektedir. Koersivite değerinden sonra manyetik alanın artırılmasıyla malzeme tekrar pozitif yönde mıknatıslanır ve yeterli büyüklükteki manyetik alan değerinin de tekrar doyum mıknatıslanma değerine ulaşmasıyla histeresis döngüsü gerçekleşmiş olur.

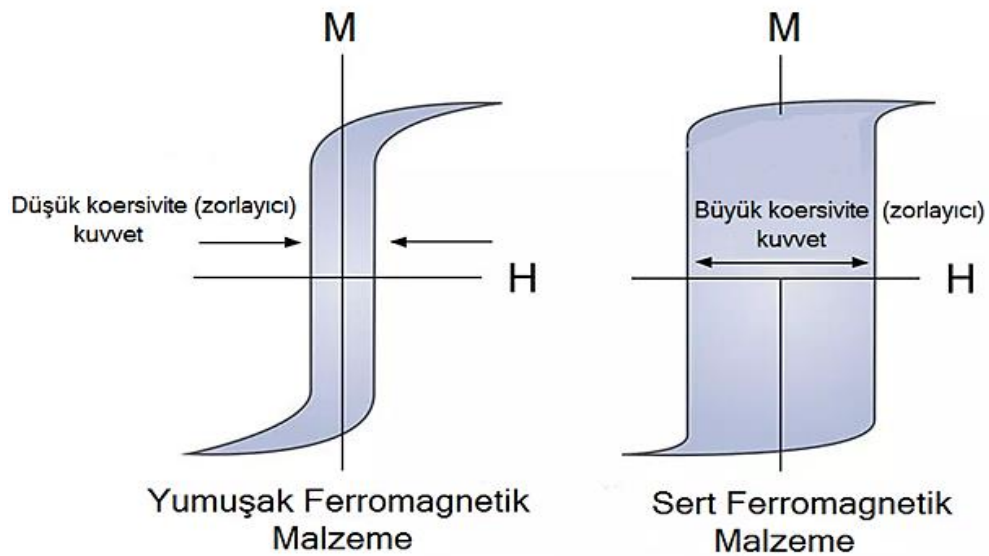
Simetrik bir eğri olan histeresis döngüsü malzemenin manyetik özellikleri hakkında da bilgi verir. Histeresis eğrisinin içinde kalan alan, malzemeyi bu döngüden geçirmek için yapılması gereken işi ifade eder. Mıknatıslanma sürecinde malzemenin kazandığı enerji dış alanın varlığından ileri gelmekte olup histeresis döngüsünün tekrarlandığı durumda manyetik momentlerin yeniden yöneliminden dolayı malzeme dış alanın değerine bağlı olarak enerji kayıpları söz konusu olur. Bu enerji kaybı malzeme iç ısısal enerji olarak görülür ve bunun sonucu olarak malzemenin sıcaklığı artar. Manyetik enerjinin ısı enerjisine dönüşümü olarak verilen enerji kaybı “*histeresis*

kaybı” olarak da adlandırılır ve eğrinin içinde kalan alan ile değeri bulunabilir. Çeşitli histeresis parametreleri sadece kendine özgü özelliklerde olup bunun yanında tane büyüklüğüne, etki durumuna, gerilmelere ve sıcaklığa bağlı olarak değişirler.

1.6.2.9. Yumuşak ve Sert Manyetik Malzemeler

Manyetik malzemeleri sert ve yumuşak manyetik malzemeler olarak iki grupta sınıflandırabiliriz. Belirtilen ayrımı yapmak için manyetik malzemenin histeresis eğrisindeki H değerine bakmamız gerekmektedir. Şekil 17’deki histeresis eğrilerinden anlaşılacağı üzere H değeri skalası (aralığı) küçük olursa yumuşak manyetik malzeme, büyük olursa ise sert manyetik malzeme olduğunu anlamaktayız. Burada histeresis eğrilerini yorumlamaya çalışırsak, şekilde görüldüğü üzere sert manyetik malzemeler büyük koersivite kuvvetlerden dolayı zor mıknatıslanırlar. Ayrıca mıknatıslandıktan sonra ise manyetiklikleri zor giderilir. Bunun yanında sert manyetik malzemelerin M ve H değerinin yüksek olmasından dolayı kalıcı mıknatıs olarak kullanılabilirler.

Öte yandan yumuşak manyetik malzemeler ise düşük koersivite kuvvetinden dolayı kolay mıknatıslanırlar. Ayrıca mıknatıslandıktan sonra kolayca demanyetize (mıknatıslanma kaybolması) olurlar. Yumuşak manyetik malzemelerin belirtilen özelliklerini tez konusu içinde kullanabiceğimizi düşünmekteyiz.



Şekil 17. Yumuşak ve sert ferromanyetik malzeme histeresis eğrileri

Yumuşak manyetik malzemelerde düşük koersiviteden (zorlayıcı alan) dolayı yüksek geçirgenliğe sahip olması, malzemenin kolayca mıknatıslanmasına olanak sağlar. Bunun sonucunda enerji kaybı minimum olmaktadır. Burada yumuşak manyetik malzemelerin dar histeresis eğrisinine sahip olmasının yanında yüksek M değerine sahip olması manyetik malzemenin boyutlarının küçülmesine neden olur (Ohring, 1995). Burada ferromanyetik malzemeler için koersivite kuvvetinin anlamı, malzemenin magnetizasyonunu sıfıra indirmek için gereken alanın büyüklüğünü ifade etmesidir.

1.6.2.10. Zorlayıcı Alan (Koersivite)

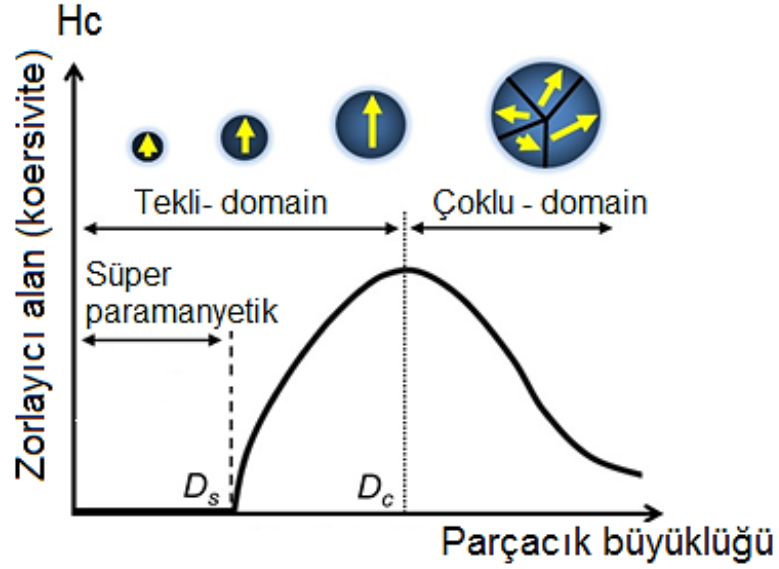
Önceki bölümlerde anlattığımız üzere koersivite (zorlayıcı alan) malzemenin mıknatıslanmasını sıfırlamak için gerekli olan ve dışardan uygulanan manyetik alan değeridir. Manyetik malzemelerin genellikle koersivite değeri 10 kA/m (125 Oe)’den fazla olursa “*sert manyetik malzemeler*”, koersivite değeri 10 kA/m (125 Oe)’den aşağıda olursa “*yumuşak manyetik malzemeler*” olarak isimlendirilirler.

1.6.3. Nanomanyetizma

Daha önceki kısımlarda normal boyuta sahip manyetik malzemelerin davranış ve özelliklerini açıklamaya çalıştık. Belirtilen malzemelerin manyetik özelliklerinin genel itibarıyla atomların elektriksel momentleri ve kristal yapılarından kaynaklandığını bilmekteyiz. Burada elektron kaynaklı manyetizmayı açıklarken yapı içerisinde bulunan atomlarındaki elektronların enerji düzeyleri ve bu elektronların birbirleriyle olan etkileşimlerini bilmemiz gerekmektedir. Manyetik malzemelerde bu etkileşimlerin genel itibarı ile atomların kendi manyetik momentlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. Diğer taraftan kristal yapılardan kaynaklı manyetizma konusu ise atomların kendi kristal örgüsü içinde yerleşim düzeni ile açıklanabilir. Bu yerleşim düzeni, yapıdaki anizotropi, atomlar arası etkileşim ve malzemenin genel manyetik özelliklerini ortaya çıkarmaktadır.

Burada tezin amaçlarından biri nano boyuta indirgenmiş malzeme içerisine ferromanyetik parçacıklar ilave edilmesi sonucu malzemenin genel yapısında gerçekleşen olayları ve malzemenin manyetizmasını etkileyen faktörleri ortaya

çıkarmaktır. Nano boyuttaki malzemenin manyetik özelliklerini belirlerken öncelikle içerisinde bulunan ferromanyetik parçacıkların boyutlarını, bu parçacıkların kendine özgül manyetik düzenlerini ve aralarındaki etkileşimlerini dikkate almamız gerekir.



Şekil 18. Bir ferromanyetik parçacığın parçacık büyüklüğü ve H_c bağımlı şematik eğrisi gösterimi (Telif Hakkı 1996 American Chemical Society).

Nanomanyetizma özelliğine sahip malzemeler parçacık boyutlarına, parçacık düzenine ve daha önemlisi bu boyuttaki manyetik bölge yapısına göre; tekli domain bölgeli yapılar, çoklu domain bölgeli yapılar ve süperparamanyetik yapılar olmak üzere üç değişik şekilde sınıflandırılırlar (Şekil 18).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen malzemelerin yapısal karakterizasyonlarını ortaya çıkarıp bunları doğru şekilde değerlendirmemiz gerekmektedir. Burada malzeme özelliklerinin ortaya çıkarılması için önce nano boyutlu yapının incelenmesi ve bunların makro özellikleriyle ilişkilendirilmesi gerekmektedir. Çalışmada kullanılacak olan Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işınları Kırınım metresi (XRD), Titreşimli Örnek Magnetometresi (VSM) ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) gibi nano boyutta iyi sonuç veren cihazlar ile çeşitli ölçümler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, gerçekleştirilen bu ölçümler sayesinde nano ölçekteki malzemelerin çeşitli yapıları incelenerek yorumlanmıştır.

2.1.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Ölçümü

Günümüzde malzeme bilimlerinde giderek önem kazanan konuların başında yüzey karakterizasyonu ve analizi gelmektedir. Gerek fiziksel gerekse kimyasal değişikliklerin öncelikle maddelerin birbiri ile teması ile başladığını düşünürsek temas yüzeylerinin ayrıntılı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi bize çeşitli faydalar sağlayacaktır. Bugün yeni bir malzeme veya ürün geliştirirken öncelikle yüzey karakterizasyonu çalışması yapılması gerekmektedir. Elektron mikroskoplarının nano boyutlarda, hatta tek atomik konumlara kadar görüntülenme yapması nanoteknolojinin gelişmesine yol açmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu sistemi üç temel kısımdan oluşur. Bunlar elektronlu optik kolon, numune ölçüm ocağı ve görüntülemenin yapıp aktarıldığı kısımlardır (Şekil 19). Elektronlu optik kolon kısmında; elektron demeti kaynağını oluşturan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimli anot plakası, istenilen elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırma lensleri, elektron demetlerini numune yüzeyine odaklamaya yarayan objektif lensler, demetin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri bulunmaktadır. Optik kolon kısmının altı, numune ocağı denilen kısma açılmaktadır. Burada birçok tarafa hareket edebilen

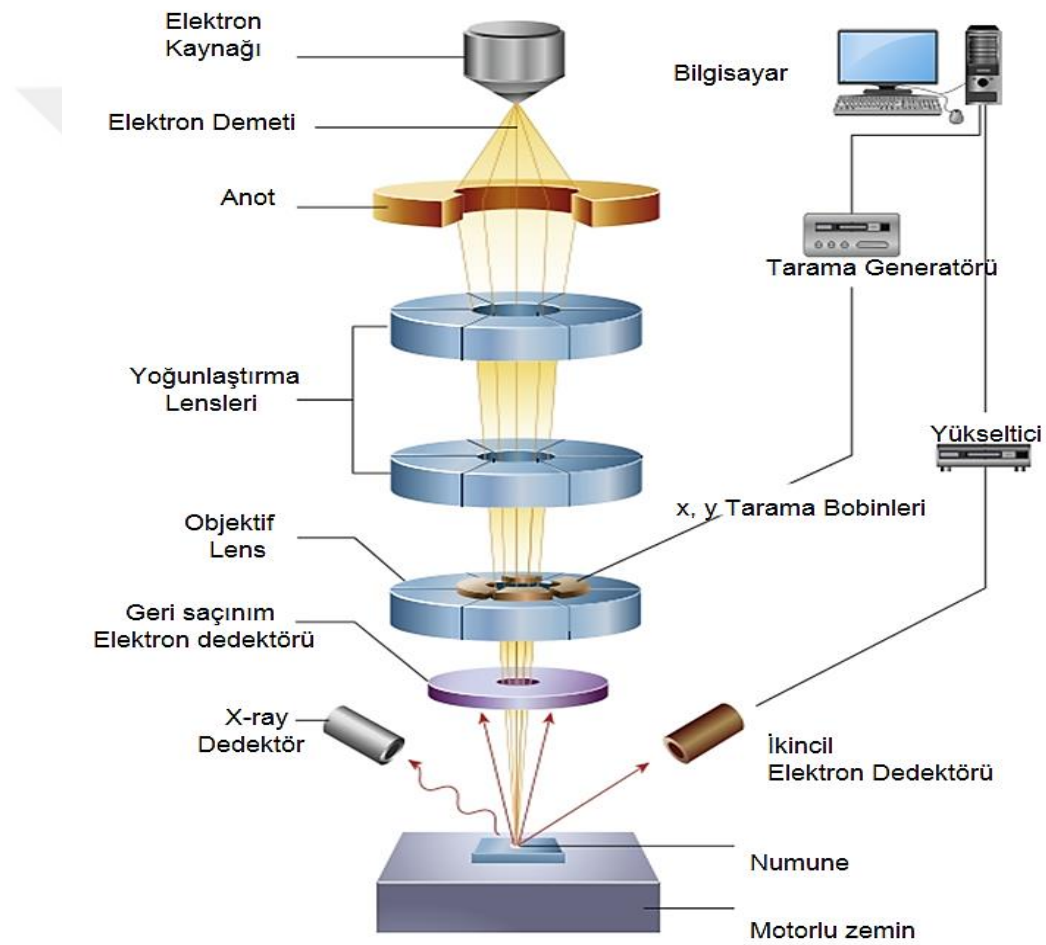
motorlu numune kızıağı ve elektron demeti ile numune etkileşimi sonucu oluşan sinyalleri algılayan kısımlar bulunur. Ayrıca tüm optik kolon ve numune ocağı vakumlu bir ortamda bulunmaktadır. Mikroskobun elektronik donanımı ise flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarken, algıcılardan gelen sinyalleri işleyerek numunenin özelliklerini yansıtan görüntüler oluşturur. Sistemde kullanılan mercekler elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmeye ve numune üzerine odaklama işlemlerinde kullanılır. Görüntü sisteminde ise, elektron demeti sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize ederek tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Şekil 19).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışma prensibi yüksek voltaj (1-30 kV) ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması, taratma sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanarak bu bilgilerin sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir (Şekil 19). Taramalı elektron mikroskobu (SEM)'de elektronlar, numune yüzeyinde yada numune yüzeyine yakın atomlarla etkileşime girerek numune yüzeyinin haritası hakkında bilgiler içeren sinyaller üretir. Taramalı elektron mikroskobu tarafından üretilen sinyaller ikincil elektronları, geri saçılan elektronları, karakteristik X-ışınlarını, numune akımını ve geçen elektronları içerir (Şekil 20).

