

**ALKALİ NİYOBAT PİEZOSERAMİK TOZLARIN
YÜZEY VE KOLLOİD KİMYASININ İNCELENMESİ**

Özcan ÖZMEN

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Eylül – 2011

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özcan Özmen'in "Alkali Niyobat Piezoseramik Tozların Yüzey ve Kolloid Kimyasının İncelenmesi" başlıklı ileri Teknolojiler Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi, 28.07.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. ENDER SUVACI
Üye	: Prof. Dr. A. SAVAŞ KOPARAL
Üye	: Prof. Dr. SERVET TURAN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nu
tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALKALİ NİYOBAT PİEZOSERAMİK TOZLARININ YÜZEY VE KOLLOİD KİMYASININ İNCELENMESİ

Özcan ÖZMEN

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı – Nanoteknoloji Programı

Danışman: Prof. Dr. Ender SUVACI

2011, 102 sayfa

Bu çalışmada kurşunsuz, çevreye dost alkali niyobat piezoseramik sistem grubundan potasyum niyobat (KNbO_3 - KN), sodyum niyobat (NaNbO_3 – NN) ve bu iki bileşenin $x = 0,5$ oranındaki morfortropik faz sınırına (MPB) sahip katı çözümleri potasyum sodyum niyobat ($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ - KNN) tozlarının sulu ortamdaki kararlılıkları yaşlandırma süresi, ortamın pH'ı, kompozisyonel farklılık ve tane boyutu parametreleriyle incelenmiştir. Her üç sistemde de zamana bağlı pH değişimleri, sistemin H^+ ya da OH^- iyonlarının reaksiyona bağlı olarak harcandığı ya da üretildiği yargısına varılmıştır. Genel profilde, ICP sonuçlarına göre ABO_3 perovskit yapısına sahip tozlarda belirlenmiş pH ve süre parametrelerinde A pozisyonundaki katyonlardan iyonik potansiyeli düşük olan potasyum, sodyumdan daha fazla çözünmeye uğramıştır. İyonik potansiyeli en yüksek olan B pozisyonundaki, niyobyum için ise diğer katyonlara oranla daha az çözünme görülmüştür. Elde edilen bilgiler ile, KNN sistemi için çözünme mekanizmaları tartışılmıştır. Doğrusal regresyon yöntemi ve partikül yüzey alanı üzerinden normalizasyon metodları ile sistemin difüzyon kontrollü eş olmayan çözünmeye uğradığını sonucuna varılmıştır. Ayrıca, partikül yüzeyindeki reaktif tabaka kalınlığının deneysel verilerle hesaplanmış ve bu değerlerin geçirimli elektron mikroskobu görüntüsündeki yüzey amorf tabaka kalınlığı ile karşılaştırılmıştır. Yapılan değerlendirmede hesaplanan ve gözlenen reaktif tabaka kalınlıkları birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Potasyum Sodyum Niyobat, Çözünürlük, Kinetik

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY OF ALKALINE NIOBATE PIEZOCERAMICS

Ozcan OZMEN

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Advanced Technologies Program – Nanotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Ender SUVACI

2011, 102 pages

In this study, stability of members of lead-free and environmental friendly alkaline niobate piezoceramic powders, potassium niobate (KNbO_3 - KN), sodium niobate (NaNbO_3), and their solid solution in morphotropic phase boundary (MPB) where $x=0,5$ potassium sodium niobate ($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ – KNN) in aqueous solutions were investigated in case of aging time, medium pH, compositional difference, and particle size parameters. In both three systems, pH drifts as a function of time has proved that the active system consumed and/or produced H^+ and OH^- ions. General profile in ICP results in fixed pH and time parameters showed that in A site cations, the low ionic potential potassium cations dissolved more than sodium ions. Whereas, the B site cation, higher ionic potential among them, niobium dissolved less. By the experienced results, dissolution mechanisms for KNN system has been discussed. It is observed that the system goes diffusion controlled incongruent dissolution by interpreting the linear regression method with applying kinetic models and normalized data in terms of surface area of the particle. In addition, reactive surface layer on the particle was calculated based on experimental data and this value was compared with the transmission electron microscope (TEM) image of aged sample. Studies showed that the reactive surface layer thickness values by the experimented data and the observed image data were in reasonable tolerance.

Keywords: Potassium Sodium Niobate, Dissolution, Kinetic

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında son ana kadar bilgi birikimi, tecrübesini ve değerli zamanını paylaşan danışmanım, hocam Prof. Dr. Ender Suvacı'ya,

Değerli önerileri ve destekleri için Prof. Dr. Servet Turan ve Prof. Dr. Savaş Koparal'a,

ICP ölçümlerinde anlayışını her zaman üst seviyede tutarak yardımlarını esirgemeyen Emel Çelikel'e teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımındaki önerileri, yardımları ve unutamayacağım kahve molası sohbetleri için ofis arkadaşlarım Güneş Alp Yakaboğlu, Dr. Murat Avcı, Kahraman Keskinbora, Dr. İ. Özgür Özer, Araş. Gör. Yasemin Çelik, Çiğdem Özsoy Keskinbora, Gürkan Yılmazoğlu, Sema Akdemir, Dr. Betül Yıldız, Gökçe Özarslan, Gülşen Güngör ve Dr. Neslihan Tamsü'ye teşekkür ederim.

Eskişehir'de bulunduğum 8 yıl boyunca bana katlanan, manevi desteklerini şimdiden özlediğim, hazırlık sınıfından arkadaşım Betül Buluç'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak, bu tezi hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen anneme, babama ve bu yoğun süreç içerisinde kendilerine yeterince vakit ayıramadığım canım kardeşlerim Nadide ve Ercan'a adıyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. PİEZOELEKTRİK ETKİ – KURŞUNSUZ DOĞAYA DOST PİEZOSERAMİK AİLESİ	3
2.1. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) ve Bileşenleri.....	9
2.1.1. Sodyum Niyobat (NN).....	10
2.1.2. Potasyum Niyobat (KN).....	17
2.1.3. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN).....	12
3. SERAMİKLERDE DAĞITICI ESASLI ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ	17
3.1. Şerit Döküm Yöntemi.....	18
4. SERAMİKLERDE KOLLOİDAL KARARLILIK	22
4.1. Partiküller Arası Etkileşim Kuvvetleri.....	22
5. OKSİT SİSTEMLERDE ÇÖZÜNME SORUNU	27
5.1. Çözünme Olaylarında Kinetik Yaklaşımlar	32
5.2. Sistem Değişkenleri.....	37
6. SULU SİSTEMLER İÇİN KARARLILIK VE KAPLAMA ÇALIŞMALARI	40

6.1. Organik Kaplamalar.....	41
6.2. İnorganik Kaplamalar.....	45
7. AMAÇ	48
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	49
8.1. Potasyum Sodyum Niyobat Piezoseramik Tozların Sentezi.....	49
8.2. Alkali Niyobat Tozlarının Karakterizasyonu.....	51
8.3. Çözünme Deneyi için Alkali Niyobat Tozları ve Deiyonize Sudan Oluşan Süspansiyonların Hazırlanması ve Deney Tasarımı.....	52
8.4. Çözünme Deneyi Sonu Yaşlandırılmış Toz Eldesi ve Karakterizasyonu.....	55
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	56
9.1. Tozların Kimyasal ve Fiziksel Karakterizasyonu.....	56
9.2. Tek Bileşenli Potasyum Niyobat (KN) ve Sodyum Niyobat (NN) Sistemlerinin Karakterizasyonu ve Karşılaştırılması.....	58
9.2.1. Potasyum Niyobat Tozunun Su İle Hazırlanan Süspansiyonlarının Karakterizasyonu.....	58
9.2.2. Sodyum Niyobat Tozunun Su ile Hazırlanan Süspansiyonlarının Karakterizasyonu.....	63
9.3. KN ve NN Sistemlerinin Çözünme Davranışlarının Karşılaştırılması, Yapının Etkisi.....	67

9.4. İki Bileşenli Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Sisteminin Karakterizasyonu Ve Uygulanan Farklı Parametrelerinin Karşılaştırılması.....	70
9.4.1. KNN Tozlarında Yaşlandırma Süresinin Etkisi.....	72
9.4.2. KNN Tozlarında Tane Boyutunun Etkisi.....	78
9.5. KNN Çözünme Davranışı için Kinetik Modelleme.....	82
9.6. Yaşlandırılmış KNN Partikülünün Çekirdek-Kabuk Yapısının Tayini....	90
10. GENEL DEĞERLENDİRME	95
11. KONUNUN DEVAMI OLACAK NİTELİKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR.....	98

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	İleri teknoloji seramiklerin Amerika Birleşik Devletleri'nde 2000-2011 yılları arasındaki gelişimi.....	2
2.1.	Elektriksel polarizasyon mekanizmaları.....	4
2.2.	Domain yapısının şematik gösterimi.....	4
2.3.	Ferroelektrik döngü ve kristalit yapılarının elektrik alan altında değişimi.....	5
2.4.	Piezoelektrik özellik ve simetri altgrupları arasındaki hiyerarşik ilişki.....	8
2.5.	Piezoelektrik etki; a) Direkt b) Ters etk i) Kasılma ii) Genişleme	9
2.6.	Elektrik alan etkisinden kutuplaşma eğrisi ve antiferroelektrik yapıda şematik domain yapısı.....	11
2.7.	KNbO_3 tek kristalin sıcaklığa bağlı dielektrik katsayı değişimi.....	12
2.8.	$\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ faz diyagramı.....	13
2.9.	Sıcak preslenmiş sodyum niyobatın molce farklı KNbO_3 katkılama miktarlarına göre piezo özelliklere etkisi; a) Düzlemsel çiftleşme katsayısı, geçirgenlik ve ham yoğunluk değişimi b) Kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri.....	14
2.10.	KNN ve LNKN06 sistemlerine sıcaklığa bağlı piezoelektrik özellikleri...	15
3.1.	Şerit döküm prosesi ve mikroyapısal değişimler.....	18
3.2.	Çok katmanlı seramik kapasitör.....	19
4.1.	Kolloidal ortamda küresel kabul edilen partiküller ve simgeleri.....	23

4.2.	Kolloidal ortamda partikül yüzeyindeki şarj yoğunluğu.....	24
4.3.	Stern tabakası, zeta potansiyeli ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi	25
4.4.	Kolloidlerde seramik partiküller arası a) Elektrostatik b) Sterik c) Elektrosterik stabilizasyonun şematik gösterimi.....	26
5.1.	Silikat ve oksitler için gibbs serbest enerjisinin (ΔG_{hyd}) a) İyonik alan kuvveti (Z/r^2) b) İyonik potansiyel (Z/r) ile ilişkisi.....	29
5.2.	Cam tozu dayanıklılık testlerinde alan kuvvetinin (Z/r^2) etkisi.....	29
5.3.	Çözünme mekanizmalarının şematik gösterimi. a) Tamamen çözünen arayüze sahip eş çözünme b) Reaktif alanda çözünmeden katı bırakan, eş olmayan çözünme c) Katı ve solvent arasında kimyasal reaksiyon oluşumu – korozyon – d) Sodyum aluminasilikat camında liç oluşumu.....	32
5.4.	a) Küçülen küre modeli b) Küçülen çekirdek modeli.....	33
5.5.	Farklı mekanizmalar için çözünme kinetiği eğrileri. a) Sıvı ortam için dengeye gelmiş katı çözünmesi b) Hızlı çökeltinin görüldüğü lineer kinetik c) Difüzyon kontrollü kinetiğin görüldüğü parabolik eğri d) İkincil çökelti kinetiğinin yavaş olduğu lineer kinetik.....	37
5.6.	Sıcaklığa göre reaksiyon hızının değişimi.....	39
6.1.	BaTiO ₃ sulu süspansiyonunun gaz-sıvı ara yüzeyinden alınan BaCO ₃ tabakasının SEM görüntüsü.....	41

- 6.2. a) Katkısız Yaşlandırılmış B) Katı oranının % 0,5 oranında
oksalik asit ilave edilmiş sulu süspansiyonlarından 24 saat
sonra alınan (Mn,Zn,Fe)Fe₂O₄ -MZF- partiküllerinin
yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri.....42
- 6.3. MZF partiküllerin pasivasyonu süresince;
a) Kaplanmamış partikül b) Oksalik asit ile kaplanmış partikül
c) Oksalik asit üzerine PEI kaplanmış tozun şematik gösterimi.....43
- 6.4. Ağırlıkça % 1 MZF sulu süspansiyonuna ait katkısız, oksalik asit
ve oksalik asit üzerine PEI kaplanmış deneylere ait zeta potansiyeli
değerleri.....43
- 6.5. Baryum titanat sisteminin pH 8’de iki farklı kaplama metodunda ve
farklı kimyasallarda 24 saat yaşlandırılması sonucu, salınan katyon
miktarlarının karşılaştırılması.....45
- 6.6. a) 0,5 mM b) 1 mM c) 2 mM yitriyum nitrat konsantrasyonlarında
kaplanmış baryum titanat tozlarına ait TEM görüntüleri.....46
- 6.7. 12 saat yaşlandırılmış a) Baryum titanat b) Yitriyum kaplı baryum
titanat tozlarının pH’a bağlı Ba²⁺ ve Y³⁺ çözünme değerleri.....47
- 8.1. KNN sentezinde kalsinasyon aşaması fırın rejimi.....49
- 8.2. “Mixed Oxide” yöntemi ile sentezlenen K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃’ün akım şeması..51
- 8.3. Çözünme deneyleri için planlanmış değişkenler, veriler ve amaçlar.....52
- 8.4. KN – NN ve KNN uzun dönem çözünme deneyleri için numune
hazırlama basamakları.....53

8.5.	KNN kısa dönem çözünme deneyleri için numune hazırlama basamakları.....	54
9.1.	a) Ticari KN b) Ticari NN c) mixed oxide yöntemi ile sentezlenen KNN tozlarına ait XRD paterni.....	57
9.2.	Ağırlıkça %0.5 ticari KN tozunun sulu süspansiyonlarında gözlenen zaman bağlı pH değişimi.....	59
9.3.	Potasyum niyobat sulu süspansiyonuna ait titrasyon eğrisi	60
9.4.	Potasyum niyobat sulu süspansiyonunun pH 4, 7, 10, başlangıç değerlerinde zamana bağlı katyon konsantrasyon grafikleri.....	62
9.5.	Potasyum niyobat sisteminde t zamanındaki partikül yapısı hakkında şematik gösterim.....	63
9.6.	Ağırlıkça % 0,5 ticari NN tozunun sulu süspansiyonlarında gözlenen zamana bağlı pH değişimi.....	64
9.7.	Sodyum niyobat sulu süspansiyonuna ait titrasyon eğrisi.....	65
9.8.	Sodyum niyobat sulu süspansiyonun pH 4,7,10 başlangıç değerlerinde zamana bağlı katyon konsantrasyon grafiği.....	66
9.9.	Sodyum niyobat sisteminde t zamanındaki partikül yapısı hakkında şematik gösterim.....	66
9.10.	ABO ₃ yapıları alkali niyobat sistemleri için t zamanındaki partikül yapısı hakkında şematik gösterim ve dış tabakayı etkileyen parametreler.....	68

9.11. Ağırlıkça % 0.5 iri taneli KNN tozunun sulu süspansiyonlarında gözlenen zamana bağlı pH değişimi.....	71
9.12. İri taneli KNN sulu süspansiyonuna ait titrasyon eğrisi.....	72
9.13. İri taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait uzun dönem a) Potasyum – K^+ b) Sodyum – Na^+ c) Niyobyum – Nb^{5+} katyon konsantrasyon grafikleri.....	73
9.14. İri taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait kısa dönem a) Potasyum– K^+ b) Sodyum – Na^+ c) Niyobyum – Nb^{5+} katyon konsantrasyon grafikleri.....	75
9.15. KNN tozuna ait farklı katı oranlarındaki sulu süspansiyonlarının asidik ortamda 100. saat sonundaki konsantrasyon karşılaştırması.....	78
9.16. İnce taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait uzun dönem a) Potasyum– K^+ b) Sodyum – Na^+ c) Niyobyum – Nb^{5+} katyon konsantrasyon grafikleri.....	80
9.17. İnce taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait kısa dönem a) potasyum – K^+ b) sodyum – Na^+ c) niyobyum – Nb^{5+} katyon konsantrasyon grafikleri.....	81
9.18. Yaşlandırılmış KNN tozuna için partikül yüzeyinden merkeze doğru a) 2. saat b) 24. saat c) 100. saate ait öngörülen tabaka kalınlıkları.....	93
9.19 Conv. KNN tozuna ait pH 4'te 100 saat yaşlandırılmış tozun TEM görüntüsü.....	94

TABLÖLAR DİZİNİ

2.1.	Basınçsız sinterlenmiş ve sıcak preslenmiş $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ seramiklerinin piezoelektrik karakteristiği.....	16
3.1.	Solvent esaslı şekillendirme yöntemleri.....	17
3.2.	Şerit dökümde kullanılan bazı solventler.....	20
4.1.	Van der Waals kuvvetini belirleyen parametereler.....	23
5.1.	Küçülen küre modeline uyan sistemler için matematiksel fonksiyonlar...	35
5.2.	Küçülen çekirdek modeline uyan sistemler için matematiksel fonksiyonlar.....	36
8.1.	Başlangıç malzemelerinin molar ağırlıkları ve KNN sistemi için stokiyometrik hesaplanmış miktarları.....	50
9.1.	Mixed oxide yöntemi ile sentezlenen KNN tozlarına ait XRF sonuçları...	58
9.2.	KN ve NN tozlarına ait yüzey alanı ve tane boyutu verileri.....	58
9.3.	Att. KNN ve Conv. KNN tozlarına ait yüzey alanı ve tane boyutu verileri.....	58
9.4.	Ağırlıkça % 0,5 ticari KN tozunun sulu süspansiyonlarında 100. saat sonunda pH değişimi.....	60
9.5.	Ağırlıkça % 0,5 ticari NN tozunun sulu süspansiyonlarında 100. saat sonunda pH değişimi.....	64
9.6.	KN ve NN oksitlerindeki katyonlara ait alan kuvvetleri.....	69
9.7.	KN ve NN sistemlerinde yaşlandırma sonrası stokiyometrik değişimler..	70

9.8.	İri taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları.....	77
9.9.	İri taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları.....	77
9.10.	İnce taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları.....	82
9.11.	İnce taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları.....	82
9.12.	KNN tozu için elementel ağırlıkça yüzde oranları ve 1 gram KNN’de bulunan katyon miktarları.....	84
9.13.	KNN tozu için deney koşulları için elementel başlangıç konsantrasyonları.....	84
9.14.	İri taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R^2 değerleri.....	87
9.15.	İri taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R^2 değerleri.....	87
9.16.	İnce taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R^2 değerleri.....	88

- 9.17. İri taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen
7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon
kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R^2 değerleri.....88
- 9.18. Conv. KNN ve Att. KNN tozları için birim yüzey alanı başına
salınan katyon miktarları ve karşılaştırmalar.....89

1. GİRİŞ

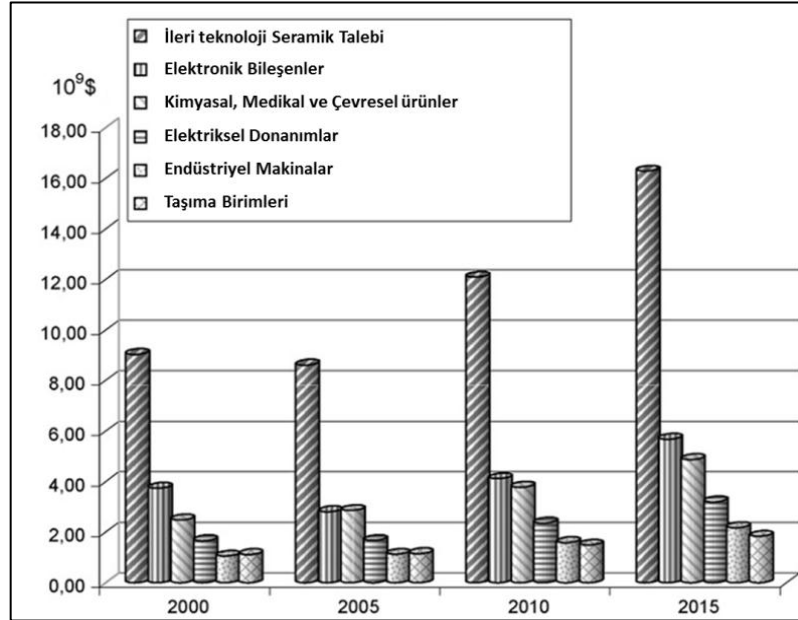
Bilimsel ve teknolojik gelişmelerin büyük atılım yaptığı son yıllarda, günlük hayatımızda daha küçük, daha fonksiyonel ve daha ucuz cihazları sıkça kullanmaktayız. Bu gelişmede en büyük pay ileri teknoloji seramiklere aittir. Yüksek performans, geniş çalışma aralığı, azalan maliyetler gibi konularda incelenen araştırmalar ileri teknoloji seramik malzemeleri 2 ana grupta incelenir [1].

- Fonksiyonel seramikler: Dielektrik malzemeler, piezoelektrik malzemeler, süper iletken ve iyonik iletkenler, optoelektronik camlar vs.
- Yapısal seramikler: Nitrür, karbür, oksit ve bu malzemelerde oluşan kompozit monolit parçalar, biyoseramikler vs.

Öngörülere göre, ileri teknoloji seramik malzemelerin kullanım alanlarına göre dağılımı kat edilen gelişmeler ile seramik esaslı malzemelerin kullanım alanı ve pazar payı giderek artmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri için öngörülen gelişim stratejisinde ileri teknoloji seramiklerde genel talebin 16 milyar dolara yaklaşacağı tahmin edilirken (Şekil 1.1), tüm Dünya için bu değer 40 milyar dolar civarındadır.

Yapısal seramikler yüksek mekanik ve termal mukavemetin gerekli olduğu refrakter, fren, kesici uç teknolojileri gibi alanların yanında biyoseramikler gibi çalıştığı biyolojik ortama uyum sağlayabilen malzeme grubudur. Fonksiyonel seramikler ise kullanılan sistemin elektronik ve atomik yapısından ötürü ortamdaki değişimlerle etkileşim içinde olabilen akıllı malzemeler grubudur. Piezoelektrik seramikler ortamdaki mekanik ve elektrik etki gibi değişimlere tepki veren fonksiyonel seramiklerdir. Şerit döküm gibi solvent bazlı şekillendirme yöntemleri ile ince katmanlar haline getirilen şeritlerin katmanlar halinde preslenip sonrasında elektrotlanmasıyla çeşitli sensör ve mikromotor alanlarında kullanılan piezoseramik malzemelerde en yüksek performans veren sistemler yüksek kurşun içeren kurşun zirkonat titanat, PZT, sistemleridir. Toksik açıdan zararlı bileşen olan kurşun metalinin, piezoseramikler ve diğer elektronik

devrelerde üretim ve kullanım aşamasındaki tehlikesi, Avrupa Birliği ve Amerika Birleşik Devletleri ve diğer gelişmiş birlikler tarafından riskli görülmüştür. Hazırlanan kurşun kullanımını kısıtlayıcı yasalar, PZT grubuna alternatif piezoseramik malzemeler için araştırma geliştirme faaliyetlerinin sürdürülmesi hızlanmıştır. Bu faaliyetler ile sodyum potasyum niyobat (KNN) sistemi kurşunsuz piezoseramik ailesinde yüksek sıcaklık ve çiftleşme katsayısı özellikleri ile alternatif bir malzeme olmuştur. Hâlihazırda yapılan çalışmalar, KNN ve diğer kurşunsuz piezoseramik malzemelerin yalnızca performans artırımı ve sentez/üretim koşullarının iyileştirilmesi üzerine çalışmalardır. Fakat doğaya dost malzeme üretim yaklaşımı sentez sonrasındaki şekillendirme yöntemlerinin de doğaya dost olmasını gerektirmektedir. Bu yaklaşımla şerit döküm sistemlerinde kullanılan etanol gibi organik solventlerin buharlaşma yoluyla doğaya salınmasının önüne geçilmesi dikkat çeken bir çalışma alanı olmasına rağmen bu hususta sulu şerit döküm yöntemlerinin geliştirilmesi yönünde çalışmalar çok sınırlıdır. Bu tezin içeriği doğaya dost kurşunsuz piezoseramik grubundan KNN sisteminin yine doğaya dost bir anlayışla sulu ortamda şekillendirilmesi potansiyeli üzerine, KNN tozlarının sulu ortamdaki stabilitesini inceleme üzerinedir.





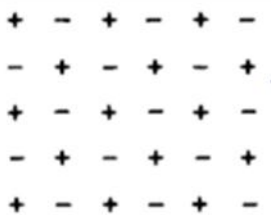
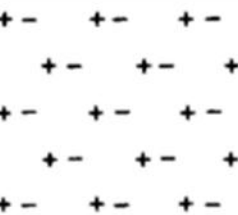

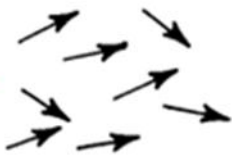


Şekil 1.1. İleri teknoloji seramiklerin ABD’de 2000-2015 yılları arasındaki gelişimi [1]

2. FONKSİYONEL SERAMİKLER – KURŞUNSUZ DOĞAYA DOST PİEZOSERAMİK GRUBU

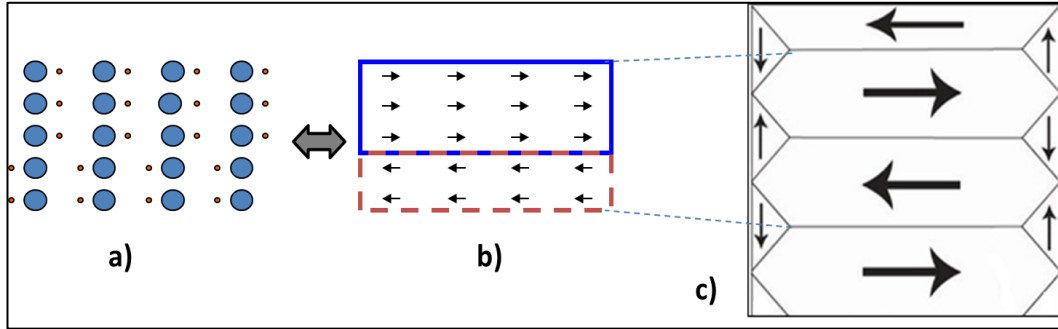
Fonksiyonel seramik grubunda olan malzemeler, akıllı malzemeler olarak da tanımlanır. Akıllı malzemeler dışardan etkileşimlerle dönüşüm/ değişim geçiren malzemelere denir. Pratik uygulamalar için açıklayıcı bir işleyiş ile anlatmak gerekirse, akıllı malzemeler dış ortamdaki değişimleri algılayan ve bu değişimleri doğrulayan ya da elimine eden geri bildirim sistemine sahip malzemelere akıllı malzemeler denir [2]. Piezoelektrik, ferroelektrik, piroelektrik, şekil hafızalı, elektriksel ve manyetik sınırlayıcı malzemeler akıllı malzemelerin alt gruplarıdır.

Ferroelektrik malzemeler dışardan uygulanan elektrik alanının yönüne göre kalıcı kutuplanan malzemelerdir. Yani dielektrik malzemelerde, atomlar elektrik alan etkisi ile pozitif ya da negatif şarjlanırlar. Elektrostatik etki ile birlikte katyonlar katot tarafına, anyonlar da anot tarafına çekilir. Bu olaya elektriksel polarizasyon adı verilir [3]. Temelde elektronik, iyonik ve dipol yönelimi ve boşluk şarjı olmak üzere dört adet elektriksel polarizasyon vardır (Şekil 2.1). Elektrik alanının frekansı ile ortantılı olarak farklı mekanizmalar baskın hale gelir. Elektronik ve iyonik polarizasyonun gerçekleştiği THz (Tera Hertz - 10^{12} titreşim/sn) ve üstü seviyelerde gerçekleşir.

Şekil 2.2’de görüleceği üzere çok kristalli malzemeler bölgesel olarak mikroyapı seviyesinde farklı yönlerde gruplaşmışlardır. Bu gruplaşmanın temelinde kristal içindeki benzer yöndeki tanelerin bileşke kuvvetleri doğrultusunda polarize olması yatar (a). Bu gruplara domain adı verilir. Malzeme herhangi dış etki uygulanmadığında bu alanlar rastgele dizilirler ve yönlendirler (b,c). Elektrik alan uygulandığında malzemede rastgele yönlendirilmiş bölgesel alanlar (domainler) kutuplanır, domain duvarları hareket etmeye başlar. Bu izotropik yapı kutup eksenlerine doğru bu yönlendirme, domainin dağınık dizilimi tarafından bir engelleme ile karşılaşırsa dahi elektrik alan altında çok kristalli yapı, yeterli elektrik alan altında domainleri elektrik alan doğrultusunda hareket ettirir. Yapı kutuplu bir yapıya dönüşür ve doyumluğa erişir.

Kutulaşma Mek.	Kutuplanmamış Durum	Uyarılmış Durum
Atomik		
İyonik		
Dipolar		
Boşluk Şarjı -Space Charge-		

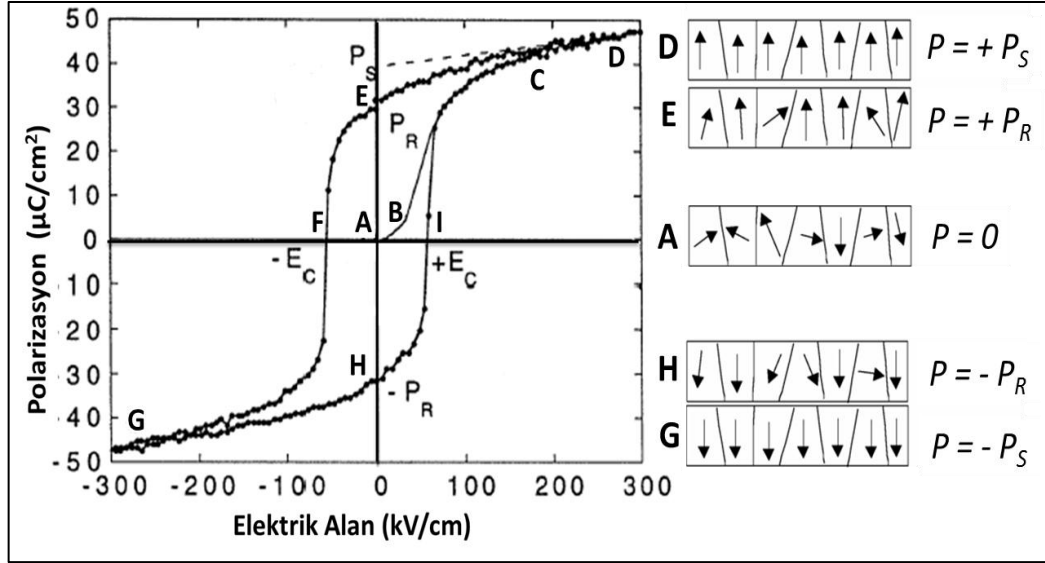
Şekil 2.1. Elektriksel polarizasyon mekanizmaları [3]



Şekil 2.2. Domain yapısının şematik gösterimi [4'ten uyarlanmıştır]

Bu histerik davranış polarizasyon (kutuplaşma) – elektrik alan (P-E) diyagramları ile gözlenir. P-E diyagramları malzemenin ferroelektrik karakteristiğini belirlediğinden bu alanda önemli bir malzeme davranışıdır. Tipik ferroelektrik P-E diyagramına bakıldığında (Şekil 2.3), uygulanan elektrik alanın

sıfır olduğu A noktasından B ve C noktasına kadar yükselen bir elektrik alana maruz kalan malzeme de lineer olmayan bir kutuplaşma gözlenir.



Şekil 2.3. Ferroelektrik döngü ve domain yapılarının elektrik alan altında değişimi [3]

Domainler C noktasından itibaren yönlendiğinden ötürü elektrik alanının maksimum olduğu D noktasına kadar lineer şekilde boyutları artar, bu noktaya P_s yani spontan kutuplaşma noktası denir. Bu noktadan sonra uygulanan elektrik alanı düşürüldüğünde noktasından itibaren maksimum elektrik alanın uygulandığı bölgeye kadar lineer bir etki gösteren etkisinde malzeme, elektrik alan değeri giderek azaltıldığında kutuplaşmada da hafif bir düşüş gözlenir fakat bu değer elektrik alanın yokluğunda bu düşüş ile birlikte malzeme tekrar A noktasına gelmez. P_s noktasından sonra malzemede elektrik alan kaldırıldığında malzemede halen kutuplaşma – polarizasyon gözlenir. E noktasında gözlenen değere $+P_R$, kalıntı polarizasyon, adı verilir. Malzemede kutuplaşmayı kaldırmak için ters elektrik alan uygulanması gerekir. Malzemeyi tekrar kutupsuz hale gelmesi için gerekli elektrik alana yani F noktasındaki duruma da $-E_C$, zorlayıcı alan, denir. Bu histeritik davranış devam edildiğinde G noktasında domainlerin ters yönde maksimum yönlenmesi gözlenir ve sonrasında simetrik yönde $-P_R$ ve $+E_C$ noktalarına erişilir. Bir malzemenin ferroelektrik özellik göstermesi için sadece kendiliğinden yani spontan kutuplaşma göstermesinin yanı sıra bu kutuplaşmanın (P_s) yine elektrik alanın etkisi ile büyüklüğünün ve hatta yönünün değişebilir

olması gerekir. Sadece bu davranışı gösteren malzemelere ferroelektrik malzemeler denir. Malzemede bu kutuplu yapı, piezoelektrik özellik başta olmak üzere, malzemede piroelektrik ve elektro-optik özellikler ortaya çıkarır.

Kullanım performansını belirleyen ferroelektrik etki dışında malzemeler kimyasal bileşenine, maruz kaldığı sıcaklığa bağlı bir değişken olarak antiferroelektrik ve paraelektrik özellikte gösterebilir.

2.1. Piezoelektrik Özellik

Piezo kelimesi yunanca baskı anlamına gelir, yani piezoelektrik kelimesi mekanik etki ile açığa çıkan elektrik anlamına gelir. Bu etki ilk kez Pierre ve Jacques Curie tarafından, kuartz kristalinine uygulanan baskı ile elde edilen elektriksel tepki ile keşfedilmiştir. Bu özellik I. Dünya Savaşı'na kadar pek kullanılmamıştır. Fakat Pierre Curie'nin öğrencisi olan Paul Langevin, savaş esnasında alman denizaltıları karşı derinlik saptayıcı bir transdüser geliştirmiş ve piezoelektrik malzemelerin pratik uygulama alanlarında kullanılmasının önünü açmıştır.

II. Dünya savaşı yıllarında ise Amerikan, Japon ve Rus bilimadamları tarafından birbirlerinden bağımsızca keşfettikleri kuartza kıyasla yüksek dielektrik ve piezoelektrik performans gösteren baryum titanat sistemini keşfetmeleri, ve ardından 1950'li yıllarda Japon bilimadamları Takagi ve arkadaşları tarafından bulunan kurşun zirkonat titanat sistemi piezoelektrik malzemelerde *perovskit* yapılı yeni bir trend açmış ve bu alanda çok kristalli (polikristal) seramik sistemlerinin de kullanılabilirliğini göstermişlerdir [5]. Bahsedilen iki sistem günümüzde hala yüksek miktarlarda kullanılan geleneksel piezoseramik sistemlerdir. Baryum titanat ve diğer titanat, niyobat, tantalat gruplarının yüksek dielektrik geçirgenliğe sahip olmasındaki temel ferroelektrik karakteristikleriyle açıklanır.