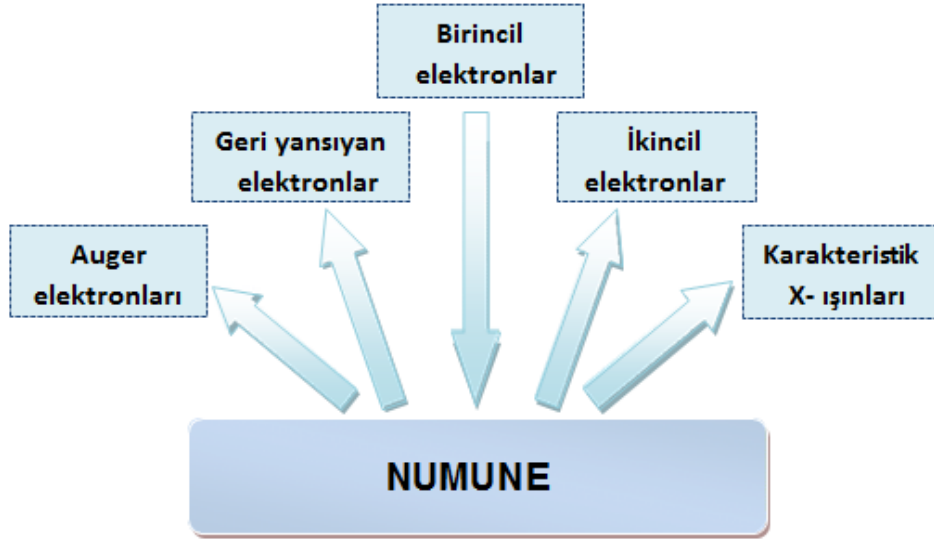
SEM sisteminde numune üzerine gelen demet elektronları iki şekilde etkileşmektedir. Birincisi gelen elektronlar numune atomları yörüngesindeki elektronlarla çarpışır İkincisi ise gelen elektronlar numune atomlarının elektrostatik alanıyla etkileşirler. Elektrostatik alan ile etkileşim yön değiştirme şeklinde gerçekleşir ve elektronların bir kısmı numuneden dışarı çıkarak geri yansıyan elektronlar oluştururlar. Diğer etkileşimde numuneye gelen demet elektronları numunenin dış atom yörüngesindeki elektronlar ile çarpışır ise ikincil elektronlar oluşur (Şekil 20).

Demet elektronlar ile iç yörüngedeki elektronlar çarpışırsa yörüngedeki elektronlar sökülür ve dış yörüngedeki elektronların biri tarafından doldurulması ile bir enerji farkı olarak X-ışını olarak yayımlanır (Şekil 20). Bazen X- ışını yerine dış yörüngelerden bir

Auger elektronu çıkabilir. Numune yüzeyine gelen elektronların bir kısmı elastik çarpışma sonucu fazla enerji kaybı yaşamadan numune içinde hareket edebilir. Yön değiştirip yüzeye ulaşabilen elektronların dışarı çıkabilmeleri için hızlarının yüzey enerjisini yenebilecek kadar olması gerekir. Elektron demeti ile numune etkileşimi sonucu ikincil elektronlar ve geri yansıyan elektronlar görüntü oluşumunu, X- ışınları ile Auger elektronları ise, ince bir yüzey tabakasının kimyasal analizini verir (Erdin N., 1986).



Şekil 19. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi
(B.J. Inkson, The University of Sheffield, United Kingdom, 2016)



Şekil 20. SEM sisteminde numuneden elastik veya elastik olmayan saçınımlar sonucunda yayımlanan elektronlar ve manyetik dalgalar

Elektronlar aracılığı ile görüntüleme sistemi olan SEM'in temel avantajlarını sıralarsak;

Büyütme aralığı: Elektron mikroskopları, tipik olarak SEM için 10 ila 500.000 kez aralığında çok yüksek bir büyütme aralığı sunar. Bu, bir görüntüleme oturumu içinde mikro-nano-ölçekli birçok farklı uzunluk ölçeğinde mikroyapıların karakterizasyonunu sağlar. Ancak, büyütme ve çözünürlük arasındaki farkı anlamak önemlidir.

Yüksek çözünürlük: Elektron mikroskopisinin ana avantajı, ışık mikroskopisine kıyasla yüksek görüntü çözünürlüğüdür. Ayrıca gönderilen elektronların geri yansıması mantığına dayalı olduğundan kesit kalınlığı ve düzgün olmayan yüzeyler sınırlayıcı değildir.

Elektron üretilen sinyaller: Işık yerine elektron kullanmanın en büyük avantajı elektronların negatif yüke sahip olmalarından dolayı atomlarla çok güçlü etkileşime girmeleridir. Numune ile elektron etkileşimleri numuneden sinyal yayımı yapan çok çeşitli fenomenlere yol açar. Bu sinyaller numunenin belirli alanlarının yapısal ve kimyasal görüntülerini oluşturmak için tespit edilebilir ve kullanılabilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzeylerin karakterizasyonunda, tüm katı malzemelerin mikro ve nano ölçekte yapılarını tayin etmede ve nanolif kesitlerinin incelenmesinde

kullanılır. SEM, çözünürlüğü ve mükemmel alan derinliği ile spektroskopik olasılıkları sayesinde çok küçük cisimlerin görselleştirilmesi, yüzey morfolojisi çalışması ve temel mikroyapısal özelliklerin belirlenmesi için çok yönlü kullanılan bir araçtır.

Mevcut tez çalışmasında nano ölçekli numunelerin yüzey kalitesi, tane büyüklüğü gibi genel malzeme özelliklerini belirlemek ve karakterize etmek için Carl Zeiss marka ve EVO MA-10 modelindeki taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır (Şekil 21).



Şekil 21. ZEISS, EVO MA-10 modelindeki taramalı elektron mikroskobu (SEM)

2.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Ölçümü

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrenin (FTIR) ölçüm yöntemi, kısaca ışığın infrared yoğunluğuna karşı dalga sayısını nicelik olarak ölçebilen analitik bir sitemdir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrenin çalışma düzeninde, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden elde edilen ışığın incelenen numune tarafından soğurulmasıyla numune içerisindeki moleküllerin bağlarının titreşimli dönüşleri sayılmaktadır. Bu etkileşimler sonucunda elde edilen spektrumlar gözlemlenerek numune içindeki moleküler bağların karakterizasyonunu, bağlanma yerlerinin analizini ve katı, sıvı ve gaz moleküllerin nicel ve nitel analizlerini çok hızlı bir şekilde belirlemek mümkündür. Labaratuvarda nanofiber elde edildikten sonra Perkin Elmer marka ve FTIR Spectrum 100 modelinde Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi cihazı ile numunelerin karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 22).



Şekil 22. Perkin Elmer marka ve FTIR Spectrum 100 modelinde Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR) cihazı

2.1.3. X-Işınlarını Kırınım Metresi (XRD) Ölçümü

X-ışınları, yaklaşık 0.02 Å (Angström) ile 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) arasında dalga boyuna sahip elektromagnetik dalgalar. Elektromanyetik spektrumundaki yeri morötesi (ultraviyole) ışınlar ile gama ışınları arasındaki bir bölümü oluşturur. Bunlar gözle görünmezler. X-ışınları, gözle görülen ışınlar gibi yatay titreşimli olup doğrusal yayılır. Gözle görülen ışığa nazaran dalga boyu daha kısadır ve daha yüksek enerjilidir. X-ışını kırınım cihazı esas; çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen X-ışınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilip, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılması mantığına dayanmaktadır (Şekil 23).



Şekil 23. X-ışınları kırınım metresi (XRD)

X-ışınları kırınım metresi ana prensibini “*Bragg yasası*” olarak bilinen X-ışınlarının kristal içindeki kırınım koşullarının belirlenmesi oluşturur. Bragg eşitliği, sadece monokromatik X-ışınları için geçerli olan ve XRD analizlerinde kullanılan kristal düzlemler arasındaki mesafeyi hesaplamak için kullanılan temel sistemdir.

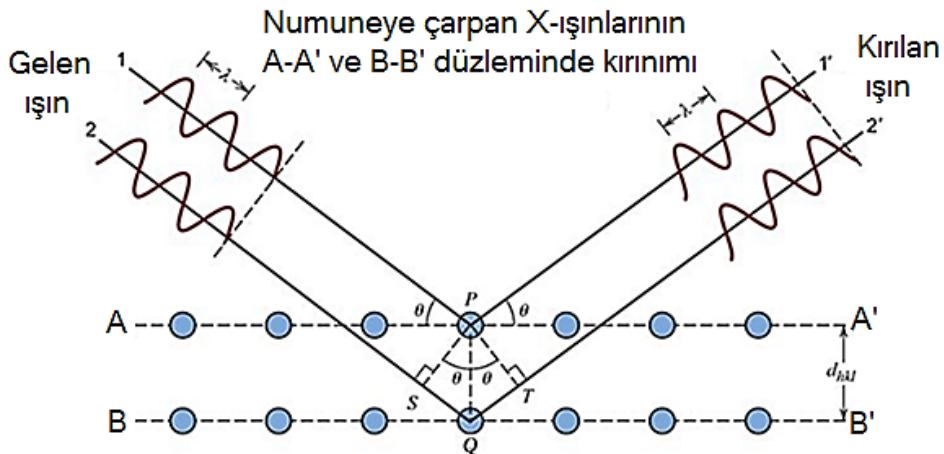
Bilindiği üzere nitel analiz, herhangi bir maddenin yapısındaki bileşik miktarını değil bu bileşiğin ne olduğunu anlamaya yönelik bir çalışmadır. XRD cihazının ölçüm mantığında numuneye değişik açılardan X-ışını gönderilerek bu ışınların belirli şartları sağlayan düzlemlerden yansımalarının yorumlanması prensibine dayanır. Her maddenin X-ışınlarında kendine özgü yansıması vardır. Gelen ışın ve yansıyan X-ışını arasında (kırınım açısı 2θ) karşılaştırmalı bir grafik oluşturulur. Bu grafik, X-ışını kırınım grafiği olarak adlandırılır. Bu grafiklerdeki yansıma açısı 2θ değerlerini ve Bragg formülünde yerine koyarsak;

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (24)$$

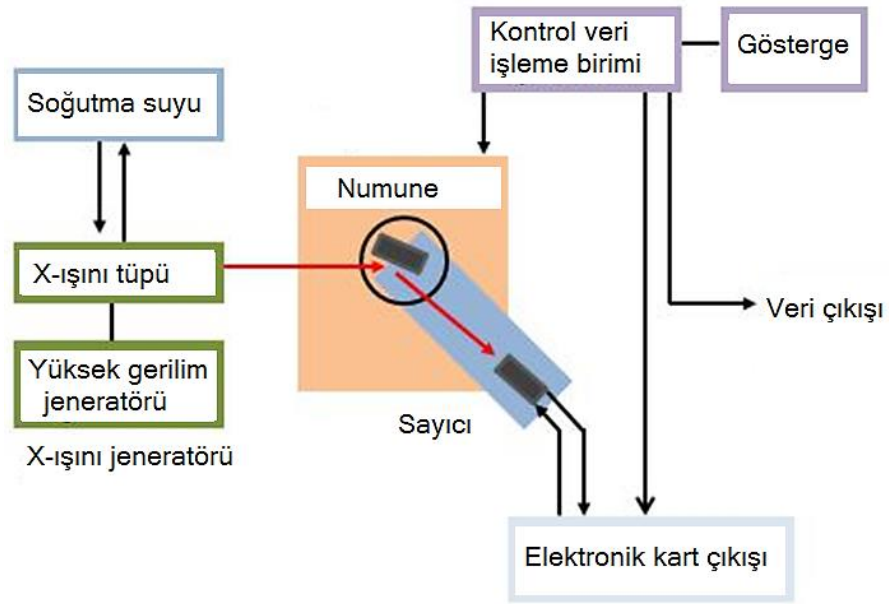
yapılan hesaplamalar neticesinde, belirtilen yansımaya ait olan d (kristal düzlemler arasındaki uzaklık) değeri bulunmuş olur. Bragg yasası eşitliğindeki n bir tamsayıdır.

λ işareti ise X-ışınının dalga boyunu ifade eder. Ayrıca θ kırınım açısı (yansıma açısı) olarak tanımlar (Şekil 24).

XRD ölçümlerinde X-ışını numuneden çeşitli açılarda yansır. Bu yansımalar grafiğe aktarılırken çeşitli pikler meydana getirirler. Daha sonra elde edilen bu piklerden yola çıkılarak maddenin içeriği ve yapısı belirlenir.



Şekil 24. X-ışını kırınımı ve Bragg Yasası (URL-4. www.merlab.metu.edu.tr)



Şekil 25. XRD cihazının çalışma sisteminin şematik gösterimi

X-ışını tüpünden çıkan ışınlar çeşitli yarıklardan geçerek paralel bir ışın demeti haline gelerek gonyometre üzerine bulunan numune alanına yerleştirilen örnek üzerine θ açısı ile yansır. Kristal düzlemleri arasından yansıyan x-ışınlarının şiddeti dedektöre tekrar θ açısı ile ulaşır. Dedektör gelen ışının kırınım şiddetini hesaplayarak, gelen ve yansıyan ışın arasındaki 2θ açısından bir kırınım deseni oluşturur. Bu kırınım deseni bilgisayara (veri kontrol işleme birimine) ulaşır ve ilgili yazılım programının veritabanından bu kırınım deseni grafiğini çıkarır ve buna karşılık gelen mineralin adını otomatik olarak verir (Şekil 25). Bu metodun esası çok kısa dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardan meydana gelen x-ışınları demetinin analiz edilecek numunenin üzerine gönderilip, kristallerin atomlarına çarptırılarak yansıtılmasıdır. Tez konusu ile ilgili XRD ile yaptığımız çalışma Fe, Ni ve Co katkılı nanofiber malzemenin kristal sınıfını, birim parametrelerini, kristal yapıdaki çeşitli atomların pozisyonları belirledik. Başka bir ifade ile XRD incelemelerinde, atom ve moleküllerinin, üç boyutlu (uzayda) olarak dizilimlerini inceledik. Bu tez çalışmasında elde edilen XRD desenleri “FullProf” programı kullanılarak düzenlenmiştir.

2.1.4. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM) Ölçümü

Titreşimli örnek manyetometre (VSM) ölçüm cihazı kısaca, incelemeye alınan malzemenin manyetik karakterini ortaya çıkaran ve dolasıyla malzemenin manyetizma (Histeresis) eğrisini de elde etmeye yarayan cihazdır. Titreşimli örnek manyetometre (VSM) düzeneği, Şekil 26’da görüldüğü üzere güç kaynağı, elektromıknatıs, alıcı bobinler, kademeli yükseltici, numune titreştirici, kontrol panelleri ve bunları bağlı bir bilgisayardan oluşmaktadır.



Şekil 26. Titreşimli Örnek Manyetometresi (VSM)

Titreşimli örnek manyetometre (VSM) mekanizması elektromanyetik indüksiyon prensibine göre çalışmakta olup, manyetik akıdaki değişimin yüklenen e.m.k.’ya eşit olduğu kabul edilmektedir. Manyetik akı yoğunluğu;

$$\Phi = B \cdot A \quad (25)$$

Φ : Manyetik akı, B : Manyetik indüksiyon, A : Manyetik indüksiyon alanını ifade eder. Daha sonra üstünden belirli bir akım geçen elektriksel bobinin oluşturduğu indüksiyon e.m.k. ’sını hesaplarken;

$$V = -NA \, dB/dt \quad (26)$$

olup, N : Manyetik akının geçtiği bobbin sayısı, t : Zaman, ifadeleridir. Manyetik indüksiyon;

$$B = \mu_0(M + H) \quad (27)$$

olup, formülde yerine konulursa indüksiyonabağılı e.m.k ;

$$V = -\mu_0 NA \frac{d}{dt} (H + M) \quad (28)$$

eşitliği ortaya çıkar. Ölçüm esnasında titreşim standart bir frekansta ($\sin \omega t$) ise;

$$V = -NA \mu_0 \frac{dH}{dt} - NA \mu_0 \frac{dM}{dt} \quad (29)$$

olup; H , t 'ye bağılı değildir. Ancak M , t 'ye bağılıdır. Dolayısıyla formülde, ilk ifade 0 olur.