Malzemelerde piezoelektrik özelliğin ne şekilde ortaya çıktığının anlaşılması için öncelikle malzemenin iç yapısının anlaşılması gerekir. Bu amaçla malzemeyi tek kristal olarak düşünecek olursak, öncelikle kimyasal kompozisyonu oluşturan iyonların meydana getirdiği malzemenin birim hücrelerini

ele almak gerekir. Çünkü Neumann Prensibi'ne göre malzemenin en küçük yapısı olan birim hücredeki iç tekrar edilebilirliği (simetrisi), malzemenin fiziksel özelliğindeki simetrisinin karşılığı olarak bilinir.

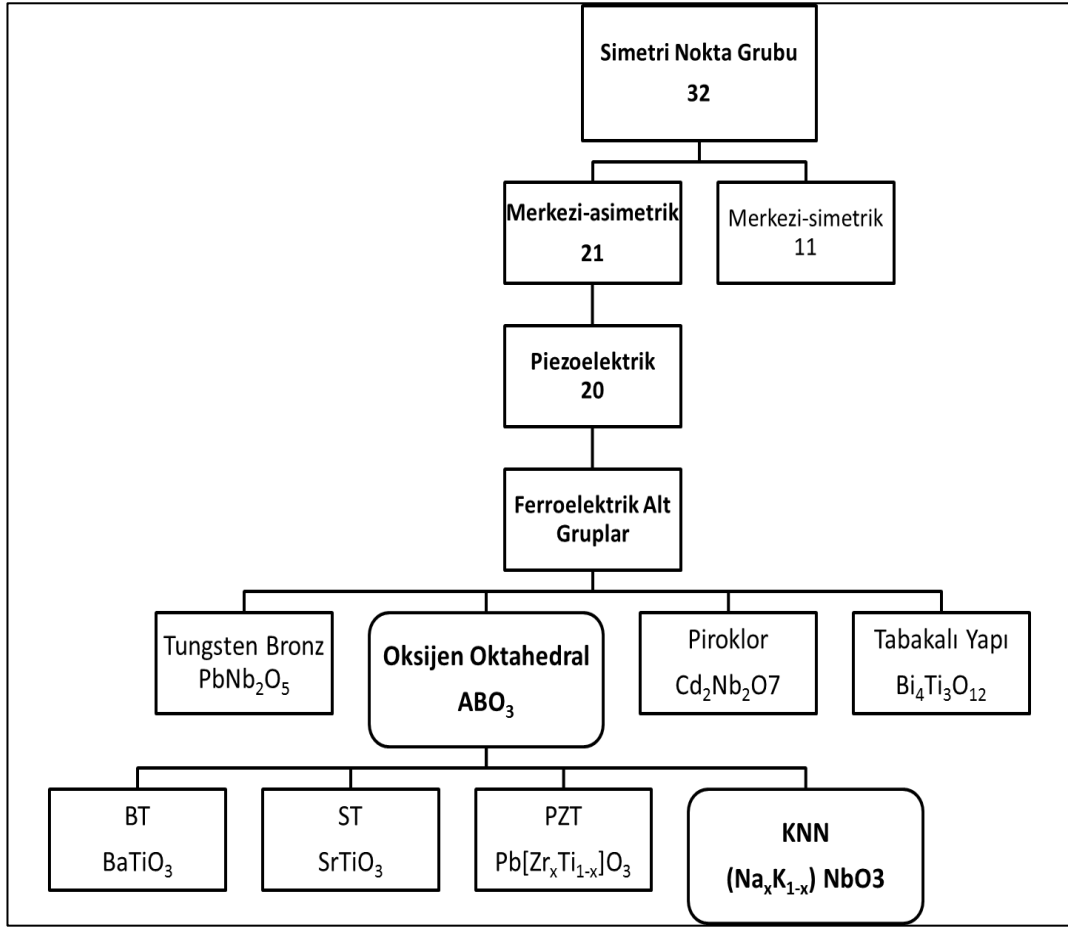
Ayna düzlemi, simetri merkezi, dönme düzlemi ve ya bunların bileşiminden oluşan simetri elemanlarına göre, tüm kristaller 32 nokta grubuna ve bunların 7 alt temel kristal sistemine göre sınıflandırılırlar. Bu 32 nokta grubunun sadece 20 tanesi piezoelektrik özelliği gösterebilecek “merkeziyasimetrik – noncentrosymmetric” özelliğine sahiptir (Şekil 2.4). Çok kristal yapılı piezoseramiklerde, domainlerin dizilimi rastgele olduğundan dolayı, makrosimetriyi bozan bu hadise dışarıdan bir etkinin kontrolü ile kompanse edilir. Ters-simetriyi bozacak şekilde bir sisteme uygulanan dış elektrik alan ile pozitif ve negatif iyonların net hareketi sonucu oluşan asimmetrik yani – vektörel – elektrik dipoller oluşur. Buna yukarıda bahsedildiği gibi polarizasyon adı verilir. 20 merkeziyasimetrik nokta grubundan sadece 10 tane kutuplu grup, çokkristal piezoelektrik seramik malzemeler olarak kullanılır. Bunlar: 1 (triklinik), 2, m (monoklinik), 2mm (ortorombik), 3, 3m (rombohedral), 4, 4mm (tetragonal), 6 ve 6mm(hekzagonal) olarak sıralanır. Perovskit yapısı, olası yapıların içinden çok yönlülüğü ve teknolojik yenilenmeye olan esnekliği ile sınırlanmaktadır [6,7].

ABO_3 yapılı perovskit sistemlerin oda sıcaklığındaki stabilitesini, kristal sistemi ve dolayısıyla simetrik yapısıyla birlikte Goldschmidt tolerans faktörü (t) ile bulunabilir (Eşitlik 2.1). Bir perovskit yapıda t tolerans faktörü $0,9 < t < 1,1$ arasında bir değer alır. Formülde R_A , R_B ve R_O değerleri, elementlerin iyonik yarıçaplarını temsil etmektedir. Tolerans faktörünün 1 den büyük olduğu yapıların tetragonal sistemde olduğu kabul edilse de çoğu kübik yapıda olup oda sıcaklığında antiferroelektrik özellik gösterirler. Tolerans faktörünün 1 den küçük olduğu durumlarda daha düşük simetrisinin olduğu orthorombik ya da rombohedral sistemlerin olduğu belirtilir.

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2} (R_B + R_O)} \cong 1 \quad (2.1)$$

Tek fazlı sistemlerde yapısal değişkenin ve dolayısıyla performansın goldschmidt faktörü ile belirlenmesinin yanı sıra iki ve / ve ya daha fazla faz

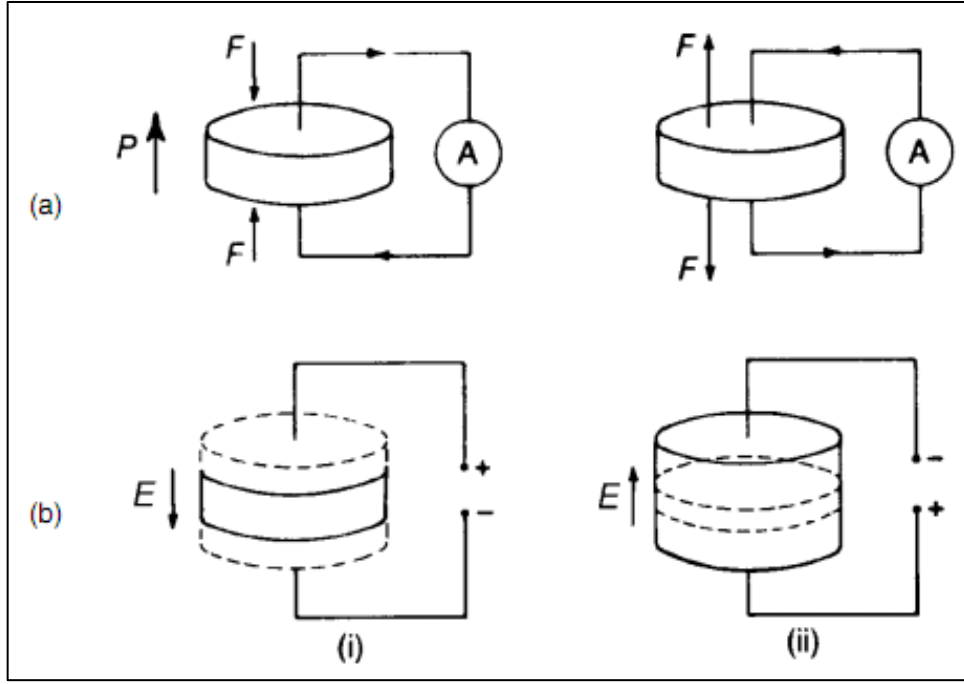
içeren katı çözeltiler için bileşikler arası stokiyometri de önemlidir. Denge faz diyagramlarının yol gösterdiği bu etki de belirli kompozisyon aralıklarında malzemenin kristal yapısı ani değişime uğrar, morfotropik faz sınırı (morphotropic phase boundary – MPB) olarak adlandırılan bölgede elektromekanik özelliklerde artış gözlenir. MPB durumunun günümüzde en çok kullanılan örneği kurşun titanat ve kurşun zirkonat katı çözeltileri arasında oluşan PZT ($Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$, $x = 0,3$) bileşenidir. Piezoelektrik özellikleri değiştiren dış etki ise sıcaklıktır.



Şekil 2.4. Piezoelektrik özellik ve simetri altgrupları arasındaki hiyerarşik ilişki [8]

Piezoelektrik yapılarda geçerli iki etki görülür. Direk etki olarak adlandırılan etkide, mekanik etkiye karşı ortaya çıkan bir elektiksel sarj (polarizasyon) belirirken, ters etkide ise uygulanan elektrik alanına karşı mekaniksel hareket gözlenir. Piezoelektriklikte bu etki lineer ve tersinir olmakla

birlikte kaynağın (baskı ya da çekme) yönüne göre işaret değiştirir (Şekil 2.5.). Malzemeler bu iki özellik ile bir çok alanda kullanılır.



Şekil 2.5. Piezoelektrik etki; a) Direkt b) Ters; i) Kasılma ii) Genişleme [9] (Çizgili alanlar ilk boyutları gösterir)

2.1. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) ve Bileşenleri

Çevre korumaları konusundaki düzenlemeler küresel çapta oldukça güçlenmektedir. Fakat, piezoelektrik seramiklerinde içinde bulunduğu ferroelektrik malzemelerde halen alternatif sistemler konusunda bazı temel zorluklar vardır. Geleneksel kurşunsuz piezoelektrik seramiklerdeki temel sorunların başında sensörler ve dönüştürücü uygulamaları için gerekli elektromekanik çiftleşme sabitleri ve piezoelektrik d_{33} sabitlerinin yetersiz olması olarak açıklanabilir.

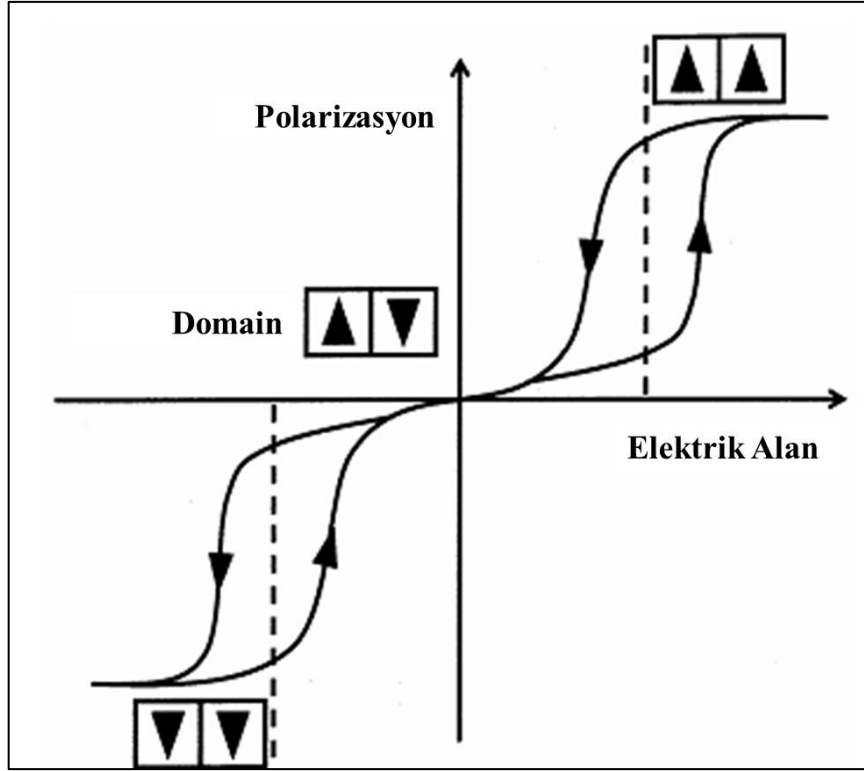
Saito ve çalışma arkadaşlarının 2004 yılında yayınladıkları (Li, Na) (Nb,Ta, Sb)NbO₃ [10] sisteminin olağanüstü piezoelektrik özellikleri, kurşunsuz piezoelektrik seramiklerinin araştırma ve uygulama kabiliyetini birdenbire değiştirmiştir. Bu başarı, alkali niyobat sisteminin araştırma ve geliştirilmesi konusunda hatırı sayılır bir artışa katkı sağlamıştır. Sonuç olarak, bu sistem

yukarda bahsedilen kabul edilebilir bir talebe karşın en iyi kurşunsuz piezoseramik adayı olarak göze çarpar.

2.1.1. Sodyum Niyobat (NaNbO_3)

Sodyum niyobat oda sıcaklığında ortorombik yapıya sahip. Faz geçiş sıcaklığı ($T_c = 365 \text{ }^\circ\text{C}$) ile kurşun zirkonat titanat (PZT) ile karşılaştırılabilir bir sistemdir. Fakat, sodyum niobat iki kristal yapıdaki alt-latis, latisin anti paralel dielektrik kutuplaşmaya sebebiyet vermesi yüzünden antiferroelektrik özellik gösterir [11] Sonuç olarak, sodyum niyobat sisteminin kendiliğinden polarizasyon etkisi offset efekti yüzünden sıfırdır. Fakat dış elektrik alanı uygulandığı zaman tıpkı ferroelektriklerde olduğu yüksek kutuplaşma etkisi gösterir. Sağlanan eşsiz çift histeris döngüsü (Şekil 2.6) piezoelektrik cihazlarda kullanılamazken, bu polarizasyon piezoelektrik özellik sağlayan diğer sistemlerde olduğu gibi morfortropik faz çizgisinin (MPB) önemi ne kadar önemli bir rolü olduğunu göstermektedir.

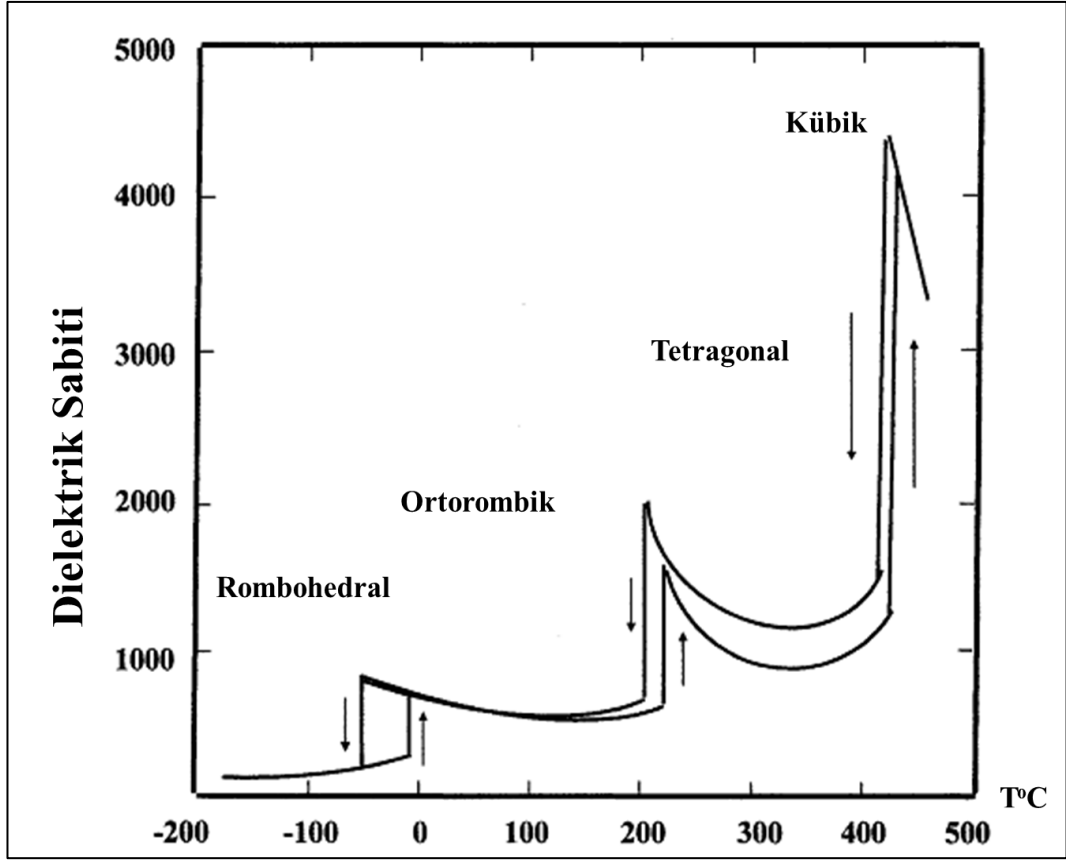
Son raporlara göre, NaNbO_3 sisteminin özel hazırlık teknikleri ya da elektrik-alan etkisi ile oda sıcaklığında ferroelektrik özellik gösterdiği görülmüştür. Sodyum niyobat'ın sıcaklığın etkisiyle 7 tür faz dönüşümü geçirdiği, fakat kristal yapısındaki değişimin büyük oranla hata formasyonundan etkilendiği bilinmektedir. Bu hata, mekanikimyasal sentez yöntemi gibi özel bir sentez yöntemi gibi sağlanırken, düşük atmosfer ortamında kıvılcım plazma yöntemi ile sinterleme (SPS) ile de sağlanabilir. Sonuç olarak, NaNbO_3 yapısal değişikliğe karşı yüksek hassaslığa sahip bir dielektrik malzeme olmasıyla, zaman içinde yeni fiziksel özellikler ve uygulamalara sahip olabilir.



Şekil 2.6. Elektrik alan etkisinde kutuplaşma eğrisi ve antiferroelektrik yapıda şematik domain yapısı [11]

2.1.2. Potasyum Niyobat (KNbO_3)

KNbO_3 (KN) sisteminin oda sıcaklığında mm2 nokta grubu ve mm2 ortorombik yapısı ile ferroelektrik özelliği ilk kez Matthias ve arkadaşları tarafından bildirilmiştir [12]. KNbO_3 , niyobat esaslı ferroelektrik ailesinin en tanınmış sistemidir. Sodyum niyobata benzer bir perovskit yapısına sahip olmasına karşın, potasyum niyobat geniş bir sıcaklık aralığında ferroelektrik özellik gösterir. Baryum titanat ile karşılaştırıldığında, potasyum niyobat birden fazla faz dönüşüm sıcaklığına sahiptir ve 435 °C küri sıcaklığı ile nerdeyse PZT sistemi ile yarışır durumdadır. Buna ek olarak, yüksek sıcaklıktaki kalıcı polarizasyon düşeceğine, daha da güçlenir. Dolayısıyla potasyum niyobat, baryum titanata karşı, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılacak kurşunsuz piezoelektrik bir malzemedir.



Şekil 2.7. KNbO₃ tek kristalin sıcaklığa bağlı dielektrik katsayı değişimi [13]

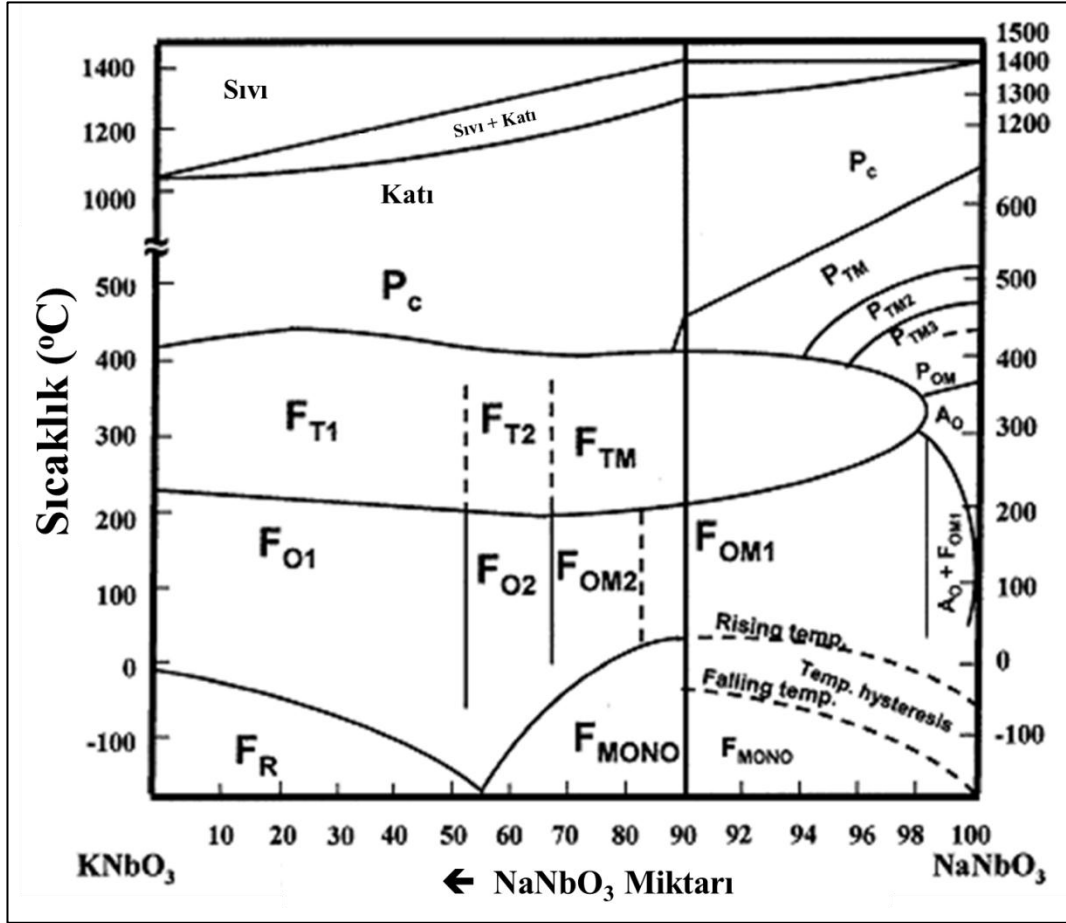
Gösterdiği yüksek elektromekanik çiftleşme sabitleri ile (k_{15} , k_{24} , k_{33} modları) ultrasonik dalga dönüştürücüleri ve alıcı cihazlarında kullanım alanına sahiptirler. Özellikle tıp alanında, tahribatsız muayene, sonar uygulamaları, elastik ve elektrik enerjisi arasında yüksek dönüşüm veriminin gerektiği cihazlarda kullanılır.

Piezoelektrik özellikleri ve bunun getirdiği kullanım alanlarının yanında yoğun KNbO₃ seramiklerinin temel problemi hazırlanma süreci esnasında K₂O buharlaşması ve stokiyometri sapmasıdır. Bu problem basınçsız sinterleme prosedürü ile neredeyse çözülmüştür.

KNbO₃ sistemi gösterdiği yüksek doğrusal olmayan optik sabitleri ile mavi lazerlerde dalga boyu dönüştürücü cihazlarda kullanılır. Potasyum niyobat sistemi gösterdiği piezoelektrik ve optik özellikleri, ileriki yıllarda nanoteknoloji ve optimizasyon çalışmaları ile fonksiyonel cihazlarda potansiyel bir sistem olacaktır.

2.1.3. Potasyum Sodyum Niyobat (KNN)

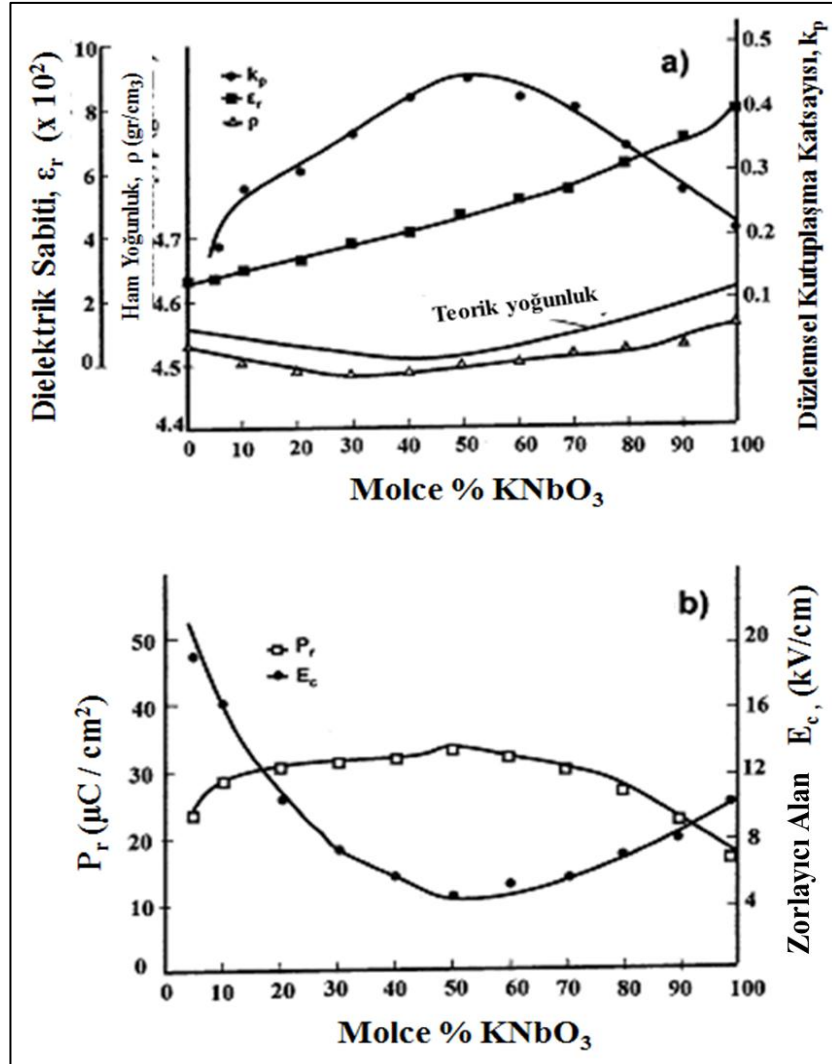
Potasyum sodyum niyobat sistemi ilk olarak 1959 yılında Egerton ve Dillon tarafından yapılan çalışmada yayınlanmıştır [14]. Antiferroelektrik NaNbO_3 ve bir diğer niyobyum esaslı kurşunsuz piezoseramik olan ferroelektrik KNbO_3 , $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ formunda katı çözeltili oluşturup, $\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3$ (NKN ya da KNN) sınırında piezoelektrik özellikler artar. Latis parametreler araştırıldığında $x=0,5$ civarında KNN kompozisyonunda ortorombik yapıdan monoklinik benzeri bir yapıya bozular. Sonuç olarak KNN seramikleri PZT benzeri morfolotrofik faz dönüşümü (MPB) sahip bir sistem olarak sınıflandırılır. KN ve NN faz diyagramı Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. KNbO_3 – NaNbO_3 faz diyagramı [14]

Faz diyagramında görüleceği üzere KNbO_3 sisteminde Na^+ kationunun girişi yüksek sıcaklık faz dönüşümü sıcaklığını etkilemezken, düşük sıcaklık

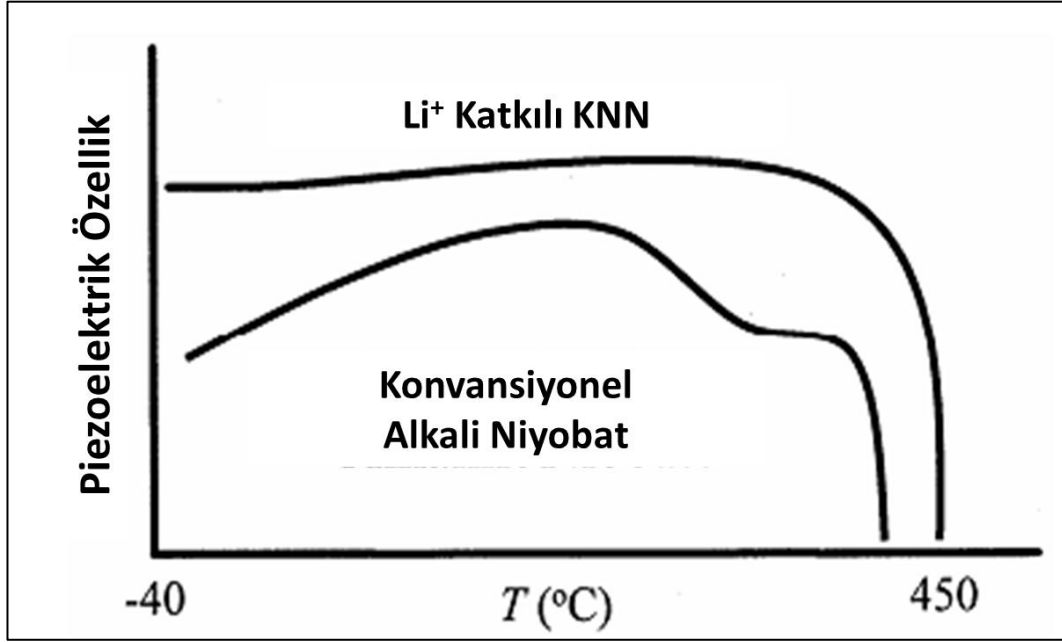
dönüşümünü azaltıcı etki yapar (ortorombik-rombohedral). Dolayısıyla, oda sıcaklığında KNN fazı ortorombik yapıdadır. KNN sistemi için goldschmidt faktörünün 0,90 olarak hesaplanması bu yorumu doğrular niteliktedir. Faz diyagramında $\text{Na}^+:\text{K}^+$ oranında molce 50:50'lik bir değerde düzlemsel çiftleşme katsayısı, yoğunluk ve kalıntı polarizasyon en yüksek değerine ulaşırken, zorlayıcı alan değeri en düşük değere ulaşır (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Sıcak preslenmiş sodyum niyobatin molce farklı KNbO_3 katkılama miktarlarına göre piezoözelliklere etkisi; a) Düzlemsel çiftleşme katsayısı, geçirgenlik ve ham yoğunluk değişimi b) Kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri [13]

Yüksek özelliklerinin yanında, KNN seramikleri piezoelektrik özellik bakımında sıcaklığa bağlı bir şekilde ciddi kesilmeye uğrar. Bunun sebebi, 200°C dolaylarında ortorombik-tetragonal faz dönüşümü gözlenmesidir. Bu durumun

önüne geçmek için literatürde, KNN sistemine Li^+ katkılması yapılmıştır. Bu katkılama, küri sıcaklığını düşürmeden kristal yapısını daha da bozmaya yardımcı olur. Molce % 6 katkılanan KNN sisteminde ortorombik-tetragonal faz dönüşümü oda sıcaklığına kadar düşülürken d_{33} değeri 235 pC/N olarak ölçülmüştür (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. KNN ve LKNN06 sistemlerinde sıcaklığa bağlı piezoelektrik özellikleri [11]

Saito ve çalışma arkadaşlarının alkali niyobat sistemi üzerindeki çığır açan çalışması, kurşun içeren piezo elemanların değişimi konusunda büyük potansiyel gösterse de, medikal ve otomobil alanlarında kullanımları, büyük üretim miktarları ve yüksek kalite kontrol standartları gerektirmektedir. Üretim esnasında alkali hataların oluşması, niyobyum metalinin artan fiyatı ve birçok güvenilirlik testlerinin aşılması büyük çapta üretim için aşılması gereken problemlerin başında gelir.

Katkısız KNN seramiklerinin önemli bir sorunları, sinterleme problemdir. Basıncsız sinterlenen numunelerin düşük piezoelektrik özellik gösterdiği açıklanmıştır. Sıcak presleme ile hazırlanan numunelerde piezoelektrik özelliklerde bir artış görülmüştür. Tablo 2.1'de (basıncsız ve sıcak preslenmiş KNN numuneleri arasındaki piezoelektrik katsayı kıyaslaması listelenmiştir.

Tablo 2.1. Basıncısız sinterlenmiş ve sıcak preslenmiş $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ seramiklerinin piezoelektrik karakteristiği [13]

Özellikler	Basıncısız Sinterleme	Sıcak Pres
Dielektrik sabiti (100 kHz'de)	290	420
Elektriksel Q (100 kHz'de)	~50	~70
Öz Direnç (ohm-cm)	~ 10^{12}	~ 10^{12}
Yoğunluk (gr/cm ³)	4,25	4,46
Poison Oranı	0,27	0,27
Frekans Sabiti (Hz-m)	1650	1700
Mekanik Kalitesi	130	240
Young Modülü (N/m ²)	$1,04 \times 10^{11}$	$1,15 \times 10^{11}$
Piezoelektrik Şarj Faktörü d_{33} (pC/N) D_{31} (pC/N)	80 32	160 49
Piezoelektrik Voltaj Faktörü g_{33} (mV/N) * 10^{-3} g_{31} (mV/N) * 10^{-3}	31,5 12,6	43 13,1
Düzlemsel Bağlaşım Faktörü k_p k_{31}	0,36 0,22	0,45 0,27

3. SERAMİKLERDE DAĞITICI ESASLI ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ

Seramik biliminde malzemelerin kullanım alanlarına göre çeşitli şekillendirme yöntemleri mevcuttur. Eksenel ve izostatik olarak çeşitleri olan pres yöntemi, basit şekilli seramikler için kuru şekillendirme yöntemidir. Karmaşık ya da özel uygulamalar için kullanılacak seramikler için yaş ya da solvent esaslı şekillendirme yöntemleri kullanılır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Solvent esaslı şekillendirme yöntemleri

Dağıtıcı Esaslı Şekillendirme Yöntemleri	Yaş Döküm (Slip Casting)
	Enjeksiyon Kalıplama (Injection Molding)
	Ekstrüzyon (Extrusion)
	Jel Döküm (Gel Casting)
	Şerit Döküm (Tape Casting)

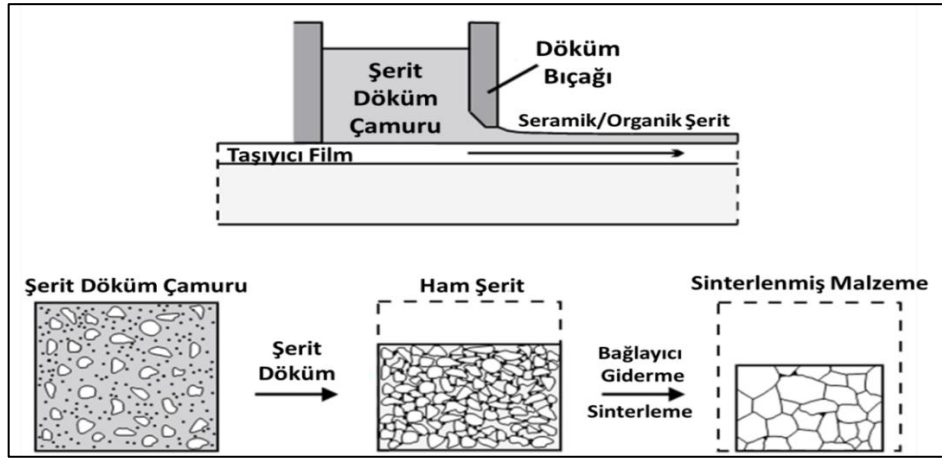
Solvent esaslı döküm yöntemlerinde, çamurun şekillendirme öncesi ve sonrası istenilen özelliklerde olması için belirli kriterlere sahip olması ve solvent dışında bazı kimyasalların takviyesi ile mümkündür. Kullanılacak tozun tane boyutu, tane boyut dağılımı, safsızlığının yanında, dağıtıcı, bağlayıcı ve diğer kimyasalların çeşidi ve oranları çamur reolojisinde önemli rol oynar. Yaş şekillendirme yöntemlerinde, işlem sonrası sinterleme ve ya bağlayıcı giderme aşamalarından sonra mikroyapı hatalarını minimize etmek ve performansı üst seviyede tutmak için katı yoğunluğunun maksimum olması istenir.