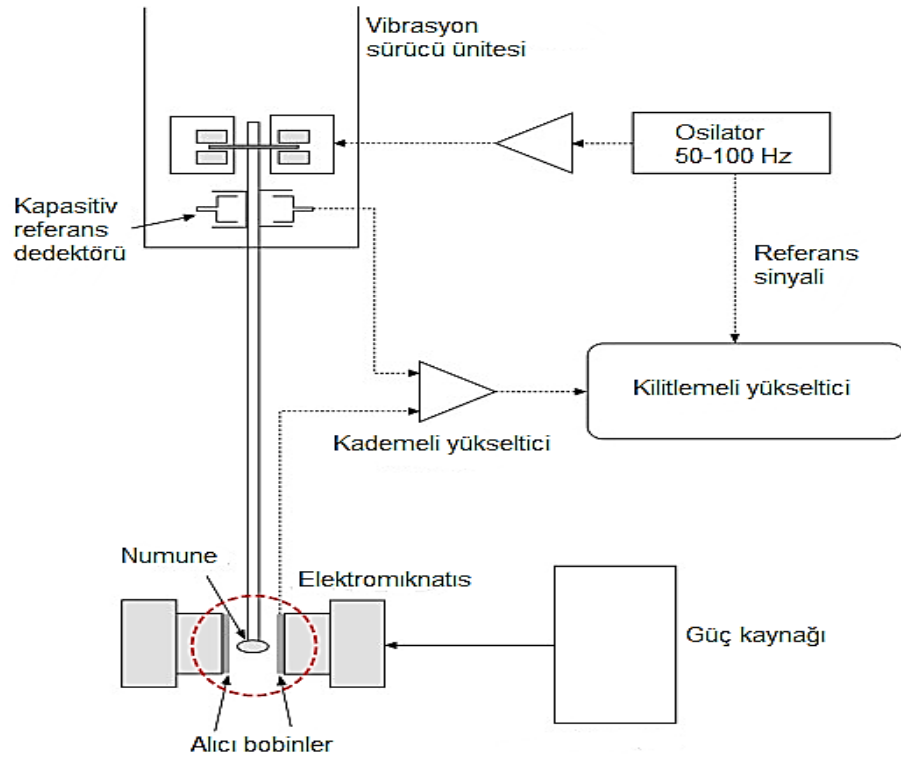
$$V = 0 - NA \mu_0 \frac{d}{dt} M_0 \sin \omega t \quad (30)$$

durumu ortaya çıkar.

Titreşimli örnek manyetometresinin çalışma prensibinde, önce manyetik numune bir vibrasyon (titreşim) cihazı kullanılarak belirli bir frekans ve genlik ile titreştirilir. Aynı zamanda numuneyi mıknatıslamak için statik bir manyetik alan uygulanır. Titreşen numunenin manyetik alanında, alıcı bobinlerindeki titreşen numunenin manyetik momenti ile orantılı başka bir e.m.k yüklenmesi gerçekleşir. Daha sonra oluşturulan bu e.m.k miktarı, titreşim frekansındaki sinyallere uyumlu olan ve Şekil 27a'da verilen kilitlemeli yükseltici aracılığı ile artırılır. Burada öncelikle kilitlemeli yükseltici için sürücüye bağılı optik, manyetik ve kapasitif bir sensörden gelebilen titreşim frekansında olan bir referans sinyali oluşturulmalıdır. Sistemde incelenecek olan numune ile aynı

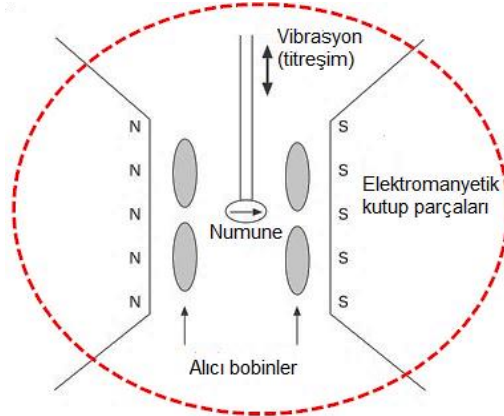
ölçü ve şekilde olan, manyetik moment değerini bildiğimiz bir referans numunesi ile kalibre edilmelidir. Ayrıca numune ile referans örneklerinin aynı geçirgenliğe sahip olmaları gerekir (Şekil 27-b). VSM cihazı ile çalışırken, öngördüğümüz değerler arasında ve istenilen aralık skalasında uygulanan manyetik alana karşı ölçülen manyetik moment değerleri ile numunenin histeresiz eğrisini ortaya çıkarırız. Cihazda bulunan sistem yazılımı, titreşimli örnek manyetometresinin çalışmasını kontrol ettiği gibi kalibrasyon aşaması ve verilerin toplanıp anlamlı hale getirilip gösterilmesinde de kullanılmaktadır.

Yapılan bu tez çalışması kapsamında elde edilen ferrromanyetik katkılı nanofiberlerin manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri (VSM) yapılmıştır. VSM ile yapılan manyetik ölçüm, materyal özelliklerini incelemek için güçlü bir yöntemdir. VSM, bazı özelliklerinden dolayı farklı ölçüm modları sunar. Neticede sonuçlar yorumlanarak malzemeye özgü birçok yararlı bilgiler elde edilebilir.



(a)

Şekil 27.a. Titreşimli örnek manyetometre ana elemanlarının şematik gösterimi

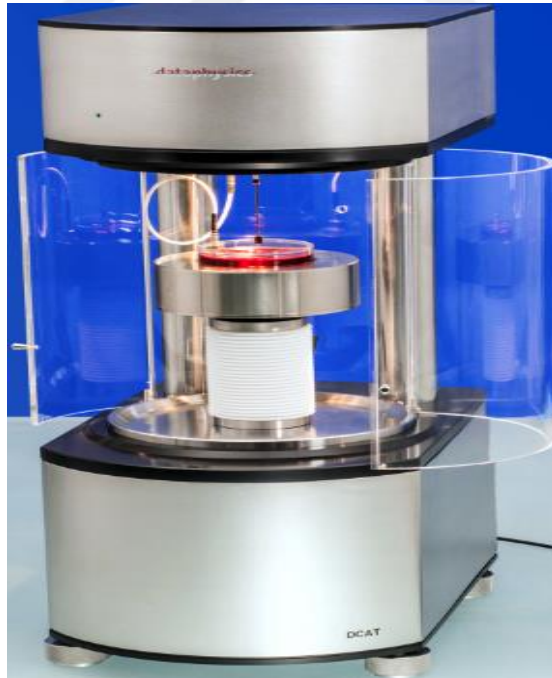


(b)

Şekil 27.b. Titreşimli örnek manyetometre numune ve alıcı kısmına ait şematik gösterimi

2.1.5. Yüzey Gerilimi Ölçümü

Elektrospinning prosesinde kullanılmak üzere laboratuvarında önceden hazırlanan besleme çözeltilerinin yüzey gerilimleri Şekil 28’de verilen tensiyometre (Dataphysics DCAT11 E, Almanya) ile ölçülmüştür.



Şekil 28. Yüzey gerilimi ölçüm cihazı (Dataphysics DCAT11 E, Almanya) İTÜ.

2.1.6. Viskozite Ölçümü

Araştırma konusu olan numunenin doğru geometrisi, güvenilir bir reolojik ölçüm yapmak için önemlidir. Besleme çözeltilerinin viskoziteleri, bir reometre (Haake RheoStress 1, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 29). Ölçümler bir plaka-plaka sensörü (çap 3 mm, açıklık 1 mm) ile oda sıcaklığında iki tekrarlı yapılmıştır. Akış eğrileri (kayma hızına karşılık kayma gerilimi) $0,01-100 \text{ s}^{-1}$ kayma hızı aralığında 60 sn’de elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar reometrenin yazılımıyla (RheoWin Data Manager, Almanya) kullanılarak üslü yasa denkliğiyle modellenmiştir;

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (31)$$

Bu denklikte τ (Pa) kayma gerilimini, K kıvam indeksini (Pa.s^n), $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) kayma hızını ve n (-) akış davranış indeksini ifade etmektedir. Bu model kullanılarak K ve n değerleri belirlenmiştir. Eğer $n=1$ ise, örnek Newtonyen davranış göstermektedir. Psödoplastik akışkanların n değeri ise $0 < n < 1$ ’dir. Modele göre belirlenen K ve n değerlerinden aşağıda verilen denkleme göre viskozite hesapları yapılmıştır:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (32)$$

Bu denklemde η (Pa.s), anlık viskozitedir. Viskozite değerlerinin hesaplandığı kayma hızı değerleri ise her bir besleme debisine göre aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır;

$$\dot{\gamma}_{max} = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (33)$$

Burada Q hacimsel debiyi, R ise akışın gerçekleştiği borunun yarıçapını ifade etmektedir (Steffe, 1996).



Şekil 29. Viskozite ölçüm reometresi (Haake RheoStress 1, Almanya) İTÜ.

2.1.7. Elektriksel İletkenlik Ölçümü

Elektriksel iletkenlik ölçüm prensibinde, bir çözeltiye batırılmış sensör vasıtasıyla iki elektrota alternatif bir elektrik akımının (I) uygulanması sonucu elde edilen voltajın (V) ölçülmesiyle iletkenlik ortaya çıkmaktadır. Bu işlem sırasında katyonlar negatif elektroda, anyonlar pozitif elektroda göç eder ve burada çözelti elektrik iletkeni olarak hareket eder. (Şekil 30)



Şekil 30. Elektrik iletkenlik ölçer (WTW LP95 modeli, Almanya) İTÜ.

2.1.8. Elektrosinning Sistem Elemanları

Nanolif elde etmek için kullanılan elektrosinning sisteminde bulunan bazı elemanları açıklarsak;

2.1.8.1. Şırınga pompası

Hazırlanan polimer çözeltisini, elektrosinning prosesi içindeki şırınga iğnesinin ucuna kontrollü bir şekilde iletmeye yarayan ve debisi ayarlanabilen şırınga pompası (Newera Ne-300, ABD) kullanılmıştır. Şekil 31’de şırınga pompası görülmektedir.



Şekil 31. Debi ayarlı şırınga pompası (New Era Pump Ne-300, USA) İTÜ.

2.1.8.2. Yüksek gerilim Besleme Ünitesi

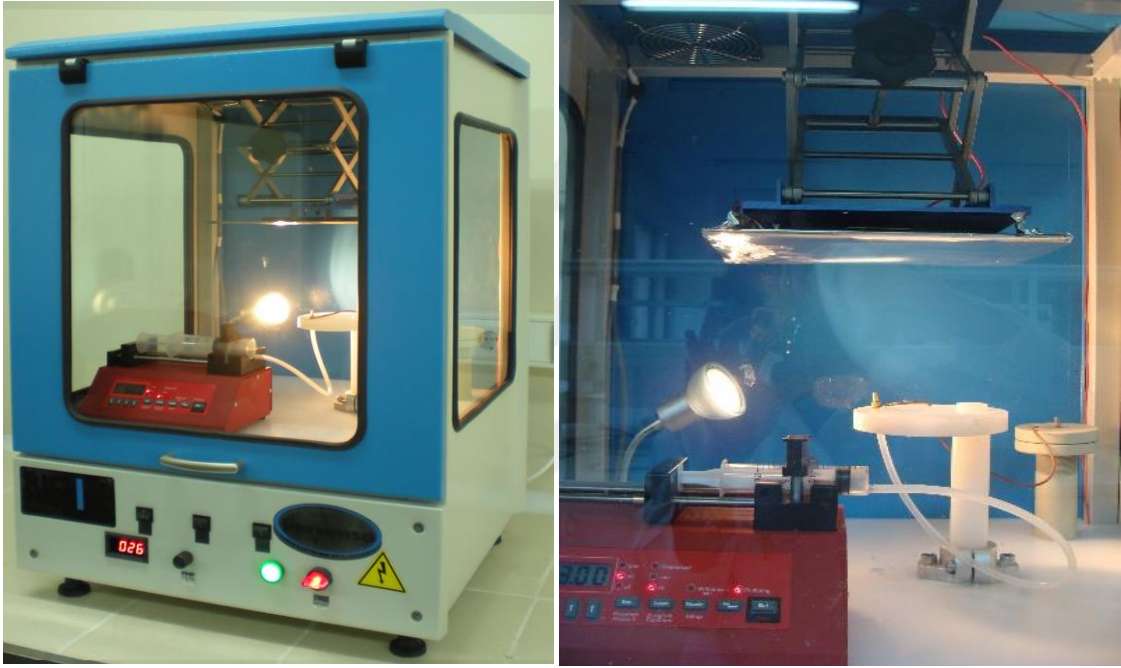
Yüksek gerilim besleme ünitesi, elektrosinning işlemi sürecinde çözelti ile toplayıcı plaka arasında manyetik alan oluşturmak için gerekli ve önemli bir elemandır (Şekil 32).



Şekil 32. Yüksek gerilim besleme ünitesi (Nanofen, 0-40 kV güç kaynağı)

2.1.8.3. Elektrosinning Cihazı

Nanofiber eldesi için laboratuvar ölçekli elektrosinning cihazı (İnovenso NE100, Türkiye) kullanılmıştır (Şekil 33). Elektrosinning cihazı; şırınga pompası (New Era Pump, ABD), besleme ucu, toplayıcı plaka ve yüksek gerilim besleme ünitesi (Nanofen, Türkiye) elemanlarından oluşmaktadır. Besleme ucu olarak 17G (çap 1,4 mm) ve 19G (çap 1 mm) şırınga iğnesi de kullanılmıştır. Toplayıcı plakaya silikon bazlı bir folyo kağıtla kaplanarak elde edilen nanofiberlerin bu kağıt üzerinde toplanması sağlanmıştır.



Şekil 33. Laboratuvar tipi elektrosinning cihazı (Inovenso NE 100)

2.1.9. Besleme Çözeltilisinde Kullanılanlar

Bu çalışmada polivinil alkol (PVA), poliakrilonitril (PAN), dimetilformamid (DMF), polimerleri nikel klorür (NiCl_2), kobalt klorür (CoCl_2) ve demir klorür (Fe_3Cl_2) çözeltileri hazırlanırken kullanılmıştır. PVA, ZAG Kimya Sanayi Araştırma, Geliştirme ve Kalibrasyon Laboratuvarı firmasından, PAN ve DMF Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)'den satın alınmıştır. Ayrıca NiCl_2 , CoCl_2 ve Fe_3Cl_2 metal bileşikleri ise AS Kimya Sanayi A.Ş. firmasından temin edilmiştir.

2.1.9.1. Polivinil Alkol (PVA)

Suda çözünebilen ve sentetik biyopolimer olarak geçen PVA, kullanım kolaylığı, piyasada bulunma kolaylığı ve nanolif malzeme oluşturma yeteneğinin efektif olması nedeniyle elektrospinning yönteminde tercih edilmektedir. PVA toksik olmayıp, tatsız ve zararsız bir yapıdadır. PVA'nın suda kolay çözünürlüğü, hidrofil yapısı, diğer karışımlarla kolay uyum sağlaması, kimyasal dayanımı, doğal yapışkanlığı ve hidroksil gruplarının kolay modifikasyonu gibi avantajları vardır. PVA malzemesi, ZAG Kimya Sanayi Araştırma, Geliştirme ve Kalibrasyon Laboratuvar'ından temin edilmiştir. Ayrıca PVA polimeri için çözücü olarak saf su kullanılmıştır.

2.1.9.2. Distile Su

Elektrospinning prosesinde polivinil alkol polimeri için çözücü olarak distile su kullanılmıştır.

2.1.9.3. Poliakrilonitril (PAN)

Elektrospinning yönteminde kullanılan polimerlerden biri olan Poliakrilonitril (PAN) polimeri, çok yönlü uygulamalarda kullanılabilir olması sebebi ve üstün özellikleri sebebiyle üzerinde sıkça araştırma yapılan ve çalışılan polimerlerden birisidir. PAN polimeri güçlü asitlerden etkilenir, alkalilere ve ultraviyole ışınlarına karşı dayanıklıdır ve suyla karışmazlar. Poliakrilonitril (PAN) polimeri, Sigma-Aldrich (St. Louis, USA) firmasından satın alınmıştır.

2.1.9.4. Dimetilformamid (DMF)

Dimetilformamid (DMF), PAN polimeri için çözücü olarak kullanılmıştır. Bilimsel literatürde PAN için yaygın olarak kullanılan bir çözügen olmasından dolayı tercih edilmiştir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Besleme Çözeltisinin Hazırlanması

Genel olarak elektrospinning çözeltisi, uygun bir çözücü içinde eritilmiş polimer veya metalik öncü/polimer çözeltisidir. Bu çözeltilerin belirgin özelliklerinden biri de tamamen karışabilir olmalarıdır. Başka bir deyişle, metalik bir prekürsörün kullanılması durumunda uygun bir çözücü içinde çözünür olmalıdır, çünkü jet ağını oluşturmak için son prekürsör/polimer karışımında hidrolize olması ve polikondensat olması gerekir.

Bu çalışmanın amaçlarından biri, Fe, Ni ve Co metalleri içeren nanofiberlerin manyetik özelliklerini nano boyuta indirgeyerek daha da iyileştirmektir. Dolayısıyla bir metal katkılı nanofiber üretmek için yeni bir strateji olarak kolloidal bir çözeltinin elektrospinlenmesi kullanılmıştır. Metal katkılı nanofiberler elektrospinning ile elde edilmiş ve daha sonra nanofiber matlarının uygun bir atmosferde kalsine edilmesi sonucu yeni nanofiberler karakterize edilmiştir.

Tablo 2. Elektrospinning yöntemi ile nanofiber eldesi için hazırlanan besleme çözeltilerin bileşimleri

Çözelti No	Bileşim(w/v)	Çözgen	Karıştırma Koşulları
1	%10'luk PAN çözeltisi (w/v)	DMF	60 ⁰ C'de 650rpm, 6 saat
2	%10'luk PVA çözeltisi (w/v)	Distile Su	60 ⁰ C'de 650rpm, 6 saat
3	PVA'da %1 NiCl ₂ (w/v)	Çözelti No 2	20 ⁰ C'de 150rpm, 45 dakika
4	PVA'da %1 CoCl ₂ (w/v)	Çözelti No 2	20 ⁰ C'de 150rpm, 1 saat
5	PVA'da %1 Fe ₃ Cl ₂ (w/v)	Çözelti No 2	20 ⁰ C'de 150rpm, 50 dakika

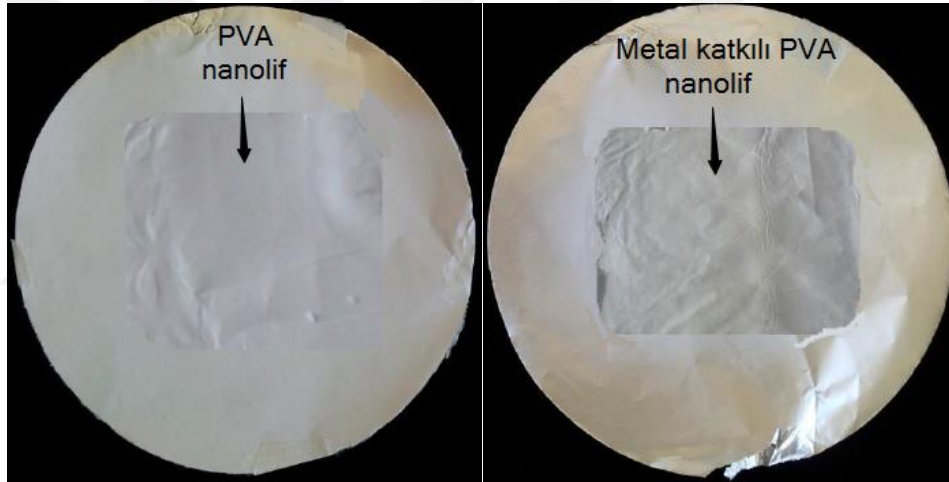
Koloidal çözelti: Bir maddenin sıvı çözelti içerisinde asılı şekilde kalması neticesinde oluşan heterojen karışımlardır.

Besleme çözeltileri %10 PAN çözeltisi ve %10 PVA çözeltisi 650 rpm’de 6 saat karıştırılarak hazırlanmıştır. Daha sonra özellikle PVA ile %1 NiCl_2 , %1 Fe_3Cl_2 ve %1 CoCl_2 çözeltileri Tablo 2’de verildiği gibi karıştırılmıştır. Bu tez çalışmasında üç farklı karışım çözeltisiyle ayrı ayrı nanolifler elde edilmiştir. Bunlar; Fe/PVA nanofiberler, Ni/PVA ve Co/PVA nanofiberleridir. Tüm karışımlarda bir PVA sulu çözeltisi (ağırlıkça %10) kullanılmıştır. Ayrıca PAN ile yukarıda belirtilen ferromanyetik Fe, Ni ve Co çözeltileri hazırlanmış ancak çözelti kalitesi nanolif oluşumu için uygun olmadığı ortaya çıkarılmıştır. Bu nedenle sadece PVA kullanılarak oluşturulan nanofiberler tez çalışmasında incelenmiştir.

2.2.2. Elektrosinning İşleminin Uygulanması

Elektrosinning sistemi aracılığı ile elde edilmesi düşünülen Fe, Ni ve Co katkılı nanolif üretim süreci İTÜ Kimya Metalurji Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Elektrosinning prosesi besleme çözeltisini hazırlanmak için literatür araştırması yapılmış daha sonra tabloda belirtilen oranlarda PVA ve PAN polimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerlere, üzerinde çalışmak istediğimiz ferromanyetik özelliğinde olan Fe, Ni, Co metallerini Tablo 2’de gösterildiği oranlarda eklenip manyetik karıştırıcılar ile ortalama 6 saat karıştırılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti hazırlandıktan sonra tek iğneli elektrosinning sistemi proses hazırlığı için nanoliflerin oluşturulmasından sonra kolay alınması amacıyla toplayıcı plaka özel bir folyo ile kaplanmıştır. Daha sonra laboratuvarda hazırlanan her bir karışım çözeltisi şırınga içine yerleştirilmiştir. İçinde çözelti bulunan şırınga motorlu pompa grubu sisteminde yerine konulduktan sonra çözeltinin iğneden çıkış debisi ayarlanmıştır. Bu ayarlamalarla laboratuvar koşullarında optimum besleme hızı 0,25-1 mL/saat arasındaki denemeler sonucu en uygun olduğunu gözlemlediğimiz 0,3 mL/saat olarak kabul edilmiştir. 0,3 mL/saat ayarlanan şırınga pompası çözeltinin sabit bir hızla çekim alanına sevk edilmesini sağlamıştır. Şırınga ucundaki metal iğne ile yüksek gerilim besleme ünitesine arasında elektriksel bağlantı yapılmıştır.

Nanolif üretim denemeleri ve literatür araştırması sonucu iğne ile toplayıcı plaka arası mesafenin 7-10 cm olduğu görülerek çalışmalar çoğu zaman bu mesafeler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki aşamada hazır haldeki sisteme metalik iğne üzerinden 10-25 kV arasında kademeli olarak artacak şekilde gerilim uygulanmıştır. Bu gerilim uygulamasında, çözelti şırıngadan yavaşça geçerken elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilimi kuvvetlerini yendikten sonra nanofiber oluşup toplayıcı plaka üzerine jet şeklinde aktığı gözlemlendiğinde voltaj sabitlenmiştir. Burada herbir işlem yaklaşık 5 saat sürdüğü, işlem sonucunda nanofiber yığınları oluştuğu gözlenmiştir. Daha sonra nanolifler toplayıcı plaka üzerindeki folyöden alındıktan sonra elektrospinning işlemi sona ermiştir (Şekil 34). Yukarıda anlatılan işlemler, elde etmek istediğimiz tüm metal katkılı nanofiberler için gerçekleştirilmiştir.



Şekil 34. Elektrospinning ile elde edilmiş nanolifler.

3. BULGULAR

3.1. Besleme Çözeltilerin Özelliklerinin Belirlenmesi

3.1.1. Elektriksel İletkenlik

Besleme çözeltilerinin elektriksel iletkenlikleri bir elektriksel iletkenlik ölçüm cihazı (WTW LF 95, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler iki tekrarlı olarak oda sıcaklığında yapılarak bir tablo oluşturulmuştur (Tablo 3). Ölçüm sonuçları ile literatür arasında karşılaştırma yapılarak çözelti özellikleri belirlenmiştir.

Tablo 3. Hazırlanan çözeltinin elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi tablosu

Çözelti No	Bileşim(w/v)	Elektriksel İletkenlik	Yüzey Gerilimi (mN/m)
1	%10'luk PAN çözeltisi (w/v)	1.ölçüm : 0,14 2.ölçüm : 0,13 ort ± std spm : 0,14±0,01	39,146±0,033
2	%10'luk PVA çözeltisi (w/v)	1.ölçüm : 0,70 2.ölçüm : 0,69 ort ± std spm : 0,70±0,01	40,651±0,030
3	PVA'da %1 NiCl ₂ (w/v)	1.ölçüm : 47,6 2.ölçüm : 47,5 ort ± std spm : 47,55±0,07	42,407±0,029
4	PVA'da %1 CoCl ₂ (w/v)	1.ölçüm : 50,5 2.ölçüm : 50,7 ort ± std spm : 50,60±0,14	38,437±0,029
5	PVA'da %1 Fe ₃ Cl ₂ (w/v)	1.ölçüm : 45,1 2.ölçüm : 45,2 ort ± std spm : 45,15±0,07	39,012±0,023

3.1.2. Yüzey Gerilimi

Elektrospinning prosesinde kullanılmak üzere laboratuvarında önceden hazırlanan besleme çözeltilerinin yüzey gerilimleri, bir tensiyometre (Dataphysics DCAT11 E, Almanya) kullanılarak iki tekrarlı (denemeli) şekilde ve oda sıcaklığı şartlarında (22°C)

ölçülmüştür. Sonuçlar iki ölçümün ortalaması ile birlikte standart sapması hesaba katılarak elde edilmiş olup yukarıda tablo halinde verilmiştir (Tablo 3).

3.1.3. Viskozite

Besleme çözeltilerinin viskoziteleri, bir reometre (Haake RheoStress 1, Almanya) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler bir plaka-plaka sensörü (çap 3 mm, açıklık 1 mm) ile oda sıcaklığında iki tekrarlı olup akış eğrileri (kayma hızına karşılık kayma gerilimi) $0,01-100 \text{ s}^{-1}$ kayma hızı aralığında 60 sn'de elde edilmiştir. Hazırlanan besleme çözeltilerinin reolojik parametreleri (K ve n değerleri) ile her bir besleme debisine ait hesaplanan kayma hızı değerleri ve bu değerlere göre hesaplanan viskozite değerleri Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 4'te besleme çözeltilerinin reolojik parametreleri (R, besleme iğne çapı/2=1,4/2= 0,7 mm=0,0007 m alınmıştır).

Tablo 4. Hazırlanan çözeltinin viskozitesi

Çözelti No	Bileşim (w/v)	Besleme Debisi (mL/saat)	Besleme Debisi (m ³ /saat)	K(Pa.s ⁿ)	n(-)	R ²	Maximum kayma Hızı(sn ⁻¹)	Anlık Viskozite (Pa.s)
1	%10'luk PAN çözeltisi (w/v)	0,7	1,94x10 ⁻¹⁰	1,477 1,496 1,49±0,01	0,9026 0,9228 0,91±0,01	1	0,74	1,53
2	%10'luk PVA çözeltisi (w/v)	0,9	2,78x10 ⁻¹⁰	0,527 0,586 0,56±0,04	0,9800 0,9444 0,96±0,03	0,99	1,04	0,56
3	PVA'da %1 NiCl ₂ (w/v)	0,25	6,94x10 ⁻¹¹	1,198 1,029 1,12±0,12	0,9914 0,9892 0,99±0,00	1	0,26	1,33
4	PVA'da %1 CoCl ₂ (w/v)	0,25	6,94x10 ⁻¹¹	1,327 1,320 1,33±0,01	0,9859 0,9814 0,98±0,00	0,99	0,26	1,36
5	PVA'da %1 Fe ₃ Cl ₂ (w/v)	0,3	8,34x10 ⁻¹¹	1,191 1,320 1,26±0,09	0,9879 0,9820 0,98±0,00	0,98	0,31	1,28

Sonuç olarak, elde edilen nanoliflerin morfoloji kontrolü tüm süreç boyunca çok önemlidir. Nanoliflerin morfolojisi çözeltisinde kullanılan PVA konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi dikkatlice düşünülmeli ve kontrol edilmelidir.

3.2. Nanofiberlerin Karakterizasyonu

Farklı manyetik iyonların katkılanması sonucu (Fe_3Cl_2 , NiCl_2 ve CoCl_2) elde edilen nanofiberlerin resimleri Şekil 35'de verilmektedir. Bilindiği üzere ince film üretimi alttaş malzeme üzerine biriktirme işlemi yapılarak gerçekleştirilir. İnce filmler beklenen özellikler olan uygun kalınlık ve karakteristik özelliklere sahip olmaları için birbirinden farklı alttaş malzemelerin üzerine üretimi denenerek filmlerin üretimi yapılmaktadır. Elektrospinning işleminde ise alttaş'tan bağımsız bir metod ile üretim gerçekleşir. Bu metod çok daha basit ve maliyet açısından uygun bir modeldir. Burada elde edilen örneklerin renkleri, katkılanan manyetik iyonun klörlü rengiyle benzer bir renk oluşturmaktadır. Bu durum katkılamanın gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

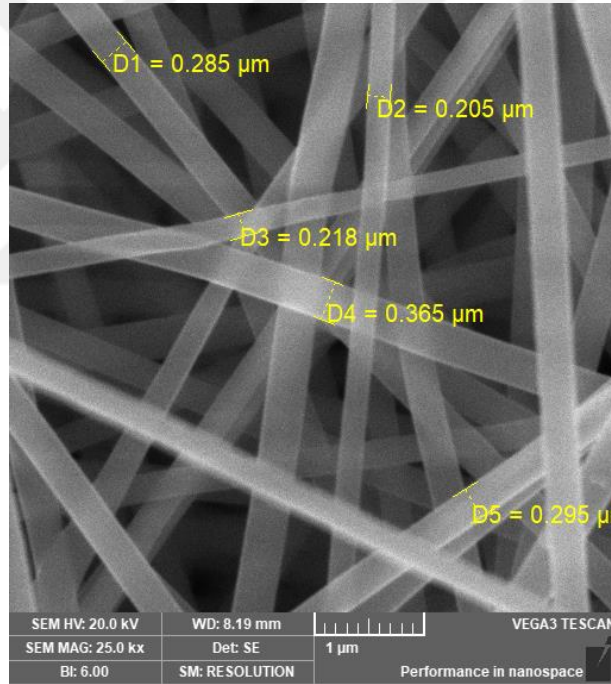


Şekil 35. Farklı manyetik iyonların katkılanması sonucu (Fe_3Cl_2 , NiCl_2 ve CoCl_2) elde edilen nanofiberler

3.2.1. SEM Analizleri

Çözeltilere, kütlece PVA’da %1 Fe_3Cl_2 , %1 NiCl_2 , %1 CoCl_2 katkılanması sonucu elde edilen besleme çözeltileri ile elektrospinning metodu kullanılarak kontrol edilebilir çaplara sahip Fe, Ni ve Co katkılı nanofiberin morfolojik analizleri taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) ile yapıldı. Fe_3Cl_2 , NiCl_2 , ve CoCl_2 katkılı farklı PVA nanofiberlerin (SEM) resimleri Şekil 36, Şekil 38, Şekil 40 ve Şekil 42’de verilmiştir.

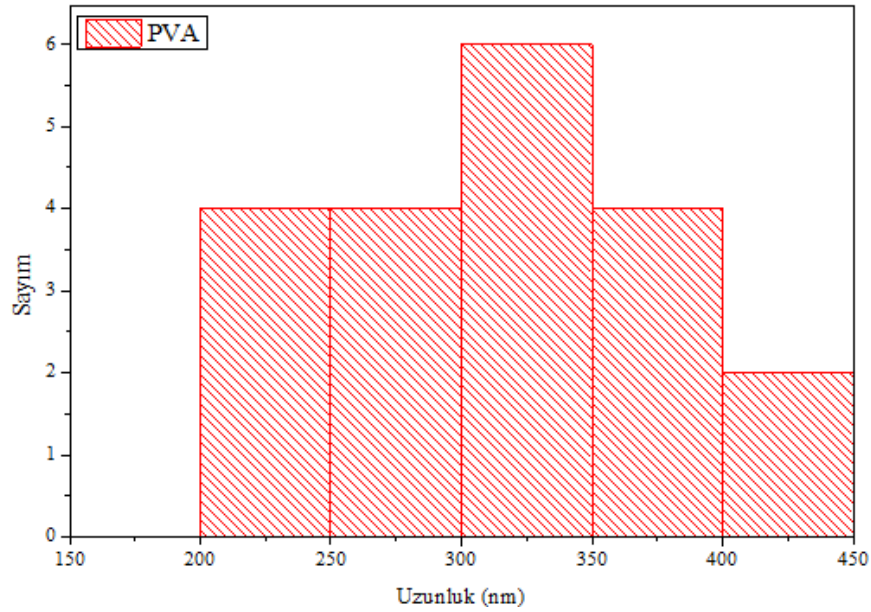
Şekil 36’da verilen SEM fotoğrafları incelendiğinde kütlece %10’luk PVA çözeltisinden voltaj 20 kV, besleme 0,2 mL /saat ve toplayıcı plaka arası mesafe 12 cm ayarlanarak üretimi gerçekleştirilen nanoliflerin morfolojisinin düzgün olduğu, boncuk oluşumu gerçekleşmeden kesiksiz lif oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür. Nanoliflerin morfolojik özelliklerini incelemek amacıyla elde edilen SEM resimlerinin farklı bölgelerinden alınan çap, alan ve uzunluk verileri Tablo 5’te verilmektedir. PVA çapları Tablo 5’de PVA liflerin genişliğinin 300 nm-350 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bunun dışında elde edilen verilerin ışığında Şekil 37’de histogram olarak nanolif istatistiği yapılmıştır. Şekil 36’da verilen SEM görüntüsüne göre nanolif partikülleri düzgün ve malzeme genelinde heterojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 36. Sadece PVA ile oluşturulmuş nanofiber’e ait SEM resmi

Tablo 5. Elde edilen PVA nanofiberinin 20 farklı noktadaki alan büyüklüğü, çapı ve uzunluk tablosu.