Seramiklerin şekillendirme yöntemleri arasında şerit döküm yöntemi, İkinci Dünya Savaşı sırasındaki teknolojik atılımla gelen yüksek miktarda dielektrik seramik kapasitör üretimiyle beraber popüler bir şekillendirme tekniği olmuştur.

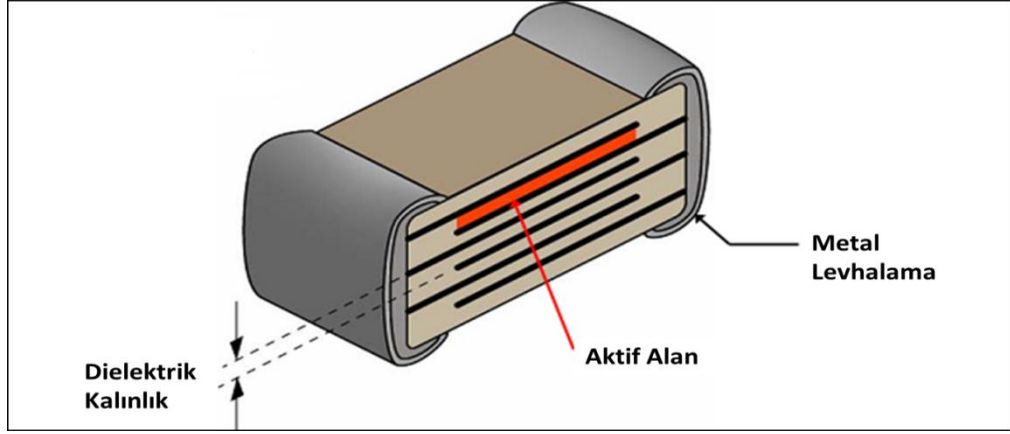
3.1. Şerit Döküm Yöntemi

Şerit döküm yöntemi iletken altlıklar ve çok katmanlı kapasitörler (MLCC) gibi fonksiyonel malzemeler için kullanılan bir yöntem olup temel geliştirilme amacı geniş alanlı ince ve düz yüzeyli seramik parçalar üretmektir.

Çok katmanlı seramik kapasitörlerin üretiminde kullanılan şerit döküm prosesinde önemli elemanları, çamur haznesi ve doktor bıçağı ve taşıyıcı hareketli filmidir (Şekil 3.1). Seramik toz dışında çeşitli solvent, bağlayıcı, plastikleştirici ve köpük giderici içeren döküm çamuru taşıyıcı filmin hareket etmesi ile birlikte doktor bıçağının altından geçerek istenilen 25 µm altına inebilen kalınlıkta şeritler rahatça hazırlanabilir. Seramik tozlarda kritik minimum tane boyutunun altına inildiğinde dielektrik bozulmaya yol açılabilir düşük tane boyutu ve uygun kimyasal kompozisyonlar ile birlikte 3-5 µm kalınlığında şeritler dökmek günümüzde mümkündür [15,16]. Elde edilen şeritler daha sonra ek proseslerden geçerek aralara konan metal elektrotlar ve yanlara desteklenen metal levhalar ile çok katmanlı hale getirilirler (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Şerit döküm prosesi ve mikroyapısal değişimler [16]



Şekil 3.2. Çok katmanlı seramik kapasitör [17]

Teknolojide yaşanan gelişmeler, cihazları küçültme politikaları ve çalışmaları şerit döküm prosesini günümüzde bu alanda en çok kullanılan şekillendirme yöntemlerinden biri haline getirmiştir. Seramik kapasitörlerde yüksek performansa ulaşmak için kullanılacak seramik malzemenin yanında tasarlanan kapasitör geometrisinin de etkisi vardır.

$$C_{MLC} = n \cdot C_{katman} = \frac{n \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (3.1.)$$

Eşitlik 3.1'e göre bir seramik kapasitörün kapasitansı malzemenin dielektrik sabitine, çok katmana, yüksek yüzey alanına ve düşük kalınlığa ihtiyaç vardır. Katman kalınlığını düşürmek, her bir katman için bölgesel homojenite toleransının düşürülmesini beraberinde getirir. Bu tolerans ancak iyi dağıtılmış, stabilize edilmiş ve reolojik özellikleri belirlenmiş bir seramik çamur ile düşürülebilir. Katmanlar arası ya da tek katman için bölgeler arası toz yoğunluğunun eş olması, topaklanmanın olmaması, plastikleştirici ve bağlayıcılarının optimum miktarda kullanılması gerekir.

Geleneksel şerit döküm sistemlerinde organik solventler kullanılır. Tek bileşenli ya da azeotropik karışımlarla iki ya da üçlü bileşenlerin kullanıldığı çamur kompozisyonları mevcuttur (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Şerit dökümde kullanılan bazı solventler [18-22]

Şerit Dökümde Kullanılan Bazı Solventler	Tek Bileşenli	İki Bileşenli	Üç Bileşenli
	Etanol	MEK/EtOH (66/34)	MIBK/MEK/CHN (36.7/29.8/33.5)
	CHN	Toluol / EtOH (60/40)	Toluol/EtOH/CHN
	Toluen	EtOH/Ksilen	
	MEK	TCE/Aseton	
	Su	MEK/Aseton	

EtOH= Etanol, CHN=Sayklohekzanon, MEK=Metiletilketon, TCE=Dikloroetilen, MIBK= Metilisobutilketon

Organik solventler yüksek buhar basıncı ve düşük yüzey gerilimi ile özellikle şeridin kuruması ve apolar yapısı ile avantajlıdır. Fakat, son yıllarda şerit döküm çamuru için alkol ya da diğer organik bazlı dağıtıcıların yerine sulu sistemlere geçiş için farklı oksit bileşenleri için çalışmalar yapılmıştır [23-26]. Sulu sisteme yönelik bu çalışmaların çıkış noktasında iki temel amaç vardır. Bu amaçlardan ilki, süreç esnasında işletmelerde bulundurulması gereken yüksek organik solvent stoğu ve sıvı ya da buhar yoluyla uzaklaşan organiklerin sebep olduğu sağlık, çevre ve yangın risklerini en aza indirmektir. İkinci amaç ise, organik kullanımından doğan yüksek maliyetlerin düşürülmesi ve daha kontrol edilebilir bir sürecin istenmesidir [15].

Sulu sistemlerin düşük maliyetli ve çevreye dost etkisinin yanında pratikte seramik şeritlerin kuruma süresinin uzaması ve istenmeyen çatlakların oluşumu gibi dezavantajları da vardır. Seramik tozların kimyasal yapısından dolayı sulu molekülleri ile etkileşime girerek stabilitesini yitirir. Sulu ortamda oluşan elektrostatik kuvvetler birçok organik sıvıdan daha baskın olduğu için DLVO teorisine göre ortamdaki itici ve çekici kuvvetler farklı olacaktır. Suyun aynı zamanda çok iyi bir çözücü olması ve seramik tozların az da olsa çözünmeye uğraması şerit dökümde suyun kullanılmasında en büyük engel ve sorundur. Bununla beraber yüzeyden çözünen katyonların toz stokiyometrisini değiştirmesi sulu sistem şerit döküm için büyük bir risktir. Çünkü bozulan hassas stokiyometri kullanılan tozun fonksiyonelliğini etkilerken, çözünen katyonlar sinterleme esnasında çeşitli olumsuz mikroyapısal hatalara yol açabilmektedir [27]. Fakat bu

yapılan çalışmalar bazı sistemler için çeşitli süreç iyileştirmeleri ile söz konusu çözünmenin durdurulduğunu göstermiştir. Dolayısıyla bu oksit sistemler için sulu şerit döküme hazır kararlı sulu süspansiyonların hazırlanması olası kılınmıştır [28, 29].

4. SERAMİKLERDE KOLLOİDAL KARARLILIK

Seramiklerde kolloidal kararlılık üçüncü bölümde anlatıldığı gibi, seramik tozlardan ham bünye oluşumuna kadar geçen sürede doğrudan etkili ve kontrol altına alınması gereken bir parametredir. Buna ek olarak partiküller arası etkileşimin kontrolünde açığa çıkan sorunlar son ürüne kadar alınan yolda yapının giderek geri çevrilemeyecek hatalar içermesine neden olur.

Kolloid bilimi maddenin üç temel halinden katı, sıvı ve gaz fazlarının birbiri içinde dağılmasını ve yüzey etkileşimlerini inceler. Seramik biliminde ise kolloid, genellikle “sol” adı verilen sıvı ortam içinde dağılan $10^{-3} - 1 \mu\text{m}$ ’ ye kadar değişen tane boyutundaki katı fazın incelenmesi olarak tanımlanır. Tane boyutundan ötürü dağılan yüzeyi (katı) ve dağıtıcı (sıvı) ortam arasındaki etkileşim yüksek olduğundan yer çekimi yerine kolombik kuvvetler baskın olmaktadır. Ve bu etkileşimler seramik çamurunun zamana bağlı stabilizasyon, sedimentasyon, flokülasyon, koagülasyon ve faz bölünmesi gibi durumlarda baş etkindir.

4.1. Partiküller Arası Etkileşim Kuvvetleri

Partiküller arası etkileşim, sistemin kolloidal davranışını belirleyen temel faktördür. Sistemin potansiyeli Eşitlik 4.1’de özetleneceği üzere iki parametrenin bileşkesi olarak tanımlanır. Bu parametrelerin ilki, partiküller arası etkileşim için en çok kabul gören, 1940’lı yıllarda açıklanan DLVO teorisidir [30] . Bu teoride sistemin stabilitesini belirleyen toplam enerji potansiyeli sistemde bulunan itici ve çekici kuvvetlerin toplamına eşittir (Eşitlik 4.2)

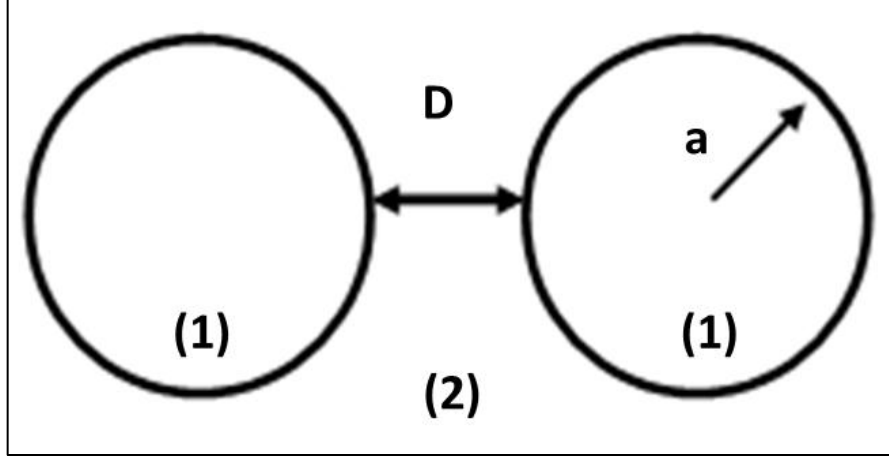
$$V_{\text{Toplam}} = V_{\text{DLVO}} + V_{\text{sterik}} \quad (4.1.)$$

$$V_{\text{DLVO}} = V_{\text{çekici}} + V_{\text{itici}} \quad (4.2.)$$

Partiküller arası çekici kuvvetler, Van der Waals kuvvetleri olarak da bilinen uzun vadeli kuvvetlerdir. Formülasyonu partikül şekline göre değişen bir fonksiyona sahip Van de Waals kuvvetlerinde, sistemdeki partiküllerin eş tane boyutuna, küresel olduğu kabul edilirse sisteme etki eden çekici potansiyel kuvvet partiküller arası uzaklığa ters, Hamaker sabiti (A_{121}) adı verilen sabitle ise doğru

orantılıdır (Eşitlik 4.3 ve Şekil 4.1). Formüldeki Hamaker sabiti, dağılmış sistemler için partikül (1) ve sıvı ortam (2) için bileşke bir değerdir (Eşitlik 4.4.).

$$V_{121} = - \frac{A_{121} a}{12 D} \quad (4.3.)$$



Şekil 4.1. Kolloidal ortamda küresel kabul edilen partiküller ve simgeleri [31]

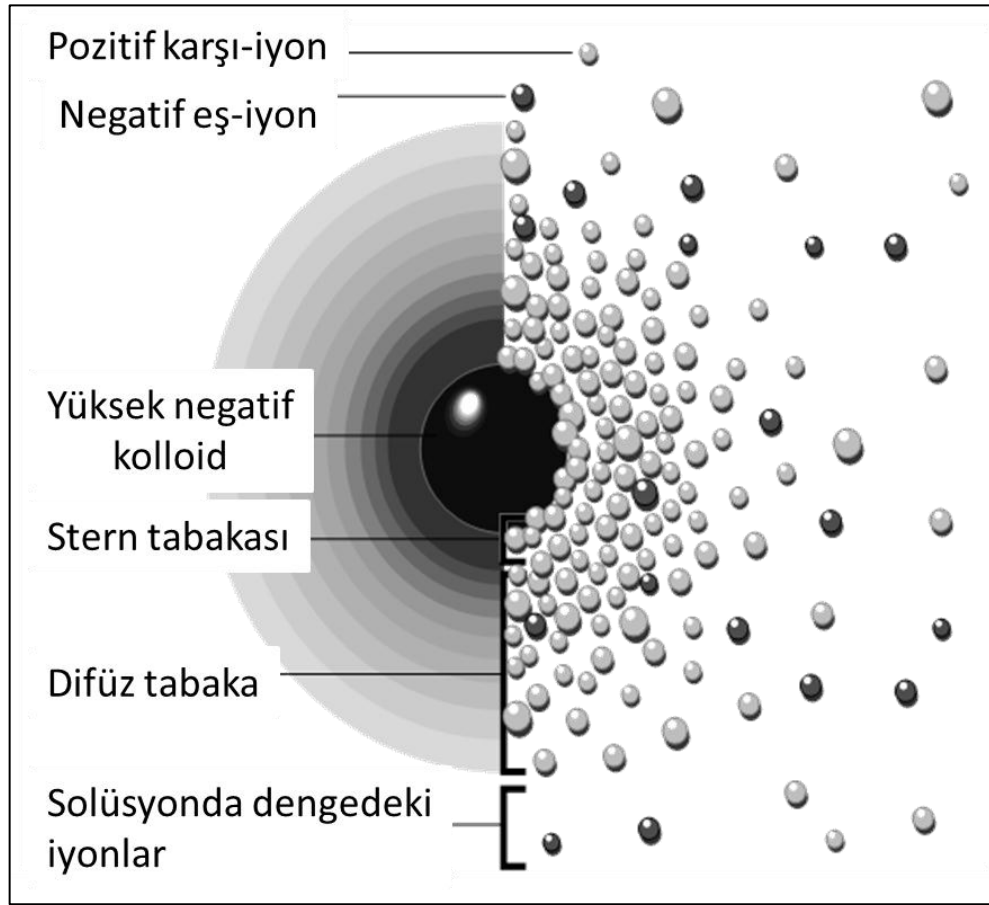
$$A_{121} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (4.4.)$$

Hamaker sabiti, birbirleriyle etkileşim halinde olan iki partikülün barındırdığı atomların kutuplaşma kabiliyeti ile ölçülür. Malzemelerin dielektrik özelliklerinden yararlanılarak çıkarılan teoride, Lifshitz teorisi ile partikülün ve ortamın optik verileri ile ölçülebilir. Cihaz olarak spektroskopik elipsometri ya da refraktometri kullanılır [32]. Buna göre bir kolloid ortamda, Van der Waals kuvvetini belirleyen parametreler şunlardır;

Tablo 4.1. Van der Waals kuvvetini belirleyen parametreler

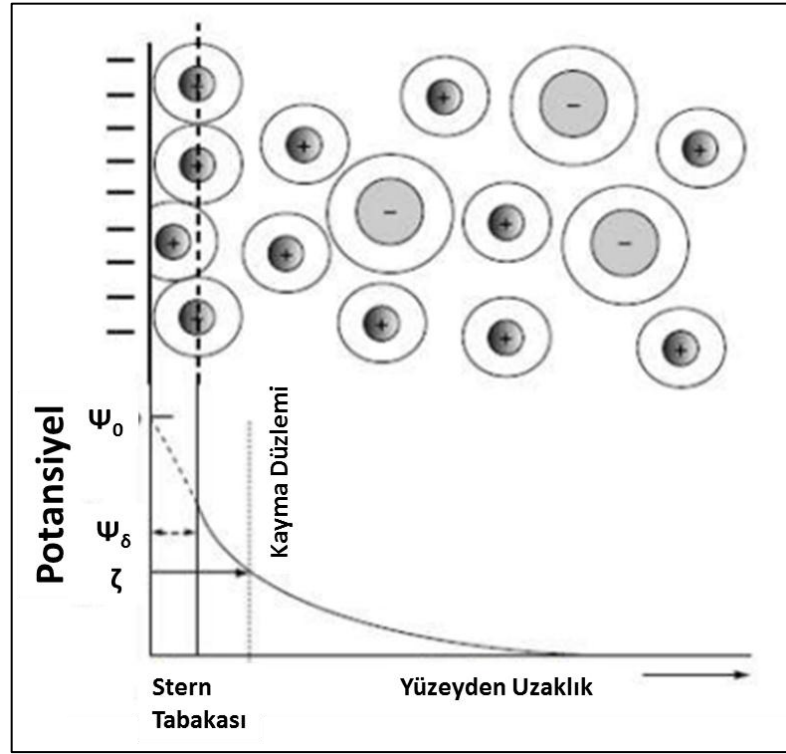
Etken Parametre	Etki ettiği değişken
Partikül Boyutu	Yarıçap "a"
Partikül Geometrisi	Genel Fonksiyon
Partikül Miktarsal Yoğunluğu	Partikül arası uzaklık "D"
Partikül ve Sıvı Ortamın Dielektrik Sabiti	Hamaker Sabiti "A"

Partiküller arası itici kuvvetler elektrostatik kuvvetler olarak tanımlanırlar. Elektrostatik kuvvetler, aynı yüke sahip tanelerin elektrostatik etkileşimlerinden dolayı oluşan potansiyel enerjidir. Seramik tozlar, su gibi kutuplu bir sıvı içine atıldığında katı-sıvı ara yüzeyinde iyonik grupların adsorpsiyonu ya da ayrılması ile gelişen bir şarjlanma oluşur. Nötr durumda partiküller çoğunlukla negatif işaretli olur. Yüzeyle oluşan şarj, ortamda bulunan hidrojen konsantrasyonuna ya da ortamdaki ikinci bir iyonik konsantrasyona göre değişen çift yönlü bir reaksiyon olduğundan, ortamın pH'ı ya da elektrolit miktarı sistemin şarjını manipüle etmede kullanılabilir. Kolloid ortamda itici kuvvetler ve iyonik ortam çift tabaka teorisi ile açıklanır (Şekil 4.2). Su ortamında yüksek potansiyelli negatif yüklü partikül yüzeyi, ortamda bulunan zıt iyonlar (pozitif) tarafından sarılırken aynı yüklü iyonları itilir. Şarj dengesini sağlayan hem + hem de – yüklü iyonları barındıran ikinci tabakaya da difüz tabakası denir.