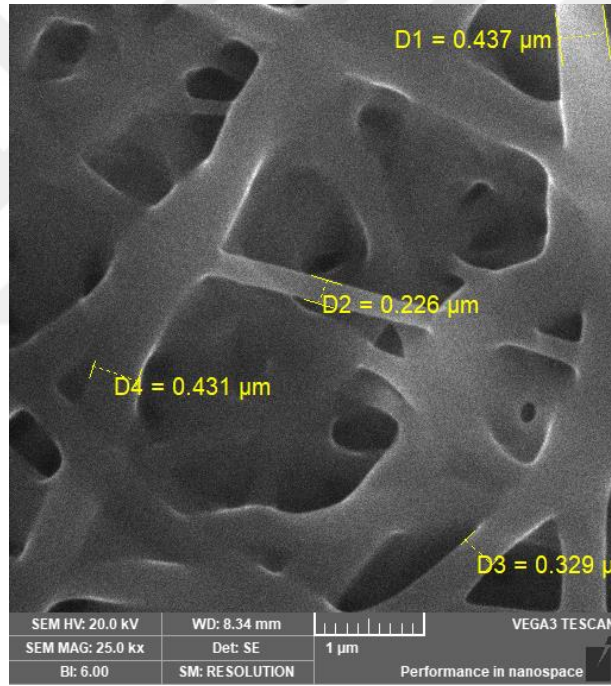
	Alan	Ortalama	En küçük	En büyük	Uzunluk
1	0,003	34328,49	25592	39408,19	0,31
2	0,003	35760,07	31984,94	42118,91	0,285
3	0,004	46487,50	42482,04	50637,25	0,351
4	0,003	37830,16	21596	46732,47	0,297
5	0,003	25226,55	18345,45	28435,08	0,226
6	0,003	29061,87	24496,89	31690,17	0,311
7	0,004	26966,14	24855,82	31192	0,351
8	0,004	32343,72	27200,12	39292,24	0,366
9	0,003	17644,60	13339,11	20001,93	0,298
10	0,003	24765,18	21846,67	28866,33	0,217
11	0,004	36857,47	25448	41656,74	0,369
12	0,004	34629,20	26561,33	41687,67	0,400
13	0,003	28888,86	22084,89	35125,50	0,253
14	0,004	37058,30	31107,11	42758,23	0,322
15	0,004	24355,08	21239,59	26547,95	0,326
16	0,004	18159,94	14681,67	19979,69	0,336
17	0,002	15708,87	12675,67	18139,60	0,201
18	0,003	29768,94	23855,14	34368,82	0,307
19	0,002	15708,87	12675,67	18139,60	0,201
20	0,004	46487,50	42482,04	50637,25	0,4



Şekil 37. Sadece PVA ile oluşturulmuş nanofiber malzemesinin parçaçık uzunluklarının dağılımı.

Şekil 38' de verilen kütlece % 1'lik NiCl_2 +PVA çözeltisinden voltaj 22 kV, besleme hızı 0,25 mL/saat ve toplayıcı plaka ile iğne arası mesafe 10 cm ayarlanarak üretimi gerçekleştirilen nanoliflerin SEM fotoğrafları incelendiğinde morfolojisinin boncuk oluşumu gerçekleşmeden kesiksiz nanolif oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür.

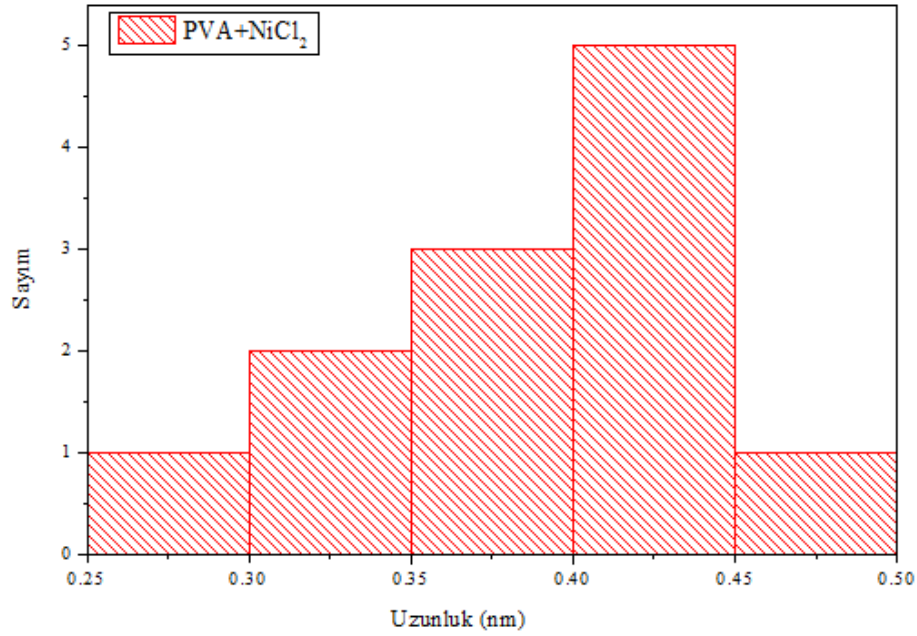
NiCl_2 katkılı nanoliflerin özelliklerini incelemek amacıyla elde edilen SEM resimleri farklı bölgelerden alınan çap, alan ve uzunluk verileri Tablo 6'da verilmektedir. NiCl_2 katkılı nanofiberlerin çapları Şekil 39'da histogram olarak verilmektedir.



Şekil 38. PVA malzemesine NiCl_2 katkılanması sonucunda elde edilen malzemenin SEM resmi.

Tablo 6. NiCl₂ katkılı PVA malzemesinin SEM resmi sonucu elde edilmiş 12 farklı bölgedeki alan büyüklüğü, en küçük ve en büyük çapı ve nanofiber uzunluk tablosu.

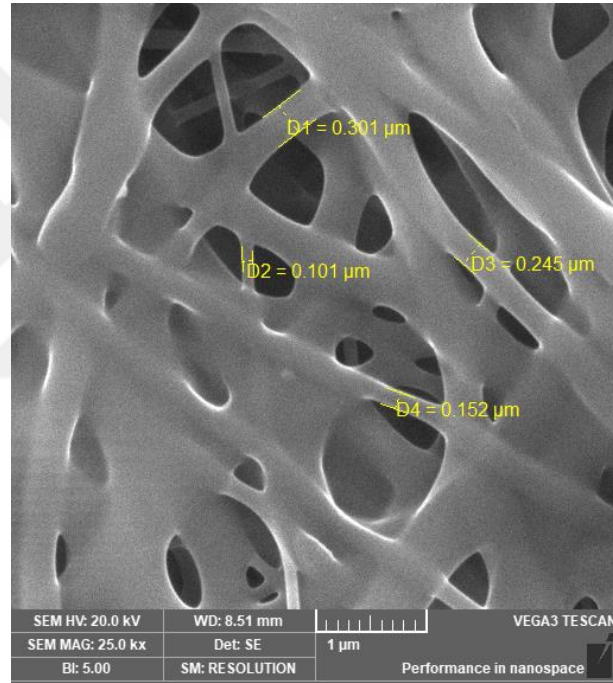
	Alan	Ortalama	En küçük	En büyük	Açı	Uzunluk(μm)
1	0,004	77,548	57,062	93,792	-41,186	0,324
2	0,002	92,807	68,139	112,537	-110,801	0,270
3	0,003	111,024	94,160	132,853	-111,251	0,437
4	0,005	61,862	44,944	83,629	-16,144	0,371
5	0,005	120,372	95,333	161,333	-26,565	0,380
6	0,005	180,523	96,556	208,112	7,125	0,372
7	0,002	67,752	53,000	74,223	-90	0,456
8	0,005	100,189	81,000	142,985	1,507	0,410
9	0,004	101,135	73,774	129,812	-48,539	0,410
10	0,001	38,491	20,789	50,340	49,053	0,400
11	0,002	61,862	44,945	74,223	-111,801	0,326
12	0,005	172,524	96,554	221,102	7,126	0,280



Şekil 39. PVA malzemesine NiCl₂ katkılандığı zaman elde edilen parçaçık uzunluklarının dağılımı.

Şekil 40’da verilen kütlece %1’lik CoCl_2 +PVA çözeltisinden voltaj 19 kV, besleme 0,25 mL /saat ve toplayıcı plaka ile çözelti iğnesi arası mesafe 11 cm ayarlanarak üretimi gerçekleştirilen nanoliflerin SEM fotoğrafları incelendiğinde morfolojisinin düzgün olduğu nanolif oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür.

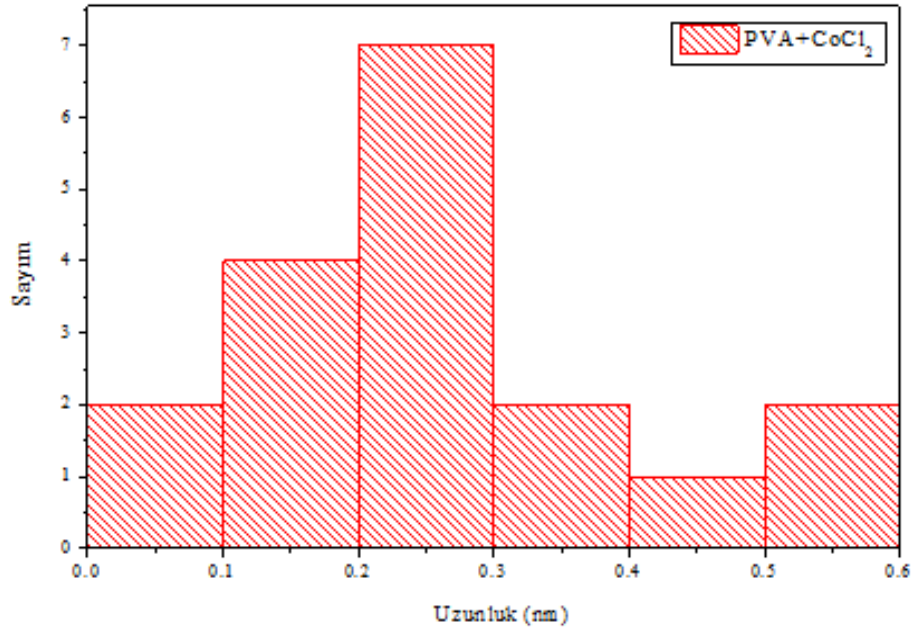
CoCl_2 katkılı nanoliflerin özelliklerini incelemek amacıyla elde edilen SEM resimleri farklı bölgelerden alınan çap, alan ve uzunluk tablosu aşağıda Tablo 7’de verilmektedir. CoCl_2 katkılı nanofiberlerin uzunluk ortalamaları Şekil 41’de histogram olarak verilmektedir.



Şekil 40. PVA malzemesine CoCl_2 katkılanması sonucunda elde edilen malzemesinin SEM resmi.

Tablo 7. CoCl_2 katkılı PVA malzemesinin SEM resmi sonucu elde edilmiş 18 farklı bölgedeki alan büyüklüğü, en küçük ve en büyük çapı ve nanofiber uzunluk tablosu.

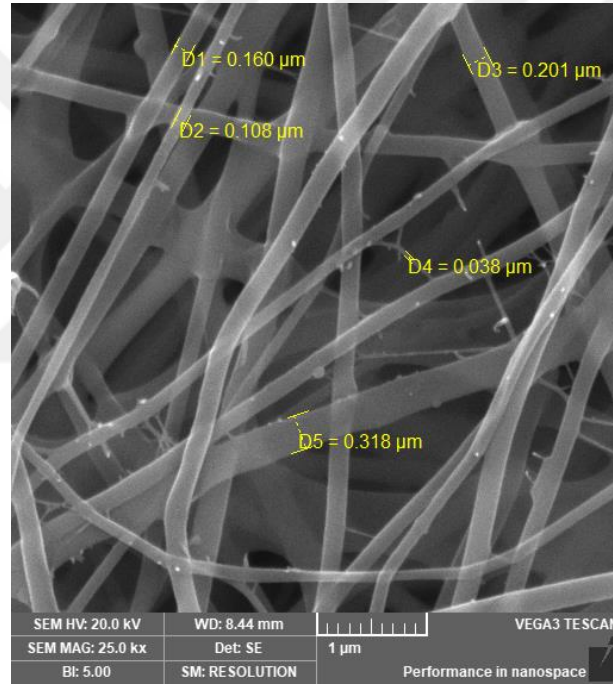
	Alan	Ortalama	En küçük	En büyük	Açı	Uzunluk(μm)
1	0,002	134,928	118,333	154,00	-108,435	0,145
2	0,004	156,536	125,001	246,667	-18,97	0,369
3	0,004	89,487	80,017	95,733	-135	0,243
4	0,003	150,169	118,770	218,222	-129,472	0,238
5	0,003	145,174	124,667	177,524	-131,186	0,233
6	0,004	102,889	54,111	134,667	-23,629	0,385
7	0,003	109,504	49,333	135,074	-52,696	0,292
8	0,001	116,037	103,002	127,333	14,036	0,092
9	0,003	125,379	102,421	171,334	-52,125	0,245
10	0,002	137,808	123,917	168,00	-39,806	0,171
11	0,006	145,517	119,852	234,27	-28,706	0,526
12	0,003	101,797	61,667	118,175	-52,125	0,245
13	0,002	156,476	106,889	209,334	119,745	0,174
14	0,005	104,404	65,444	143,01	-26,565	0,402
15	0,003	126,865	96,673	116,666	-64,602	0,269
16	0,001	22,691	28,462	45,795	49,852	0,117
17	0,001	89,487	49,333	95,733	-135	0,092
18	0,006	156,535	125,00	246,667	14,036	0,526



Şekil 41. PVA malzemesine CoCl_2 katkısı zamanı elde edilen parçacık uzunluklarının dağılımı.

Şekil 42’de verilen kütlece %1’lik Fe_3Cl_2 +PVA çözeltisinden voltaj 21 kV, besleme 0,30 mL/saat ve toplayıcı plaka arası mesafe 12 cm ayarlanarak üretimi gerçekleştirilen nanoliflerin SEM fotoğrafları incelendiğinde morfolojisinin düzgün olduğu, boncuk oluşumu gerçekleşmeden kesiksiz nanolif oluşumunun gerçekleştiği görülmüştür.

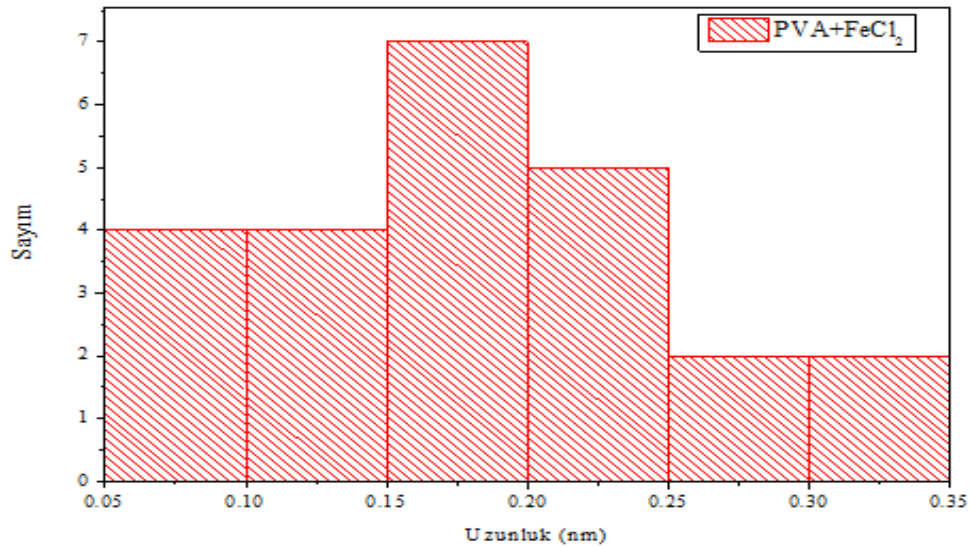
Nanoliflerin özelliklerini incelemek amacıyla elde edilen SEM resimleri 20 farklı bölgelerden alınan çap, alan ve uzunluk tablosu aşağıda Tablo 8’ de verilmektedir. Fe_3Cl_2 katkılı nanofiberlerin uzunluk Şekil 43’de histogram olarak verilmektedir.



Şekil 42. PVA malzemesine Fe_3Cl_2 katkılanması sonucunda elde edilen malzemesinin SEM resmi

Tablo 8. FeCl₂ katkılı PVA malzemesinin SEM resmi sonucu elde edilmiş 20 farklı bölgedeki alan büyüklüğü, en küçük ve en büyük çapı ve nanofiber uzunluk tablosu.

	Alan	Ortalama	En küçük	En büyük	Açı	Uzunluk(μm)
1	0,004	86,310	59	94,983	-73,301	0,342
2	0,002	146,807	98	186,889	-10,008	0,189
3	0,001	131,401	110,333	163,139	-122,005	0,097
4	0,001	94,637	84,444	109,667	-40,601	0,1
5	0,003	151,971	121,334	187	11,31	0,227
6	0,003	139,697	87	161,533	-2,682	0,222
7	0,002	120,556	103,667	150,556	-104,931	0,169
8	0,003	96,667	62	111,083	-32,471	0,290
9	0,002	95,275	48,333	132,667	-33,69	0,163
10	0,001	117,413	90,884	128	-29,055	0,116
11	0,003	110,326	97,152	134,111	-10,305	0,248
12	0,002	120,334	88,667	132,778	0	0,208
13	0,003	101,989	68	115,347	21,251	0,223
14	0,002	82,859	36,667	103,25	-59,036	0,130
15	0,001	86,558	51,111	101,394	-48,814	0,121
16	9.88E-04	107,391	97	111,776	-29,745	0,083
17	0,002	111,914	77	142	-28,072	0,186
18	0,003	109,812	95,333	136,4	-17,65	0,258
19	0,002	107,833	74	136,196	0	0,193
20	0,002	102,485	95,599	111,123	16,39	0,199
21	0,002	111,112	82,276	132,495	-29,68	0,188
22	7.58E-04	19,626	22,245	26,724	37,87	0,068
23	9.88E-04	82,859	36,667	94,983	-122,005	0,083
24	0,006	151,971	121,333	187	21,251	0,342

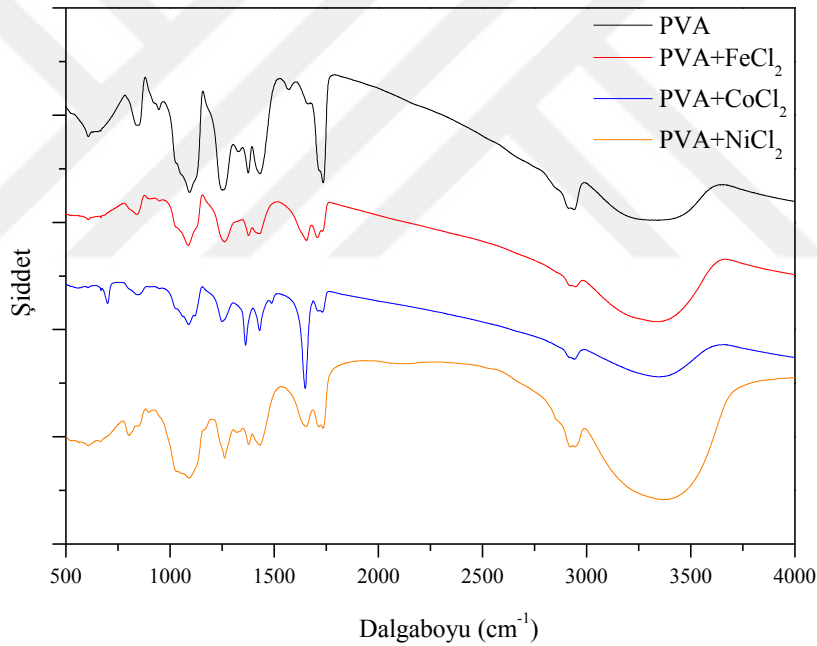


Şekil 43. PVA malzemesine FeCl₂ katkılıandığı zaman elde edilen parçaçık uzunluklarının dağılımı

Nanofiberlerin morfolojisinin düzgün oluşumu için çözelti konsantrasyonu, elektriksel iletkenlik ve yüzey gerilimi ve sonrasında ısıtılma işlemi prosesi, vs. gibi parametrelerin kontrol edilmesiyle kolayca ayarlanabildiğini göstermektedir.

3.2.2. FTIR Analizleri

Metal katkılı nanofiberlerin yüzeylerinin kimyasal yapıları ile bileşimlerindeki fonksiyonel grupların varlığı gibi değişimler IR spektroskopisinde incelenmiş ve pik şiddetleri yorumlanmıştır. FTIR analizleri İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Şekil 44'te metal katkılı PVA nanofiber, metal katkılı PAN ve nanofiberlerin pik şiddetleri ve değişimleri yer almaktadır.



Şekil 44. PVA içeren nanoliflerin FTIR analizi

Saf PVA ve metal katkılı olan malzemelerin belirli kimyasal grupların varlığını karakterize etmek için FTIR kullanılmıştır. GA (PVA/GA) ile çapraz bağlanmış PVA filmleri ve PVA türevli Co, Fe ve Ni filmler 5 ile 10 µm kalınlığındaki filmler olarak elde edildi ve geçirgenlik kodu kullanılarak FTIR ile analiz edildi. FTIR spektrumları, 64 tarama sırasında 4000 ila 650 cm⁻¹ dalga boyunda, 2 cm⁻¹ çözünürlükte elde edildi.

FTIR spektrumları normalize edildi ve ana titreşim bantları kimyasal gruplarla ilişkilendirildi. Katkılanan Fe, Ni ve Co elementleriyle beraber neredeyse tüm pikler yerini korumuştur. Bunun en temel nedeni PVA malzemesinin temel yapısı bozulmadan yapı aynı fazda kendini korumuştur. Bu istenilen özelliklerden biri olmaktadır. Piklerde gözlemlenen artma yada azalma durumları konsantrasyonda gerçekleşen değişimden kaynaklandığı düşünülebilir. Bununla ilgili daha detaylı çalışmalar yapılarak bu azalmanın ve artışın sebebi anlaşılabilir.

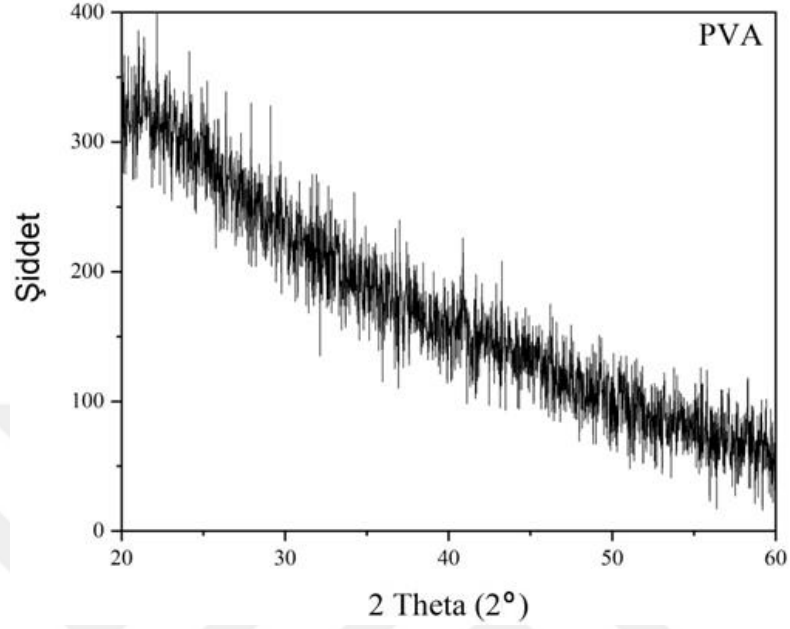
Tablo 9. Kimyasal elektrospinning yöntemiyle elde edilen PVA ve ferromanyetik elementler katkılanmış PVA'ların titreşim modları ve bant frekansları

PVA	Kimyasal Grup	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Referans
1	PVA	v3550-3200	Coates J., Interpretation of Infrared Spectral, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000 p.10815.
2	PVA	v3550-3200	G.Andrade, E.F.Barbosa Stancioli, A.A.P.Mansur, W.L.Vasconce, Biomed.Mater.1 (2006) 221
3	PVA	v2840-3000	S.K.Mallapragada, N.A.Peppas, Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics34 (1996)
4	PVA	v1750-1735	Coates J., Interpretation of Infrared Spectral, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000 p.10815.
5	PVA	v1141	S.K.Mallapragada, N.A.Peppas, Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics34 (1996)
6	PVA	v1150-1085	G.Andrade, E.F.Barbosa Stancioli, A.A.P.Mansur, W.L.Vasconce, Biomed.Mater.1 (2006) 221
7	PVA	v1461-1417	Coates J., Interpretation of Infrared Spectral, Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley&Sons, Ltd, Chichester, 2000 p.10815.

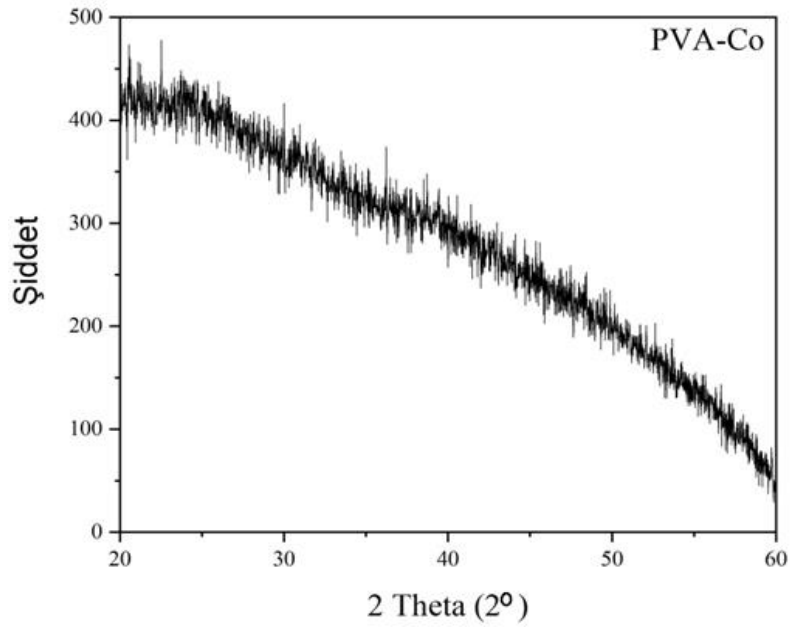
3.2.3. XRD Analiz ve Sonuçları

Deneysel metod kısmında değinildiği gibi PVA malzemesinin içine katkılanan manyetik malzemelerin özelliklerini belirlemek için XRD spektrumları elde edilerek analiz yapılmıştır. Buna göre elektrospinning metodu ile elde ettiğimiz Fe₃Cl₂, NiCl₂ ve CoCl₂ katkılı nanoliflerin XRD analizi sonucu spektrumları Şekil 45-46-47-48'de sırasıyla verilmektedir. En genel anlamda PVA malzemesine katkılanan manyetik

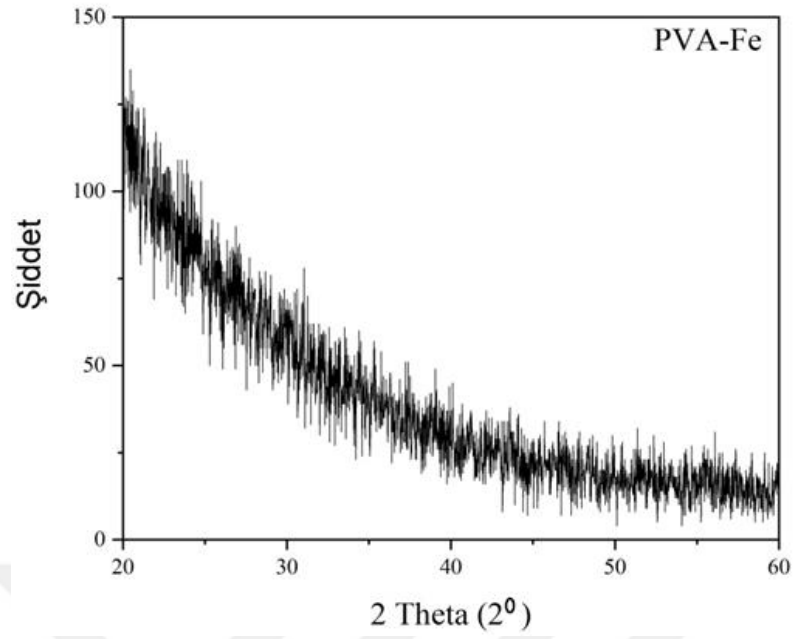
iyonlar tüm malzemede gözlemlenen amorf yapının içerisine yerleştğinde tüm spektrumlarda amorf özellikler gözlemlenmektedir.



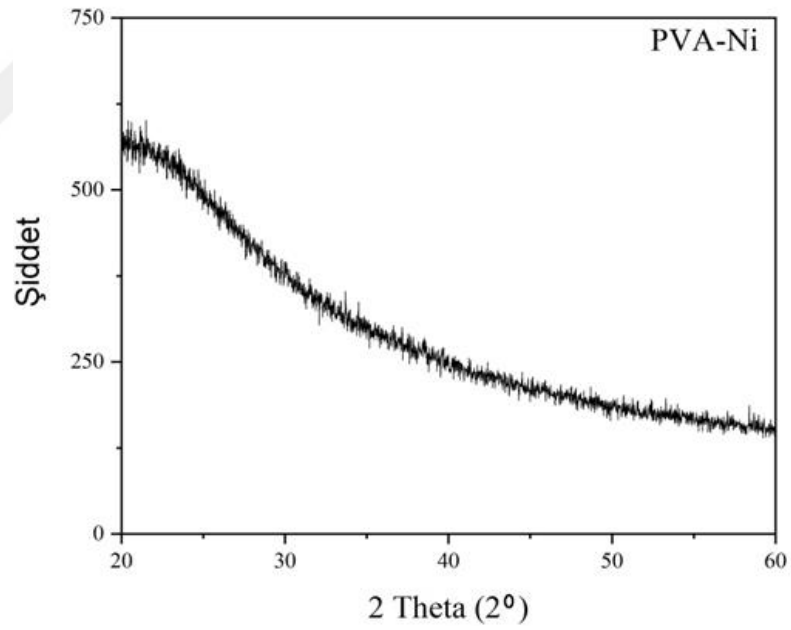
Şekil 45. PVA malzemesinin ısıt işlem öncesinde elde edilen XRD deseni



Şekil 46. CoCl₂ katkılanmış PVA malzemesinin ısıt işlem öncesinde elde edilen XRD deseni



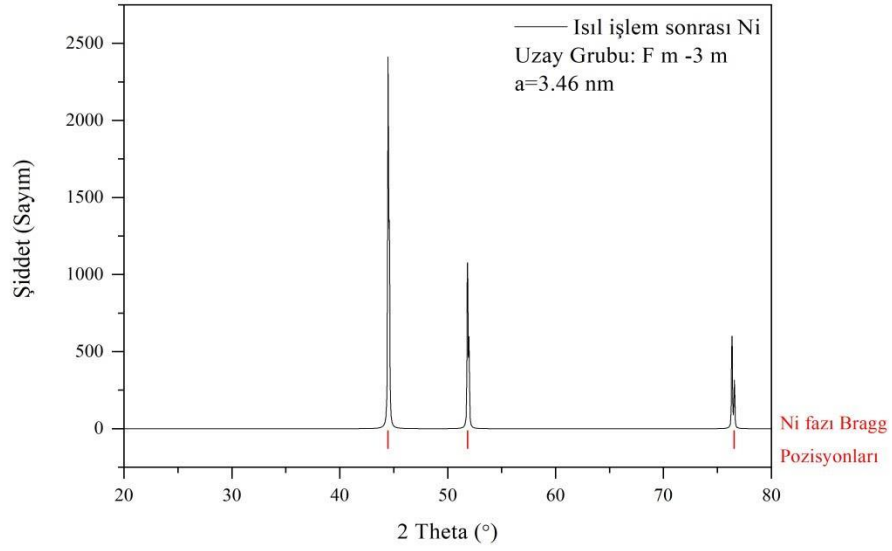
Şekil 47. Fe_3Cl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtılma işlemi öncesinde elde edilen XRD deseni



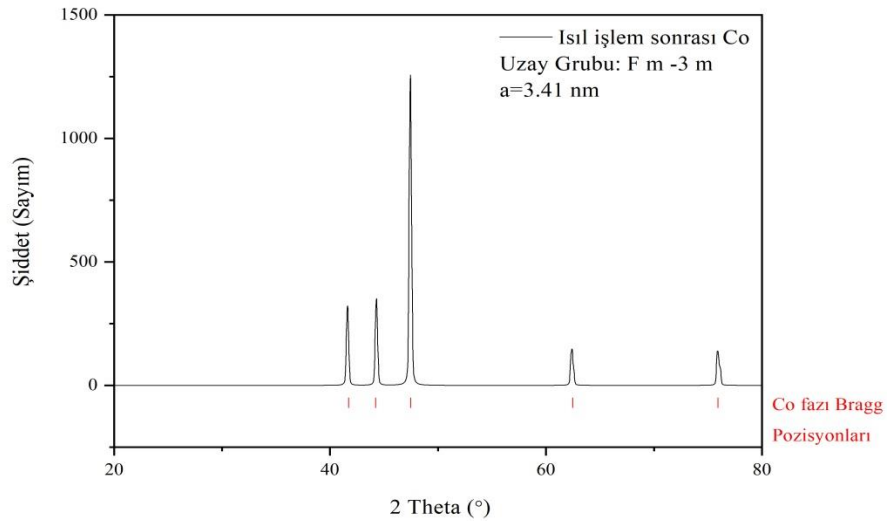
Şekil 48. NiCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtılma işlemi öncesinde elde edilen XRD deseni

Bu etkiyi daha iyi anlayabilmek amacıyla PVA malzemesi 550°C ısıtılmıştır. Daha sonrasında ise klor iyonlarını indirgeyerek sadece Fe, Ni ve Co elementleri içeren nanolif elde edilmiştir.