Şekil 4.2. Kolloidal ortamda partikül yüzeyindeki şarj yoğunluğu [33]

Stern tabakasında, negatif partikül yüzeyine adsorblanan zıt yüklü iyonlar ancak iyon çapı kadar yaklaşabilir. Bu potansiyel belirleyici iyon genellikle H^+ iyonudur. Spesifik adsorbe olmuş zıt yüklü iyonların merkezi, Şekil 4.3'te sunulduğu üzere Stern düzlemi ile yüzey arasındaki Stern tabakası içindedir. Yüzey potansiyeli, Ψ_0 , Stern tabakasında (Ψ_δ) lineer azalma gösterir.

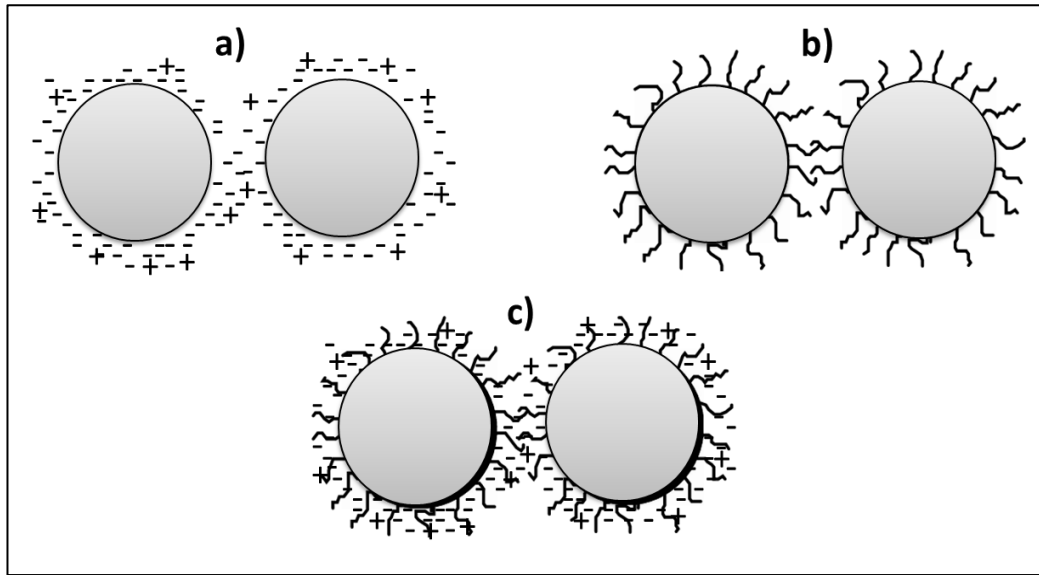


Şekil 4.3. Stern tabakası, zeta potansiyeli ve elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi [34]

Difüz tabaka ise Gouy-Chapman modeli ile açıklanır. Potansiyel yük, partikül karakteristiği ve ortamın iyonik özelliklerine bağlı bir parametrede eksponansiyel fonksiyona sahiptir (Şekil 4.3). Oluşan çift tabakanın oluşumu, zıt kutupların şarjlanmış kolloidi nötralize etme isteğinden öte gelir. Arada oluşan potansiyel fark, milivolt cinsinden yüzey potansiyeli olarak tanımlanır. Dolayısıyla, yüzey potansiyelindeki değer çift tabakanın kalınlığına bağlıdır.

Partiküller arası çekim kuvvetlerinin manipülasyonun ikinci etkeni ise sterik kuvvetlerdir (Eşitlik 4.1). Sterik kuvvetler çift yönlü "fırça" polimer ilavelerin partikül yüzeyine adsorbe olması sonucu oluşan, genellikle itici potansiyel enerjiye sahip kuvvetlerdir. Bazı seramik sistemlerde partiküller arası

stabilizasyonu sağlamak için pH'ı ve ya iyon konsantrasyonunu optimize etmek yetersiz kalır. Zira tolüen gibi apolar bir ortamda hazırlanan bir çamur için statik manipülasyonlar bir işe yaramaz. Bu noktada sisteme fonksiyonel uçlu polimerik ilaveler eklenerek stabilite sağlanır. Sterik stabilizasyonu sağlamak için üç temel kriter vardır. Bunlardan en önemlisi, polimerin partikül yüzeyine tamamen bağlanması gerekir. Öyleki eğer yüzeye adsorbsiyon kuvvetli olmaz ise, bağlanma gerçekleşmez, ve statik etki ile oluşan partikül çarpışmaları sırasında tamamen partikülden kopar. İkinci sterik stabilizasyon için diğer kriterler, olası çekici van der waals kuvvetleri altında partiküllerin yakınlaşması durumu karşısında polimerin partikül yüzeyini tamamen sararak lokal boşluk bulundurmaması ve bu kuvvetlerin tane boyutu ile orantılı olmasından ötürü kaplanacak tozun tane boyutu dikkate alınarak kaplamanın yeterince kalın olması gerekmektedir. Elektrostatik kuvvetlerin aksine, sterik kuvvetler ortamdaki tuz konsantrasyonundan (iyonik kuvvet) etkilenmezler. Hem statik hem de sterik etki altında kolloidal manipülasyona “elektrosterik” stabilizasyon denir. Sistemde bu yolla hem pH ve elektrolit dengesi hem de yüzeye adsorblanan polimerler vasıtasıyla partiküller arası itme kuvveti sağlanır (Şekil 4.4)



Şekil 4.4. Kolloidlerde seramik partiküller arası a) Elektrostatik b) Sterik c) Elektrosterik stabilizasyonun şematik gösterimi

5. OKSİT SİSTEMLERDE ÇÖZÜNME SORUNU

Seramik süspansiyonların işlenmesi ve şekillendirilmesi, malzeme yüzey kimyasının bir uygulamasıdır. Tek katyonlu sistemlerden çok katyonlu kompleks sistemlere kadar giderek önem arz eden yüzey kimyası karakteristiği, solüsyon termodinamiği ve denge durumuna gelene kadar solüsyon kinetiği tarafından belirlenir.

Bir seramik ya da metal parçacığın su gibi polar ortama maruz kalması hidroliz, çözünme, korozyon, aşınma, bozulma, liç gibi terimlerle tanımlanır. Küçük ayrıntılar içerse de bu terimler, koroziv ortama maruz kalmış sistemlerdeki kimyasal ve/ya fizikler değişim olarak algılanabilir. Hidroliz esnasında, ortama salınan katyonlar malzemenin kompozisyonu değiştirir. Metal oksit sistemlerin çözünme kinetiğini inceleyen iki tür disipliner yaklaşım vardır. Doğadaki mineral ve oksitlerin yıllar süren sıcaklık ve çevresel etkiler ile çözünmesini inceleyen mineralojistler, uzun dönemli modellemelerin yardımıyla kayaç yapıları ve oluşan jeotermal sular hakkında araştırmalarda bulunurlar. Ayrıca bu minerallerin zenginleştirilmesi esnasında safsızlıklarından arındırılması ve flotasyon işleminin sıcaklık ve süre ve solüsyon asiditesi gibi parametrelerinin belirlenmesi üzerine kinetik çalışmalar mevcuttur. Ayrıca nükleer atıkların saklanması için geliştirilen ve yüksek koroziv ortama maruz kalan camların kimyasal yapısının incelenmesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Bu konuda ikinci yaklaşım ise seramik bilimcilerin, toz-su süspansiyonlarının stabilitesini incelemesi üzerinedir. Çözünen katyonların belirlenmesi ve bu çözünmenin, çamur reolojisine ve sinterleme sonrası mikroyapıya etkisi üzerine çalışmalar vardır. Yukarıda bahsedilen kinetik çalışmaların aksine, termodinamiksel araştırmalarda çözünme kinetiklerini incelemek adına zamana bağlı deneylere gerek yoktur.

Perovskit yapıları seramikler, hemen hemen tüm metal oksitlerde olduğu çoğu sulu ortamda farklı derecelerde hidrolize uğrar, yani termodinamik olarak kararsızlardır. Bir sistemde kararsızlık, reaksiyonun spontan oluşması yani Gibbs serbest oluşma enerjisinin ($\Delta_r G^0$) negatif işaretli olması gerekmektedir (Eşitlik

5.1). Eşitlik 5.1' deki k değeri denge sabitidir. Eşitlik 5.2' deki köşeli parantezler aktiviteyi belirlemektedir. Katılar ve $H_2O(l)$ için aktivite değeri 1'dir.

$$\Delta_f G^0 = \Delta_f G_{\text{ürün}}^0 - \Delta_f G_{\text{reaktant}}^0 = -RT \ln K \quad (5.1.)$$

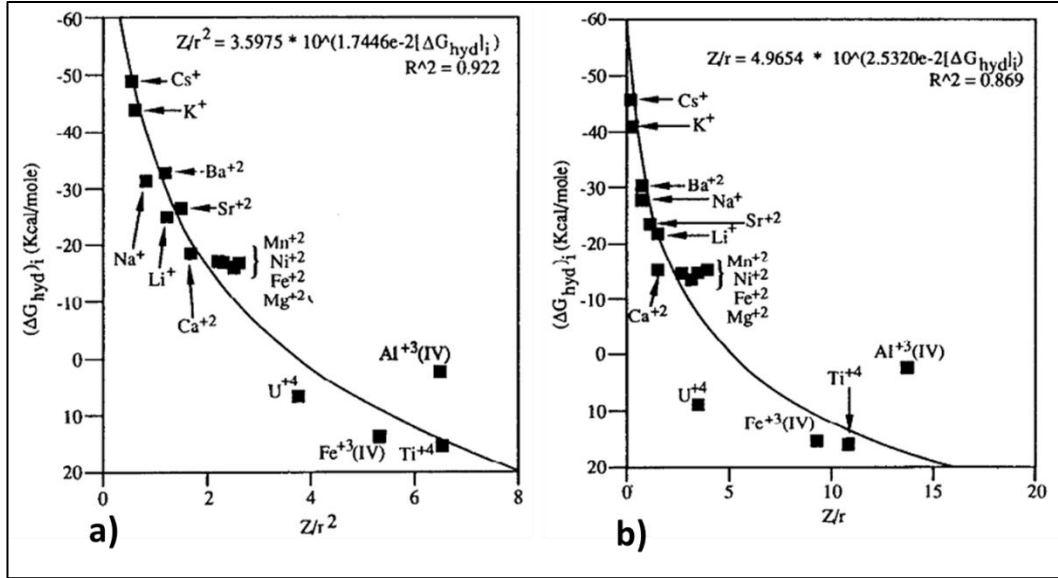
$$\log K = \log \frac{[\text{Ürün}]}{[\text{Reaktant}]} \quad (5.2.)$$

Shin ve arkadaşlarının nükleer atıkların muhafazasında kullanılan $MTiO_3$ – $M = Ca, Sr, Ba$ - sentetik kaya – synroc- seramiklerinin farklı sıcaklıklarda termodinamik ve kinetik çalışmalarının incelendiği temel çalışmada, çözünme reaksiyonunu serbestleşme enerjisinin deney düzeneği dahilindeki 25 – 300°C sıcaklıklar için negatif olduğu belirtilmiştir [35]. Wang ve arkadaşlarının piezoseramik tozlarının sudaki stabilitelerinin incelenmesi dahilinde yapılan çalışmalarda ise, baryum titanat ve kurşun zirkonat titanat sistemlerinin oda sıcaklığında termodinamik kararlılıkları da incelenmiştir. Yapılan hesaplamalarda, baryum titanat sisteminin sudaki gibbs serbest enerjisi -115.1 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değer baryum titanat tozların sulu ortamda kararlı olmadığını ve çözünmeye uğradığının yorumu olarak karşımıza çıkar. Bununla beraber kurşun titanat için oda sıcaklığında gibbs serbest enerjisi 60.6 kJ/mol iken kurşun zirkonat için bu değer -66.1 KJ/mol olarak bildirilmiştir [36]. Carol Jantzen'in camların korozyonu için kullandığı yaklaşımda [37], sistemin hidrasyonundaki gibbs serbestleşme enerjisi değeri ile iyonik potansiyeli (Z/r) ve iyonik alan kuvveti (F) (Eşitlik 5.3.) arasında bir ilişki olduğu savunulmuştur (Şekil 5.1). İyonik potansiyel ve $\Delta_f G_{\text{hid}}^0$ değeri arasındaki bağıntı yapı içindeki bağ kuvvetinden gelmektedir.

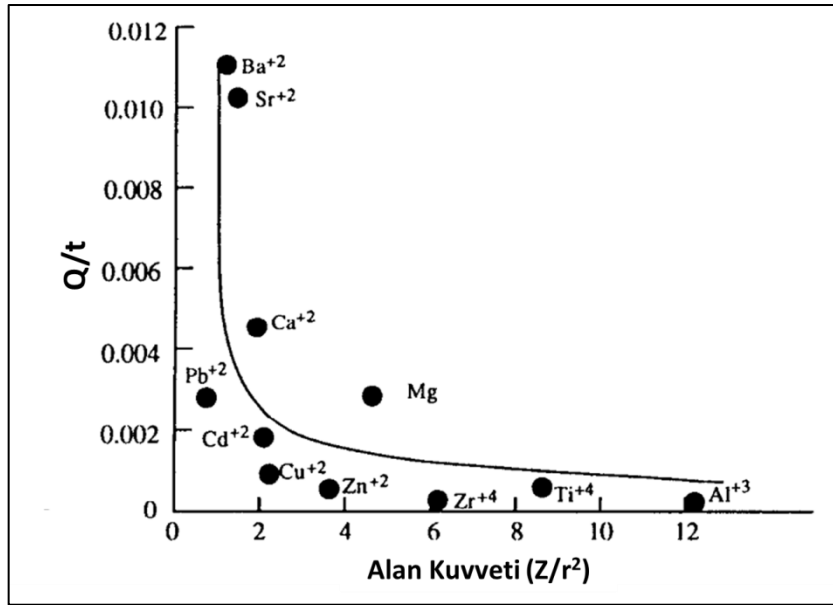
$$F = Z/R^2 \quad (5.3.)$$

İyonik alan kuvveti ve potansiyel kuvvet iyonların oksijen ile arasındaki bağ kuvvetini belirlemektedir. Z/r değeri metal, metal oksit hidroliz eşitlikleri ve izoelektrik noktaları ile yüksek oranda ilişkili olduğu literatürce desteklenirken, Feng' in çalışması [37], iyonik alan kuvvetinin kompleks cam tozlarının deiyonize su içindeki korozyon hızı üzerindeki etkisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre (Şekil 5.2) yüksek alan kuvveti (Z/r^2) değerleri, düşük korozyon hızlarına

sebeptir. Bu çalışma ile alan kuvveti değeri gibbs serbestleşme enerjisi ve dolayısıyla korozyon hızı arasındaki ilişki irdelenmiştir.



Şekil 5.1. Silikat ve oksitler için gibbs serbest enerjisinin (ΔG_{hyd}) a) İyonik alan kuvveti Z/r^2 b) İyonik potansiyeli (Z/r) ile ilişkisi [37]



Şekil 5.2. Cam tozu dayanıklılık testlerinde alan kuvvetinin (Z/r^2) etkisi [37]

Özellikle stokiometrik tutarlılığın çok önemli olduğu fonksiyonel seramiklerin şekillendirme işlemi sırasında hidrolize uğraması, bu süreç sonrasında farklı etkilere sebep olur. Bölgesel kimyasal farklılıkların performansı

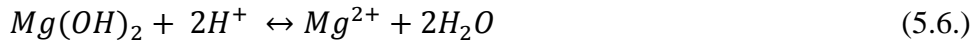
düşürme riski ile birlikte, sulu işlem sonrası çözünen katyonların yüzeye tekrar adsorbe olması sinterleme esnasında yüzeyden tane büyümesi gibi yapısal hatalara neden olur [27].

Kristalin ve camsı malzemelerin çözünmesi farklı mekanizmalar ile açıklanır [37]. Bunlardan ilki “kolay ayrışan eş çözünme” olarak tanımlanan, bileşeni oluşturan katyonların aynı oranda çözünmesini tanımlamak için kullanılan mekanizmadır. Sodyum klorürü örnek alırsak, bu sistemin suda çözünmesi şu şekilde gerçekleşir;



Eşitlik 5.4’de gerçekleşen reaksiyon pH’dan bağımsızdır ve denge noktasında sistem doyumluğa ulaşır ve reaksiyon durur. Kristal yapı çözüldükçe, taneler küçülür ve kristal yüzeyi üzerinde herhangi bir koruyucu tabaka oluşmaz (Şekil 5.3.a).