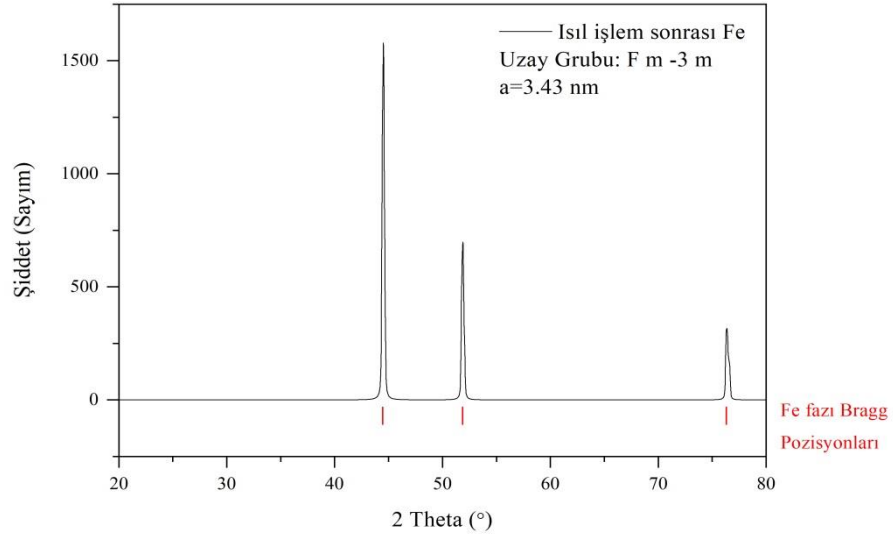
Elde edilen XRD spektrum sonuçları ise Ni, Co ve Fe için Şekil 49, Şekil 50 ve Şekil 51’de sırasıyla verilmektedir. Buna göre PVA katı polimerine katkılanan elementler ile elde edilen sonuçların literatürde bulunan sonuçlarla oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu manyetik elementlerin PVA malzemesine katkılanan klörlü (Cl_2) hallerinin uygun şartlar altında geri dönüştürülebileceğinin kanıtıdır.



Şekil 49. NiCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtılma işlemi sonrasında elde edilen XRD deseni.



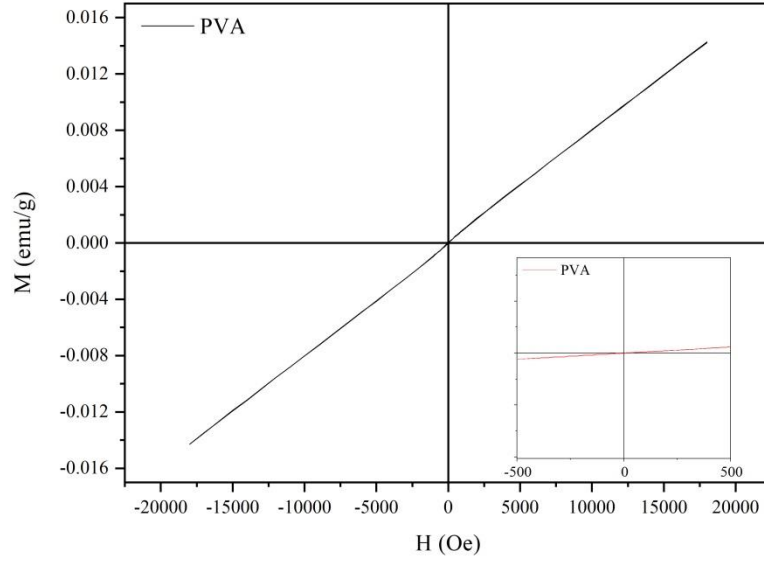
Şekil 50. CoCl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıtılma işlemi sonrasında elde edilen XRD deseni.



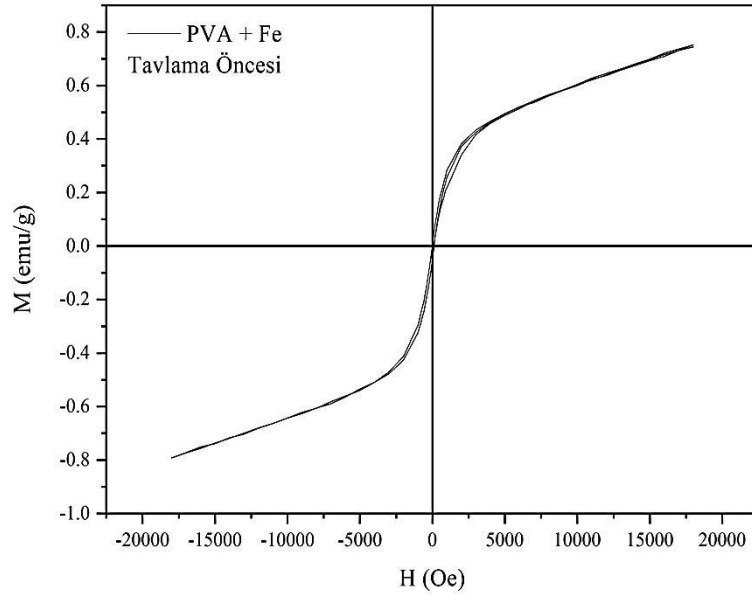
Şekil 51. Fe_3Cl_2 katkılanmış PVA malzemesinin ısıt işlem sonrasında elde edilen XRD deseni.

3.2.4. Titreşimli Örnek Manyetometre (VSM) Ölçümleri

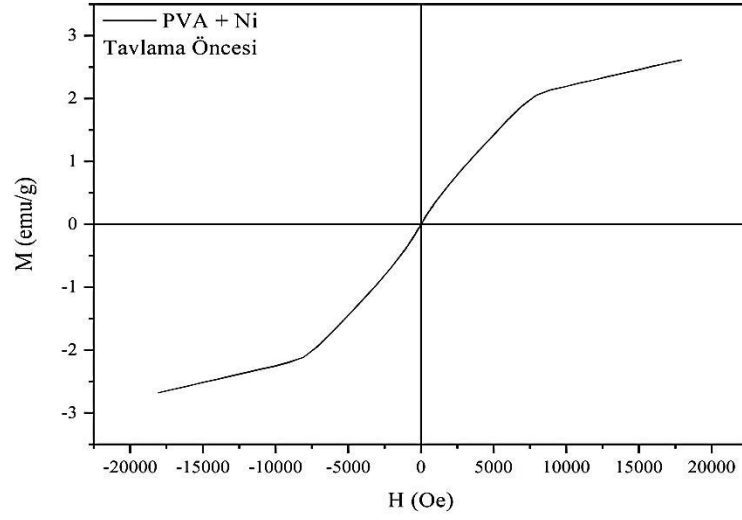
Isıl işlem öncesi üretilen tüm örneklerin uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri Şekil 52, Şekil 53, Şekil 54 ve Şekil 55'de verilmektedir. Bu ölçümler -18000 Oe ile 18000 Oe dış manyetik alan altında gerçekleştirilmiştir. Beklendiği gibi PVA malzemesi paramanyetik bir davranış göstermiştir. Artı yönde arttırılan manyetik alan ile birlikte ve/veya eksi yönde arttırılan manyetik alan ile birlikte lineer olarak mıknatıslanmanın arttığı gözlemlenmektedir. Bu davranış klasik bir paramanyetik bir davranışın göstergesidir. Mıknatıslanmanın 18000 Oe'deki büyüklüğü, 0.014 emu/g bulunmuştur. Bu değer oldukça küçük ve ayrıca diğer ölçümlerden bu eğri çıkartılarak Ni, Fe Co nanoparacıkların net mıknatıslanma değeri belirlenmiştir. Şekil 52'de içinde verilen diğer grafikte ise aynı malzemenin -500 Oe ile 500 Oe arasında ölçümü verilmektedir. Buna göre malzeme neredeyse sıfır mıknatıslanmayı sıfır zorlayıcı alan büyüklüğünden geçmektedir. Bu, malzemenin elementsel içerik anlamında mıknatıslanma gösterecek diğer malzemeleri barındırmağının açık bir göstergesidir.



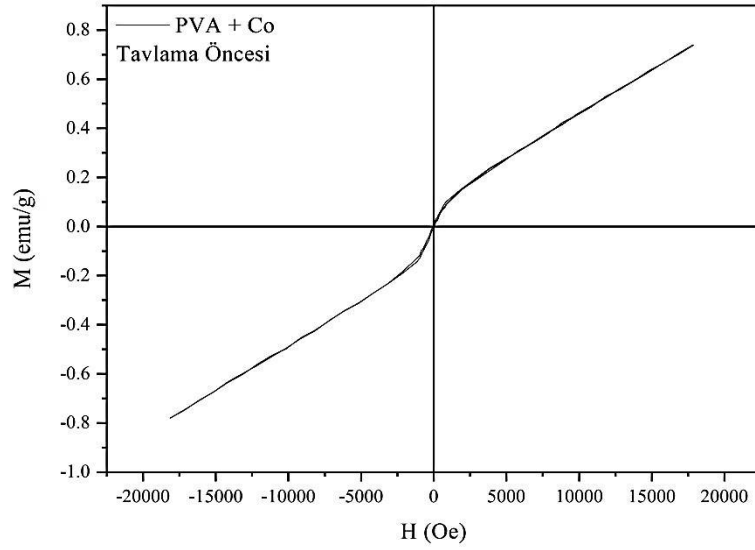
Şekil 52. PVA malzemesinin uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.



Şekil 53. Tavlama öncesi PVA malzemesine katılan FeCl_2 nanofibere uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.



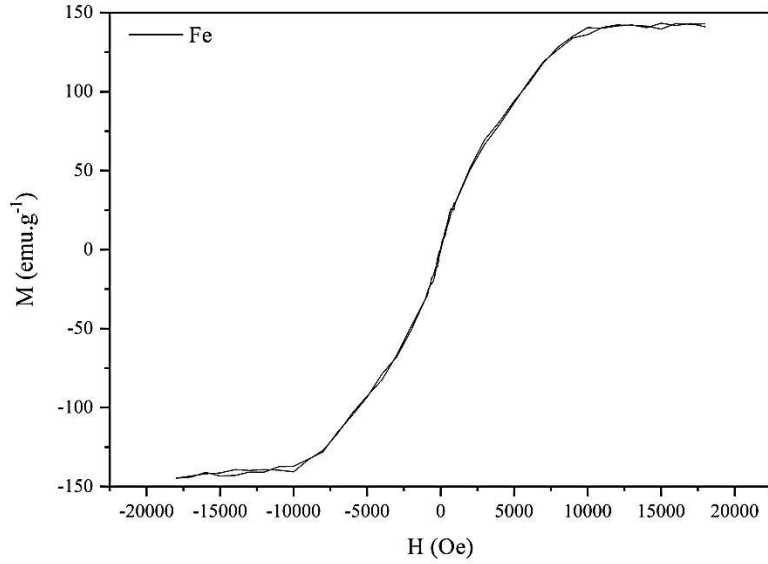
Şekil 54. Tavlama öncesi PVA malzemesine katkılanan NiCl_2 nanofibere uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.



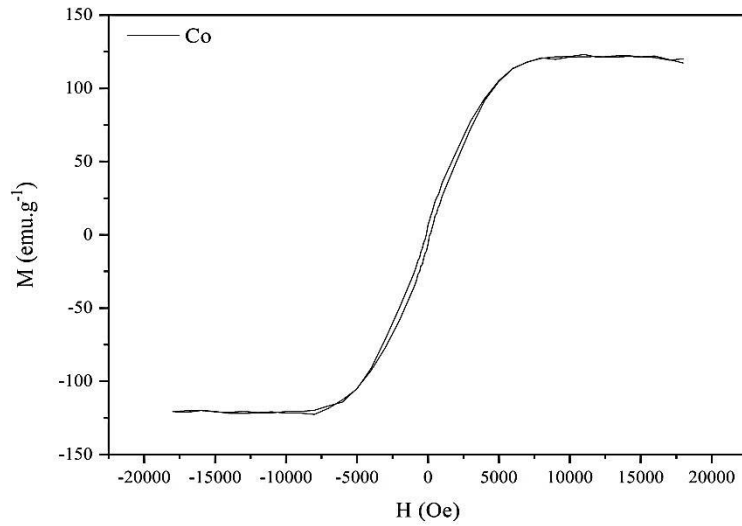
Şekil 55. Tavlama öncesi PVA malzemesine katkılanan CoCl_2 nanofibere uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi

PVA malzemesi ve klorür (Cl_2) elementi, elde edilen nanoliflerden ısıt işlemler yardımıyla uçurulduktan sonra yeni elde edilen örnekler dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu gerçekleştirilen ölçüm sonuçları Fe, Co ve Ni elementi için sırasıyla Şekil 56, Şekil 57 ve Şekil 58'de verilmiştir.

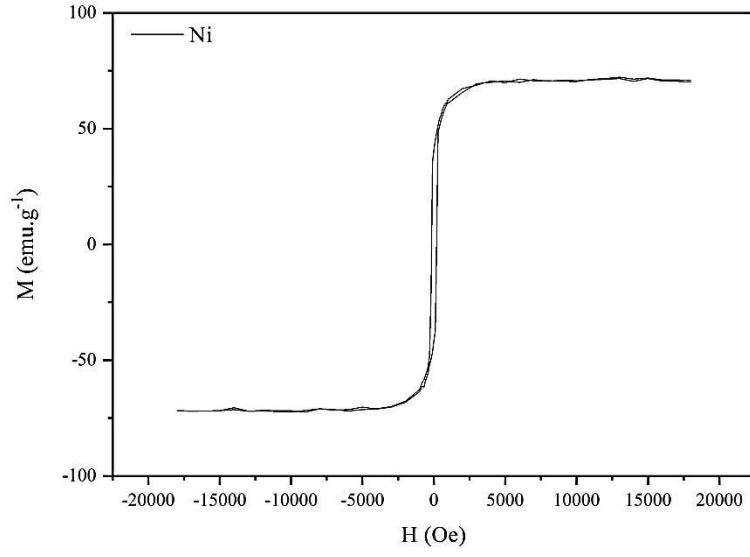
Bu ölçümlere göre elde edilen doyum mıknatıslanması büyüklükleri Fe, Co ve Ni için sırasıyla emu/g, 117 emu/g ve 65 emu/g bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki hacimsel örneklerle benzerdir. Bu nedenle bu malzemeler saf haldeki elementlerle uyumludur.



Şekil 56. Tavlama sonrası PVA malzemesine katkılanan Fe örneğine uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.



Şekil 57. Tavlama sonrası PVA malzemesine katkılanan Co örneğine uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.



Şekil 58. Tavlama sonrası PVA malzemesine katkılanan Ni örneğine uygulanan dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi.