İkinci mekanizma ise “solvent ile kimyasal reaksiyona uğrayan eş çözünme (congruent dissolution) olarak tanımlanır. Burdaki çözünme asit-baz ya da hidroliz reaksiyonu ile gerçekleşir. Katı reaksiyon ürünü oluşmazken, yine yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşmaz (Şekil 5.3.a). Magnezyum oksit sistemini örnek verecek olursak, suda kararsız MgO bir dizi reaksiyona girerek (Eşitlik 5.5 ve 5.6) dengeye ulaşır. Ortamın pH’ının asidik derecesi artar ise reaksiyon tek basamağa indirgenir sonrasında reaksiyon hızı ve oluşan reaktantlar da farklı olabilir (Eşitlik 5.7).



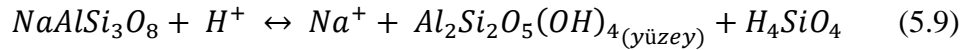
Kristalin “reaktant oluşturan özdeş olmayan çözünme” hali (incongruent dissolution) üçüncü mekanizma olarak karşımıza çıkmaktadır. Burada, katının ortamdaki sıvı ile reaksiyona girerek sonrasında farklı kompozisyona sahip bir katı oluşturması esastır. Oluşan katı reaktant, giren ürüne göre daha çözünürlüğü

daha az olduğu için reaksiyonun gerçekleştiği yüzey ya da yüzeye yakın kısımda bir bariyer oluşturur (Şekil 5.3.b). Stronsiyum titanat sistemi için bu mekanizmada stronsiyum iyonları çözünürken, reaksiyonun gerçekleştiği alanda titanyumca zengin, suda çözünmeyen bir tabaka oluşur (Eşitlik 5.8).

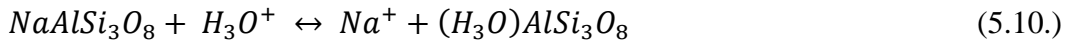


Yüzeydeki çözünme kinetiğe bağlı olarak değişmekle birlikte genellikle çözünen katyon için katı yüzeyden belli bir miktara kadar konsantrasyon sıfıra yaklaşır. Bu derinliğe kadar ortama geçen seçili katyonun dengesi solüsyonun pH tarafından belirlenir.

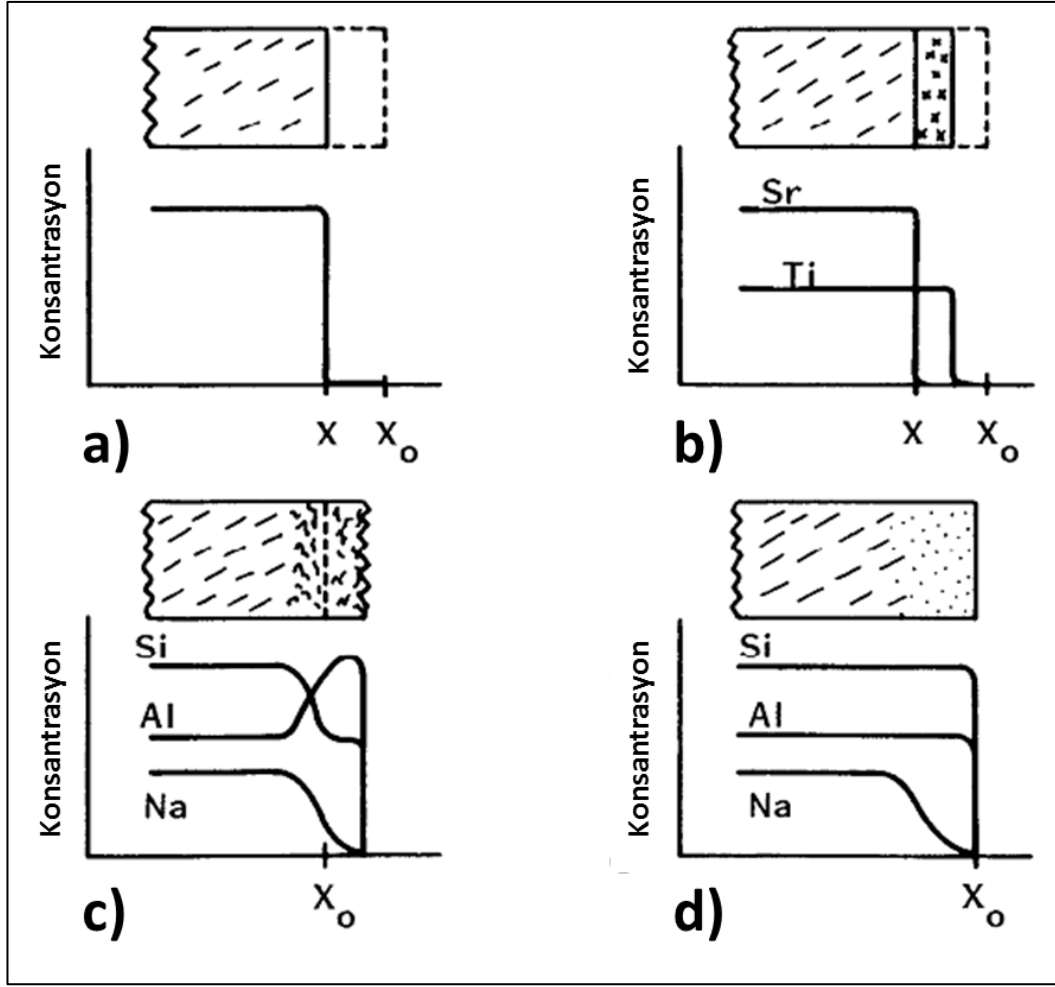
“Amorf tabakaların oluştuğu özdeş olmayan çözünme (incongruent dissolution) çözünme mekanizmaları içinde tanımlanan bir diğer mekanizmadır. Alumina silikat yapısı ele alındığında, reaksiyon sonucunda oluşan ürün, giren kompozisyonundan farklı olsa da, bu mekanizmanın üçüncü mekanizmadan farkı kristalin reaktant yerine yüzeyde polimerize silika-alumina tetrahedra kalıntı jel tabakasının oluşmasıdır (Eşitlik 5.9). Yüzeydeki bu jel tabakası yoğunluk ve yapısal farklılıkları da beraberinde getirir.



İyon değişimi mekanizması, sodyum alümina silikat için tanımlanan ikinci çözünme mekanizmasıdır. Burada, mobil yani hareketli katyon liç olurken, diğer kararlı yapı(lar) korunur (Şekil. 5.3.c.) Hidrojen ile katyon değişiminin oluştuğu reaksiyon eşitlik 5.10 deki gibidir.



İyon değişimi mekanizması ile jel oluşumu mekanizması arasında kesin bir ayırım yoktur. Bununla beraber bazı sistemler için sistemin termodinamiği ve kinetiğin göre arka planda gerçekleşen, Na^+ , Al^{3+} , Si^{4+} katyonları için eş çözünmelerde gerçekleşebilir.



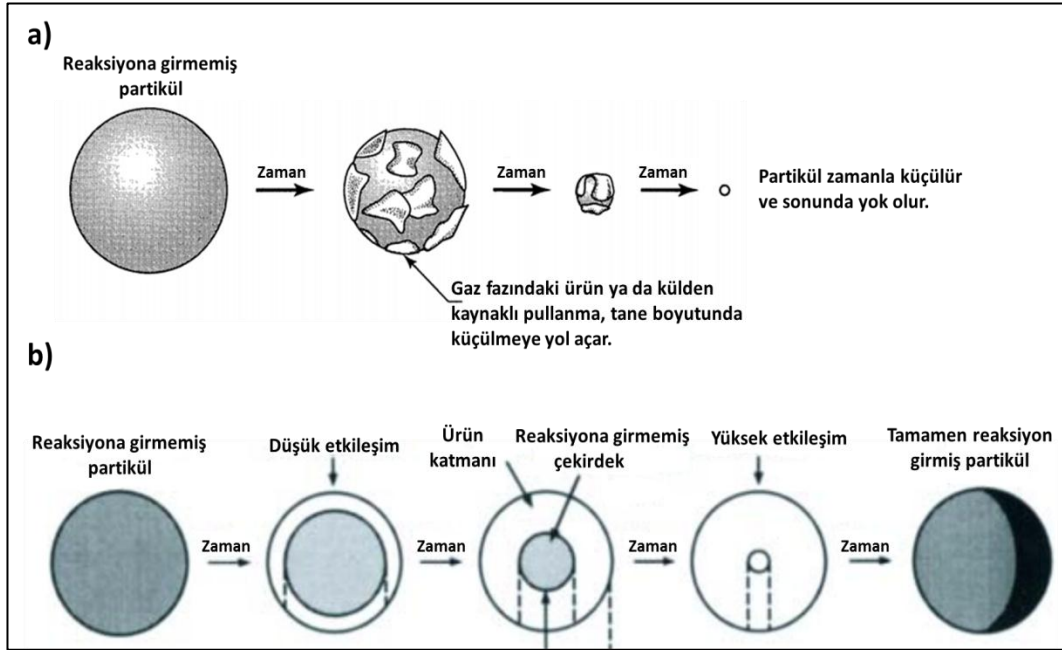
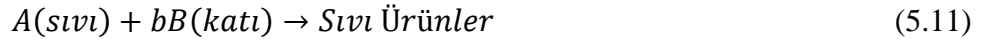
Şekil 5.3. Çözünme mekanizmalarının şematik gösterimi [2]. a) Tamamen çözünen ara yüzeye sahip eş çözünme b) Reaktif alanda çözünmeyen katı bırakan, eş olmayan çözünme c) Katı ve solvent arasında kimyasal reaksiyon oluşumu – korozyon – d) Sodyum aluminasilikat camında liç oluşumu [37]

5.1. Çözünme Olaylarında Kinetik Yaklaşımlar

Metal oksitler bahsedilen mekanizmalar ile sulu ortamda çözünmeyle dengeye ulaştıklarında, sistemde belirli bir katyon miktarı gözlenir. Başlangıç $t=0$ noktası anında sisteme konulan metal oksitin çözünme hızı, reaksiyonun dengeye gelme isteği yüzünden çok yüksektir. Çözünme devam ettikçe, çözünen katyonların (ya da bileşiklerin) çözünme hızı azalır ve sonunda sifıra yaklaşır.

Etkileşim sırasındaki genel reaksiyonu tekrar ele alırsak, Eşitlik 5.11'e benzer çözünmelerde, partikül yüzeyinde pulsu kül tabakası olarak adlandırılan bir hassas bir reaksiyona girmeye hazır geçiş fazı oluşur. Zaman ve sıcaklığın

etkisiyle partikül boyutunda bir küçülme gözlenir. Bu olaya küçülen küre (shrinking sphere) adı verilir (Şekil 5.4.a). Bu pulsü yüzeye kül denmesinin sebebi genelde yanma reaksiyonlarının bu modele uyarlanmasından ötürüdür. Katı-sıvı ara yüzeyindeki oluşan hidroliz reaksiyonundan katı ya da katı ve sıvı ürünler oluşuyor ise (eşitlik 5.12 ve 5.13) partikül boyutu değişmeden, yüzeyde yeni katı kabuğun oluşumu görülür. Oluşan katı kabuk zamana ve ya ortamın sıcaklığına göre kalınlığı değişen bir kabuk olup, partikülün iç kısmında reaksiyona girmemiş bir çekirdek bulunur. Bu duruma ise küçülen çekirdek (shrinking core) modeli denir (Şekil 5.4.b).



Şekil 5.4. a) Küçülen küre modeli b) Küçülen çekirdek modeli [38]

Kristalin malzemelerin katı-sıvı ara yüzeyindeki çözünme modelleri, genel profili göstermek açısından klasik reaksiyon kinetikleri ile açıklamakla birlikte, çözünme sırasında kompleks sistemlerde birden fazla basamaklı reaksiyonlar olur

[37]. Yukarıda anlatılan iki durum için de geçerli reaksiyon basamakları sırasıyla şu şekilde gerçekleşir:

- a) Korozif reaktantın yüzeye taşınması,
- b) Korozif reaktantın yüzeye adsorbe olması,
- c) Adsorbe olmuş agresif elemanların yüzey ile kimyasal reaksiyonu,
- d) Kimyasal reaksiyon sonrası kopan katyonların desorpsiyonu,
- e) Bu katyonların solüsyona doğru taşınımı.

Bu zincirleme reaksiyonlarda, sistemin toplam hızını en yavaş basamak belirler. Genel yaklaşım bu yavaş basamakların taşınım (a ve ya e) ve ya yüzey kinetikleri (c) olduğu yönündedir. Fakat, çözünme olayında korozif reaktant görevini farklı pH ya da sıcaklıklardaki su üstlendiği için, dinamik ortamlarda da bu aşamanın yavaş basamak olarak gösterilmemesi gerekir. Bunun dışındaki yüzey taşınımı ve yüzey kinetiği basamakları, sistemin hızını belirleyen basamaklardır. Taşınım kontrollü reaksiyonlarda, yüzey reaksiyon kinetikleri çok hızlı olmasının aksine, iyonların katı-sıvı ara yüzeyine taşınımı yavaş olur ve reaksiyon hızı limitini taşınım belirler.

Literatürde rastlanan temel [38,39] ve uygulamalı [40-44] çalışmalarda, korozif ortama maruz kalan oksit sistemlerin çözünme mekanizmasının araştırılması üzerine matematiksel modellemeler geliştirilmiştir. Kimyasal reaksiyon modellerine göre küçülen küre modelinde zamana ve ya sıcaklığa bağlı bir şekilde partikül çapı daraldığından (Şekil 5.4.a) sistemdeki limitleyici basamak sadece yüzey reaksiyonu olarak gösterilmiştir. Buna göre, yüzey reaksiyon kontrollü küçülen küre modelinin uygun olduğu sistemlerin Tablo 5.1’de gösterilen fonksiyonun hızı tane boyutuyla birinci dereceden doğru orantılı olup, zamana bağlı çözünme eğilimleri, bu fonksiyona uyarlandığında birbirini takip eden deney verileri lineer olmalıdır. Partiküllerdeki mekanizmaların ikincisi olan küçülen çekirdek modelinde ise limitleyici basamaklar katı-sıvı ara yüzeyler için difüzyon kontrollü ve ya yüzey reaksiyon kontrollü olabilir. Gaz – katı arayüzeyler için film difüzyonu olarak adlandırılan ve sistemdeki serbest gaz moleküllerinin katı yüzeyine difüzyonu sırasındaki basamağın olası kontrolü etkisi için belirlenen fonksiyonlar vardır. Fakat belirtildiği üzere, katı-sıvı ara

yüzeylerde bu tür bir film difüzyonu gözlenmez. Matematiksel fonksiyonların partikül şekli ile değiştiğini dikkate alarak, literatürde küresel, silindirik ve plaka şekilli taneler fonksiyonlar mevcuttur. Küp ya da tetragonal partiküller için de küresel fonksiyonlar kullanıldığı için küçülen çekirdek modeli için KNN tozları için sadece küresel fonksiyonlar kullanılacaktır. Küçülen çekirdek modelinde Tablo 5.2’de gösterilen fonksiyon hızları için fonksiyonlara bakıldığında difüzyon kontrollü çözünme ve yüzey reaksiyon kontrollü çözünme fonksiyonları arasındaki bariz farkın partikül tane boyutu ile etkileşimi olduğu görülmektedir. Difüzyon kontrollü çözümlerin zamana bağlı hızı tane boyutunun ikinci derecesiyle doğru orantılı iken, yüzey reaksiyon kontrollü çözünmenin hızı tane boyutunun birinci derecesiyle doğru orantılıdır. Küçülen çekirdek modeline göre çözünen ya da reaksiyona giren sistemlerde zamana bağlı eğilimler Tablo 5.2.’ye uyarlandığında, birbirini takip eden veriler lineer olmalıdır. Formüllerdeki X_B partikül yarıçapının son ve ilk haline göre orantısal küçülmenin değeri iken, bazı araştırmacılar [43], çok bileşenli (çok katyonlu) sistemler için bu değeri kantitatif ağırlık farkı oranı olarak da kullanmışlardır (Eşitlik 5.14). Buradaki W_0 , başlangıç durumundaki ağırlığı belirtirken, W ise t zamanındaki ağırlığı simgeler. Sonuç olarak $\Delta W_{t,sol}$, solüsyonda t anındaki ağırlık kaybını vermektedir.