VSM ölçümlerinde tavlama öncesi yapılan tüm ölçümlerde PVA malzemesinin paramanyetik manyetik alana bağlı mıknatıslanma eğrisi bu eğrilerden çıkarılmıştır. Böylece elde edilen saf malzemeye katkılanan manyetik iyonların mıknatıslanma eğrileri elde edilmiştir.

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

PVA, PVA-Fe, PVA-Ni ve PVA-Co manyetik nanofiberler farklı katkılama oranlarında İstanbul Teknik Üniversitesinde Kimya Metalurji Laboratuvarında elektrospinning tekniği kullanılarak oda sıcaklığında üretilmiştir. Üretilen katkılı PVA-Fe, PVA-Ni ve PVA-Co manyetik nanofiberlerin içindeki manyetik fazın istenilen kararlı yapılarda bulunmasını ve nanofiberler hazırlanırken üzerinde oluşabilecek olan stresi atmasını sağlamak için ısıtılma işlemine maruz bırakılmıştır. 500°C’de kalsinasyon işlemine maruz bırakılan nanofiberler daha sonra 450°C’de Co, Fe ve Ni elementlerinin indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen PVA, PVA-Fe, PVA-Ni ve PVA-Co manyetik nanofiberlerin, istenilen formda oluşup oluşmadığının kontrol edilmesi için bu çalışma, polimer katı çözeltilerinin SEM cihazı kullanılarak İstanbul Teknik Üniversitesinde TEMAG (Tekstil Makina ve Malzemeleri Araştırma Geliştirme) Lab. Merkezi’nde taramalı elektron mikroskopu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen SEM analizlerinden, manyetik nanofiberlerin ortalama parçaçık büyüklüklerinin, PVA, PVA-Fe, PVA-Ni ve PVA-Co manyetik nanofiberler için literatür ile uyumlu ve katı çözeltinin homojen ve türdeş bir dağılıma sahip olduğu bulunmuştur.

Manyetik nanofiberlerin X-ışını kırınım desenleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesinde bulunan X-ışını kırınım metresi kullanılarak alınmıştır. Büyütülen örneklerin kırınım desenleri 20°C ile 60°C arasında oda sıcaklığında 20 dakikalık ölçümler şeklinde alınmıştır. Analizler için FullProf bilgisayar programı kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında manyetik nanofiberler üretildikten sonra ısıtılma işlemi öncesi ve ısıtılma işlem sonrasında yapısal ve manyetik özelliklerini belirlemek amacıyla farklı ölçümler yapılmıştır. X-ışını kırınım deneylerinde ortaya çıkan oda sıcaklığında ısıtılma işlemi öncesi manyetik nanofiberler tamamen amorf yapıda iken, ısıtılma işlemi sonrası PVA ortamdan uzaklaştırılarak Fe-Co-Ni elementlerinin ayrı ayrı saf durumları elde edilmiştir.

Manyetik nanofiberlerin FTIR analizleri, İstanbul Teknik Üniversitesinde bulunan Fizik Bölümü Araştırma Laboratuvarında FTIR cihazı ile incelenmiştir.

Isıl işlem öncesi katkılanmamış PVA katı çözeltisinin sahip olduğu karakteristik dalga boyu pik değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan Fe-Ni-Co katkılarları ile katı çözeltinin karakteristik dalga boyu değerlerinin çok fazla kaymadığı ve istenilen aralıkta bulunduğu tespit edilmiştir.

Manyetik nanofiberler oda sıcaklığında yumuşak ferromanyetik özellikler gösteren bir malzemelerdir. Gösterdiği etki sayesinde, yumuşak ferromanyetik malzemenin sahip olması gereken, oda sıcaklığında düşük zorlayıcı alan değeri ve yüksek doyum mıknatıslanması değerleri gözlemlenebilmektedir. Bu etkiyi oda sıcaklığı yakınlarında gözlemleyebilmek için manyetik nanofiberler üretilirken PVA saf katı çözelti sistemine Fe, Ni ve Co katkılarları yapılarak nanofiberlerin farklı özelliklerde olmaları sağlanmıştır.

Manyetik nanofiberlerin dış manyetik alana bağlı mıknatıslanma ölçümleri Ankara Üniversitesinde bulunan titreşimli örnek manyetometresi ile ölçülmüştür. Katkılama yapılmamış PVA yapılan manyetik ölçümlerde zorlayıcı alan değeri -1.8-1.8 T'lık dış manyetik alan değişiminde yaklaşık 0 Oe iken, katkılama yapılmış PVA-Fe, PVA-Ni ve PVA-Co için bu değerlerin 13 Oe, 16 Oe ve 43 Oe olduğu bulunmuştur. Isıl işlem uygulanarak PVA uçurulduktan sonra elde edilen manyetik nanofiberlerde ise, bu değerlerin Fe, Ni ve Co için 7 Oe, 165 Oe ve 174 Oe olduğu bulunmuştur. Katkılama manyetik nanofiberlerde zorlayıcı alan değerinin artmasını sağlarken doyum mıknatıslanması değerlerinin özellikle PVA-Ni katkılı manyetik nanofiberde artmasına neden olmuştur. Uygulanan ısıtma işlemi sonrasında PVA uçurularak elde edilen saf Fe-Ni-Co için ise beklenen doyum mıknatıslanması değerlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir.

Buna göre, başlangıçta yapılan öngörüler doğrultusunda tamamlanan tez çalışmasından elde edilen değerlerin literatürde farklı yöntemler kullanılarak elde edilenler ile uyumlu olduğu ve göreceli olarak kolay, daha ucuz olan elektrospinning yönteminin faydaları sayesinde üretilen manyetik nanofiberlerin farklı teknolojik uygulamalara rahatlıkla adapte edilerek kullanılabileceği gösterilmiştir.

5. ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında, elektrospinning yöntemi kullanılarak, yumuşak ferromanyetik özelliğe sahip Fe, Ni ve Co elementleri içeren yüksek yüzey alanı/hacim özelliğine sahip nanofiberler üretilip bunların yapısal ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan nanofiberlerin yumuşak manyetik malzeme özelliklerinin kayda değer şekilde yüksek olduğu görülmüştür. Bu çalışmada, elektrospinning yöntemi kullanılarak Fe, Ni ve Co katkılı şekilde, polimer çözelti içerisinde nanofiberler elde edilmiştir. Bu çalışmayı daha da geliştirmek amacı ile üretim koşullarında yapılacak olan değişiklikler ile elde edilecek sonuçların farklılıklar yaratabileceği düşünülmektedir.

Bu amaç doğrultusunda bir dizi üretim parametresini ayarlayarak, nanofiberlerin çapı kontrol edilebilir bir şekilde değiştirilebilir, polimer içerisine konulan manyetik parçacıkların oranları değiştirilebilir ya da birbiri ile uyumlu olacak şekilde ikili ya da üçlü formda (Ni-Co)-(Co-Fe)-(Fe-Ni)/(Ni-Co-Fe) elementleri ile karıştırılarak nanofiberlerin yapısal ve manyetik özellikleri daha fazla kontrol edilebilir ve ince ayar yapılabilir şekilde düzenlenebilir. Ayrıca manyetik parçacıkların, farklı nanoboyutlarda sentezlenecek olan formların, bu polimer ile katkılanarak elde edilecek olan yeni yapıların araştırılmasının da faydalı olacağı düşünülmektedir. Böylece bu yeni manyetik nanofiberler, yüksek yoğunluklu manyetik kayıt, manyetik sensör teknolojileri ve spintronik cihazların üretiminde potansiyel olarak kullanılabilecek durumda elde edilebilir.

Diğer nanofiberlere kıyasla, metalik nanofiberler sadece yüksek yüzey alanı/hacim oranı göstermez, aynı zamanda gelişmiş termal stabilite ve yüksek elektriksel iletkenlik gibi benzersiz özellikler gösterirler. Bu nedenle, metalik nanofiberler nanoelektronik, nano-sensörler ve nanofiltrasyon için ilgi çekici olabilir.

KAYNAKLAR

- Allwood, D.A., Xiong, G., Cooke, M.D., Faulkner, C.C. and Atkinson, D., 2002.** Submicrometer Ferromagnetic Not Gate and Shift Register. 296, 65-76, DOI: 10.1126/science.1070595.
- Al-Hazeem, N.Z.A., 2018.** Nanofibers and Electrospinning Method. DOI: 10.5772/intechopen.72060.
- Andrady, A.L., 2008.** Science and Technology of Polymer Nanofibers. Wiley Pres, New Jersey, 403 p.
- Barakat, N.A.M., Kim, B., Yi, C., Chu, K.H. and Kim, H.Y., 2009.** Production of Smooth and Pure Nickel Metal Nanofibers by the Electrospinning Technique: Nanofibers Possess Splendid Magnetic Properties. 113, 19452–19457.
- Carta, D., Casula, M.F., Corrias, A., Falqui, A., Loche, D. and Mountjoy, G., 2009.** A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M=Mn, Co, Ni). The Journal of Physical Chemistry, 113, 20, 8606-8615.
- Chou, S.W., Zhu, C.L., Neeleshwar, S., Chen, C.L. and Chen, C.C., 2009.** Controlled Growth and Magnetic Property of FePt Nanostructure: Cuboctahedron, Octapod, Truncated Cube. 21, 4955–4961.
- Dennis, C.L., Borges, R.P., Buda, L.D., Ebels, U., Gregg, J.F., Prejbeanu, I.L. and Thornton, M.J., 2002.** The defining length scales of mesomagnetism: A review. Journal Physics Condensed Matter, 14(49), 1175-1262. DOI: 10.1088/0953-8984/14/49/201
- Dunn, J.H., 2006.** Magnetoelastic Characterization and Domain Analysis of Magnetic Thin Films and Multilayer. Master Thesis. Presented to the Graduate Council of Texas State University-San Marcos in Partial Fulfillment of the Requirements, 183p., 4-26.
- Erdin, N., 1986.** Tarama Elektron Mikroskobunun Temelleri ve Numune Hazırlama. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, Türkiye, 102-124.
- Formhals, A., 1934.** Process and apparatus for preparing artificial threads. United States Patent Office, Patent No. 1975504 .
- Frenkel, J. and Dorfman, J., 1930.** Spontaneous and induced magnetisation in ferromagnetic bodies, Nature. 126, 3173, 274–275
- Gemci, R., Yener, F. ve Solak, H., 2011.** Uygulanan Voltaj Değeri ile Nanolif Çapı Arasındaki İlişki. KSU Mühendislik Dergisi, 14(1), 31-34.

- Griffiths, D.J., 2005.** Elektromagnetik Teori. Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti, Ankara 2. Baskı, ISBN:9758640828, 596s., Ünal. B. (Ç. Ed.), 25-140.
- Gümüş, T., 2009.** Design and Manufacture of Polymeric Nanofibers Membranes Via Electropinning Method. Master Thesis. Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, 122 s., 12-35.
- Hager, B. and Berry, G., 1982.** Moderately concentrated solutions of polystyrene. Viscosity as a function of concentration, temperature, and molecular weight. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition. 20(5), 911-928.
- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S., 2003.** A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Composites Science and Technology, 63 pp. 2223-2253, ISSN 0266-3538.
- Haghi, A.K. and Akbari, M., 2007.** Electrospun Nanofibers: A Fiber Digest for Beginners. 123p., 29-38.
- Karaağaç, Ö., 2007.** CoCu Alaşım Filmlerin Elektrodpozisyonu, Yapısal ve Manyetik Özellikleri Üzerine Depozisyon Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. 63, 17-19.
- Kim, H.Y., Barakat, A.M., Chu, K.H. and Kim, B., 2009.** Influence of Cobalt Nanoparticles' Incorporation on the Magnetic Properties of the Nickel Nanofibers: Cobalt-Doped Nickel Nanofibers Prepared by Electrospinning. The Journal of Physical Chemistry, 113, 19452-19457. DOI: 10.1021/jp905667s.
- Kittel, C., 1996.** Katılal Fiziğine Giriş. Palme Yayınevi, İstanbul, 6. Baskı, ISBN: 9786053552253, 680 s., Karaoğlu B. (Ç. Ed.), 28-46.
- Li, Z. and Wang, C., 2013.** Effects of Working Parameters on Electrospinning. One-Dimensional Nanostructures. Springer, Berlin Heidelberg, 15-28.
- Magana, F.E., Flores, D.C. and Flores, V.C., 2009.** Electronic and Structural Characterization of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanofibers. DOI: 10.1017/S1431927609094768.
- Ohring, M., 1995.** Magnetic properties of materials in Engineering Materials Science. Stevens Institute of Technology Department of Materials Science and Engineering Hoboken, New Jersey, USA, Academic Press, 711-746.
- Peddis, D., Mansilla M.V., Cannas, C., Musinu, A., Piccaluga, G., Lucari F. and Fiorani D., 2008.** Spin-Canting and Magnetic Anisotropy in Ultrasmall CoFe₂O₄ Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry, 112, 29, 8507-8513.
- Ramakrishna, S., Cheng L.T. and Fujihara, K., 2005.** An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing Company, Singapore, ISBN: 978-981-256-415-3, 396p., 244-256.

- Reneker, D.H. and Doshi, J., 1999.** Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*, 35 (1995), pp. 151-160, ISSN 0304-3886.
- Rotello, V.M., 2004.** Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, DOI: 10.1007/978-1-4419-9042-6.
- Serway, R.A. and Beichner, R.J., 2009.** Fen ve Mühendislik İçin Fizik 2, (Elektrik ve Manyetizma-Işık ve Optik). North Carolina State Üniversitesi, Palme Yayıncılık, Çolakoğlu. K. (Ç Ed.), Ankara, 1243s, 570-590.
- Shin, Y.M., Hohman, M.M., Brenner, M.P. and Rutledge, G.C., 2001.** Experimental Characterization of Electrospinning: The Electrically Forced Jet and Instabilities. *Polymer*, 42, 955-967.
- Sugimoto, T. and Itoh, H., 2003.** Systematic Control of Size, Shape, Structure, and Magnetic Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 283-295. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00511-3
- Sill, T.J. and Von Recum, H.A., 2008.** Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29, 1989-2006.
- Steffe, J.F., 1996.** Rheological Methods in Food Process Engineering. 2nd Edition, Freeman Press, East Lansing. 418p., 242-253.
- Şenol, F., Tayyar, E., Doğan, G. ve Yaman N., 2005.** Nanolifler ve Uygulama Alanları. *Tekstil Maraton*, 53, 20-25.
- Taylor, G.I., 1964.** Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, London. 280, 383-397.
- Teja, A.S. and Koh, P.Y., 2009.** Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 55, 22-25.
- URL-1, 2019.** <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=5060> (23 Nisan 2019)
- URL-2, 2019.** <https://courses.lumenlearning.com/physics/chapter/22-2-ferromagnets-and-electromagnets/> (10 Mart 2019)
- URL-3, 2019.** <https://www.electronics-tutorials.ws/electromagnetism/magnetic-hysteresis.html> (1 Ocak 2019)
- URL-4,2019.** <https://merlab.metu.edu.tr/tr/system/files/Belgeler/TanitimBrosurleri/XRDL.pdf> (10 Mart 2019)

- Wu, H., Zhang R., Liu, X., Lin, D. and Pan, W., 2007.** Electrospinning of Fe, Co, and Ni Nanofibers: Synthesis, Assembly, and Magnetic Properties. 19, 3506-3511.
- Wu, L., Mendoza, A., Li, Q. and Sun S., 2016.** Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications. 116, 10473-10512.
- Zong, X.H., 2002.** Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. Polymer, 43, 4403-4412.
- Ziğal, N., 2012.** Nanolif Kaplı Kuvars Kristal Mikroterazi Yüzeyler İle Kütle Hassas Biyosensörlerin Performansının Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 57s., 19-35.



ÖZGEÇMİŞ

Murat LUKUMCİ, 24/11/1978 tarihinde Trabzon’da doğdu. İlk ve Orta öğretimini 1985-1993 yılları arasında Artvin/Kemalpaşa ilçesi, Kemalpaşa İlköğretim Okulu’nda tamamladı. Lise eğitimini 1993-1996 yılları arasında Artvin/Hopa ilçesi, Hopa Çok Programlı Lisesi’nde tamamladı. 25/09/1999 tarihinde başladığı lisans eğitimine 20/06/2004 tarihinde Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makina Mühendisliği Bölüm’nde 69 ortalama ile tamamladı. 2017 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir. EÜAŞ Muratlı Barajı ve HES’te Yönetici Mühendis olarak 2019 yılı itibariyle görev yapmaktadır. Orta seviye İngilizce bilen Murat LUKUMCİ, bekardır.