Tablo 5.1. Küçülen küre modeline uyan sistemler için matematiksel fonksiyonlar

Partikül Geometrisi	Yüzey Reaksiyon Kontrollü
$Küresel = X_B = 1 - (r/R)^3$	$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{AB}}$
$X_B =$ orantısal ifade $= 1 - \left(\frac{r_t}{R}\right)^3$, $R =$ partikül yarıçapı, $r = t$ anındaki reaksiyon yüzey yarıçapı, $\rho_B = B$ 'nin molar hacmi (mol/cm^3), $k_r =$ Birinci dereceden yüzey reaksiyonu hızı sabiti, $C_{AB} = B$ içindeki A konsantrasyonu	

$$X_B = \alpha = \frac{W_0 - W}{W_0} = (\Delta W)_{t,sol} / W_0 \quad (5.14.)$$

Tablo 5.2. Küçülen çekirdek modeline uyan sistemler için matematiksel fonksiyonlar

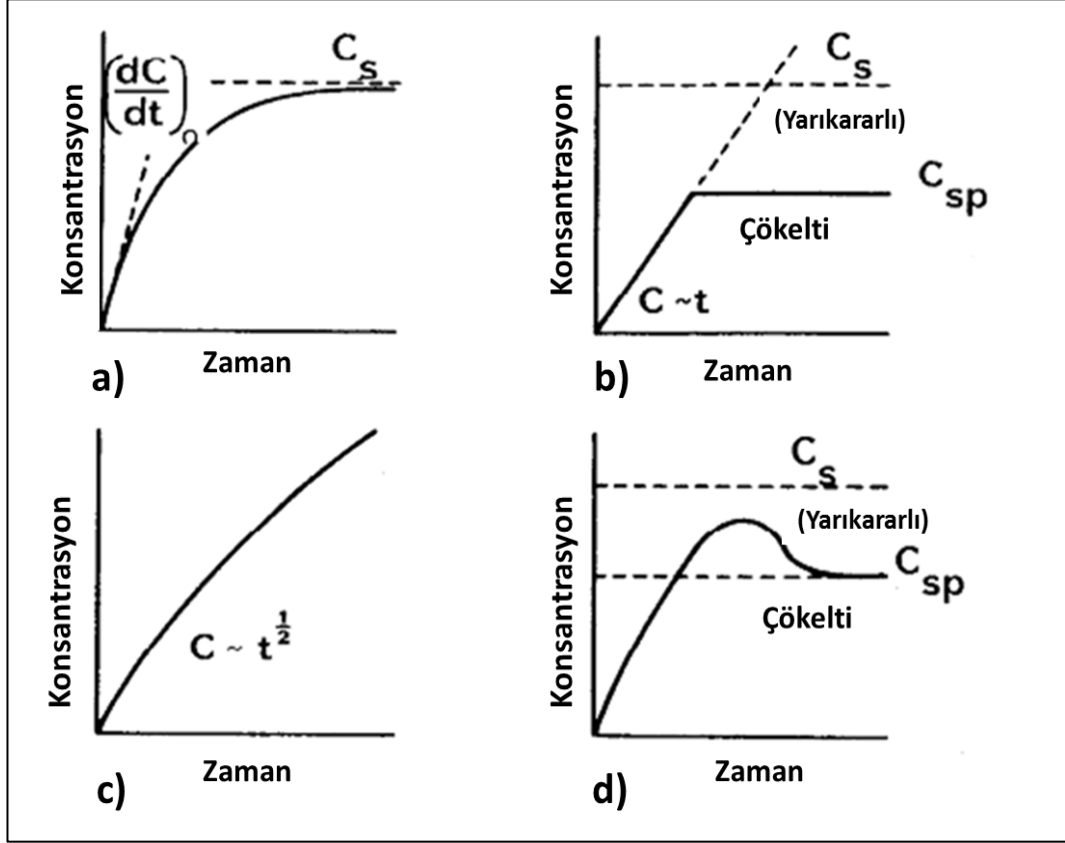
Partikül Geometrisi	Difüzyon Kontrollü	Yüzey Reaksiyon Kontrollü
Küresel = $X_B = 1 - (r/R)^3$	$t/\tau = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{AB}}$	$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{AB}}$
Plaka = $X_B = 1 - (x/L)$ L= Plaka kalınlığı	$t/\tau = X_B^2$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{AB}}$	$t/\tau = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_r C_{AB}}$
Silindir = $X_B = 1 - (r/R)^2$	$t/\tau = X_B + (1 - X_B) \ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{AB}}$	$t/\tau = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{AB}}$

X_B = orantısız ifade = $1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$, R= partikül yarıçapı, r= t anındaki reaksiyon yüzey yarıçapı, ρ_B = B'nin molar hacmi (mol /cm³), D_e = Korozif reaktantın difüzyon katsayısı, k_r = Birinci dereceden yüzey reaksiyonu hızı sabiti, C_{AB} = B içindeki A konsantrasyonu

Oksit sistemlerde taşınım kontrollü reaksiyonu Eşitlik 5.15 deki gibidir. Eşitlikte C_s t=0 anında katı konsantrasyonunu verirken, çözünen katı miktarı sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu ile eksponansiyel olarak artmaktadır. Seramik tozlar suda çözüldüğünde, ortama salınan serbest katyonlar sisteme herhangi bir müdahale edilmez ise, kimyasal denge ile tersinir yönde reaksiyona girmek yerine, reaksiyona girmeden ortama bulunurlar. Ortamdaki serbest katyonların zamana göre değişimi kimyasal doygunluk (C_s) ile açıklanan $t = x$; $x \neq 0$ anında yatay eksene paralel hale gelmeye çalışan bir eğri görülür (Şekil 5.5.a). Bir diğer olasılık ise solüsyondaki diğer bileşenlerle reaksiyona girerek yarı kararlı ya da kararlı yapıda bileşik oluşturabilirler. Böylelikle ortaya çıkan yeni ürün tekrar sulu ortama maruz kalarak başka zincirleme reaksiyonun reaktantı olurlar. Yeni zincirleme reaksiyonlarda, yarı kararlı yapının oluşmadan çökelti oluşturmasıyla sonuçlanacağı gibi, (Şekil 5.5.b), kinetik olarak yavaş ilerleyen bir hızda yarı kararlı yapının ortamda bulunduktan sonra zamana bağlı ikincil faz oluşturması ve dengeye noktaya oluşması görülebilir (Şekil 5.5.c). Difüzyon kontrollü çözünme kinetiğinin baskın olduğu durumlarda ise, taşınımı engelleyici çözünmeyen kısım,

zamana bağılı konsantrasyon zamanın kareköküyle orantılı parabolik fonksiyon eğrisi gösterir.

$$C(t) = C_s (1 - e^{-Kt}) \quad (5.15.)$$



Şekil 5.5. Farklı mekanizmalar için çözünme kinetiği eğrileri; a) Sıvı ortam içinde dengeye gelmiş katı çözünmesi b) Hızlı çökeltinin görüldüğü lineer kinetik c) Difüzyon kontrollü kinetiğin görüldüğü parabolik eğri d) İkincil çökelti kinetiğinin yavaş olduğu lineer kinetik [37].

5.2. Sistem Değişkenleri

Çözünme kinetikleri ile ilgili çalışmalar genellikle zamana bağılı sudaki katyon konsantrasyonu olarak ya da zamana bağılı birim alanda salınan katı ağırlığı olarak ifade edilir. Dolayısıyla çözünen katının yüzey alanı / solüsyon hacmi oranı bu tür kinetik çalışmalar için önemli bir parametredir. Çünkü bir sistemde aktif alan her zaman yüzey ve yüzeye yakın kısımlardan oluşur. Bu yüzden salınan katyonların kinetik olarak dengeye ulaşma süresi, kesinlikle yüzey alanı / hacim oranı ile değişebilir bir değerdir. Buna karşın yüzey alanı / hacim

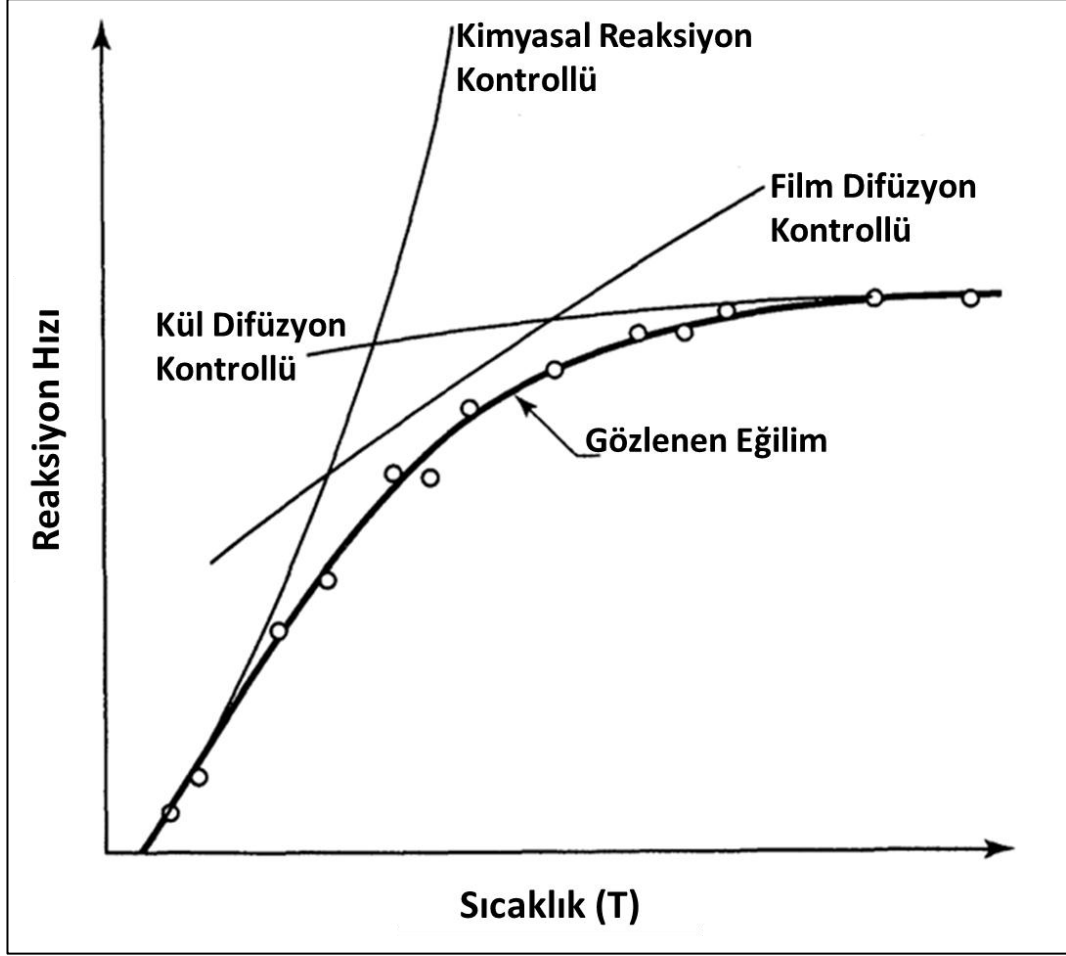
oranı üzerinden kinetik açıdan yorum yapmak bazı yönlerden problemlidir. Çünkü yüzey alanı çözünme devam ettiği sürece ortamın korozifliğine göre değişebilir. Yani $SA(t_0) / V$ oranı ile $t = x$ zamanındaki $SA(t_x)/V$ oranı birbirine eşit olmayabilir. Bunun olay gerilim korozyonu çatlaması (stress corrosion cracking) olarak adlandırılır. Korozif solusyon içindeki tozların geçen zaman içinde yüzey mukavemetini yitirmesi, karıştırmanın etkisi ile yüzeyde oluşan mikro çatlakların yeni yüzeyler yaratmasıyla yüzey aşınması artar. Bu etki seramik tozların değirmende öğütülmesi esnasında değirmen bilyalarının çarpışma etkisi ile artarken, tozların tane boyutunu düşürür.

Çözünme deneylerinde bir sistem değişkeni olarak pH, iki türde uygulanır. Bunlardan ilki serbest sapma “free drift” olarak adlandırılan ve kapalı sistemler için kullanılan bir terimdir. Bu modda sistemin pH ı deneyin başlangıcında ayarlandıktan sonra çözünme ile dürtülen pH değişimi yani serbest sapması gözlenir. Çözünme reaksiyonu, sudaki serbest H^+ ya da OH^- iyonlarını kullandığından ötürü çözünme mekanizmalarının ve denge halleri gözlenebilmektedir. İkinci mod ise statik “stat” olarak tanımlanır. Çözünme deneyinin başlangıcından sonuna kadar kontrol edilen pH’ın belirli aralıklarda ilk değerine sabitlenmesi işlemidir. Statik modun amacı sabit H^+ ve OH^- konsantrasyonları sabit kaldığı için sistemin girenler yönünde miktarsal azalmasının önlenmesi ve reaksiyonun her zaman ürünler yönünde oluşmasını sağlamaktır. Böylelikle çözünme hızı sabitleri daha hassas sonuçlar vermektedir.

Çözünme reaksiyonlarının çoğu sıcaklıkla birlikte eksponansiyel Arrhenius eşitliğine göre artmaktadır (Eşitlik 5.16). Çözünme deneylerinde sıcaklık seramik bilimciler tarafından çok kullanılmayan deney değişkenidir. Genellikle mineral kayaçların ve nükleer korumalı camların çözünmesini inceleyen çalışmalarda görülür. Farklı sıcaklıklarda yapılan çözünme deneylerinde konsantrasyon / T grafiklerinin lineer doğru eğimleri ile sistemin aktivasyon enerjisi bulunabilir. Buna ek olarak sıcaklığın sistemin çözünmesini kontrol eden mekanizmasını değiştirmesi de olasıdır. Şekil 5.6’de görüleceği üzere, sistemin reaksiyon davranışı düşük sıcaklıkta kimyasal (yüzey) reaksiyon kontrollü fonksiyon olarak belirlenirken, sıcaklık arttıkça film difüzyon kontrollü

modele uyar. Yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon hızı yataya yaklaşır. Bunun nedeni ise küçülen çekirdek modeline göre, hızı belirleyen faktörün kabuk tabakanın içinden yüzeye doğru (ya da tersine) gerçekleşen difüzyon – taşınım – olay olduğunu gösterir.

$$Hız = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (5.16.)$$



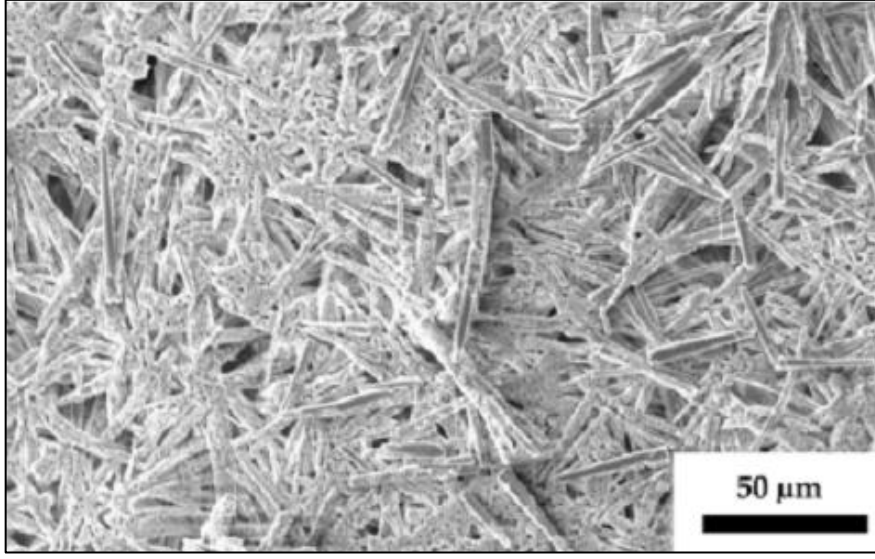
Şekil 5.6. Sıcaklığa göre reaksiyon hızının değişimi

6. SULU SİSTEMLER İÇİN KARARLILIK VE KAPLAMA ÇALIŞMALARI

Seramik süspansiyonlarda yüzey ve kolloid kimyasının önemi, sulu ortamda meydana gelen etkileşimler ve bu etkileşimlerin sonuçları hakkında bilgi ve açıklamalara bölümlerde yer verilmiştir. Bu bölümde metal oksitlerde genel bir sorun olan sulu ortamda çözünme durumu ile ilgili literatürde ilgili oksitler için alınan önlemler ve elde edilen sonuçlar hakkında durum değerlendirmesi yapılacaktır.

Seramik tozlar karakteristik özelliklerinden dolayı sulu ortamda farklı pH'larda çözünmeye eğilimli olabilirler. Bu durum, tozların sulu süspansiyonlarında stabilite sorununa yol açar. Stabilite problemi, sistemde çözünme devam ettikçe, yani katyon salınımı sürdükçe karşılaşılan bir problemdir. Partikülden ayrılan katyonların sistem stokiyometrisini bozması bir yana, salınan katyonların sıvı katı ara yüzeylere yerleşip çamur reolojisini değiştirmeleri olası bir sonuçtur [45].

Çözünen katyonların sulu ortamda serbestçe dolaşmasının yanında ikinci bir olasılıkta, Şekil 5.5.b ve 5.5.d'deki bir davranışta, solüsyonda çözülmüş diğer serbest bir bileşen ile birleşip çökelti oluşturma ihtimalinin olmasıdır. Bu durum perovskit yapılı $BaTiO_3$ piezoseramik sistemi için görülen bir durumdur. Toprak alkali metal katyonu olan baryumda (Ba^{2+}) ve suda çözülmüş karbondioksit (H_2CO_3)'in sulu süspansiyonda bir süre sonra baryum karbonat ($BaCO_3$) oluşturduğu literatürce desteklenmiştir [27,29, 45-49] (Şekil 6.1). Çözünme olağan bir şekilde yüzeyden başladığı için oluşan çökelti de yüzeyi kaplamaktadır. Meydana gelen çökelti oluşumu, baryum titanat yüzeyi ve su ile etkileşimi kestiğinden, karbonat kaplaması çözünmeyi sınırlayıcı etki yapar. Dolayısıyla, yüzeyde meydana gelen baryum karbonat oluşumu, baryum titanat sisteminin çözünmesini engelleyici bir doğal kaplama olarak sayılabilir.



Şekil 6.1. BaTiO₃ sulu süspansiyonunun gaz-sıvı ara yüzeyinden alınan BaCO₃ tabakasının SEM görüntüsü [27]

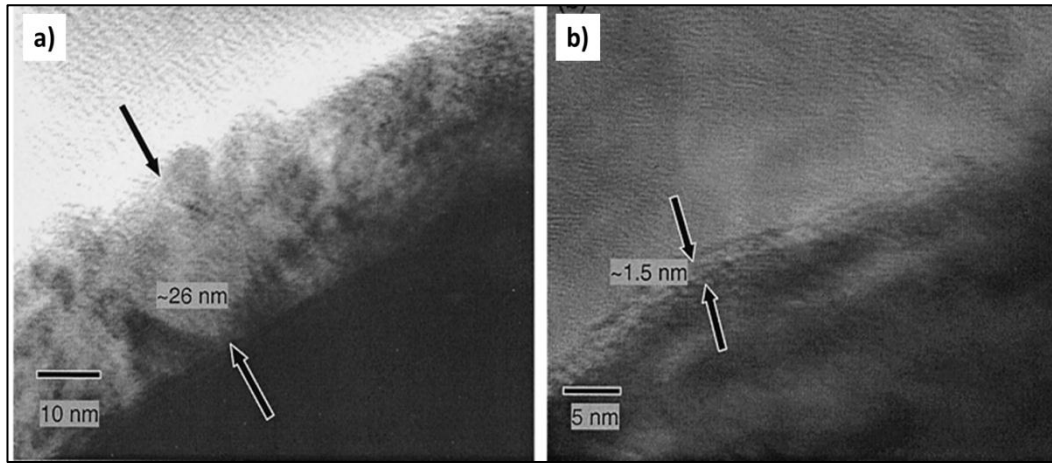
Baryum titanat gibi ticari olarak fazla kullanılan ileri teknoloji seramik sistemleri için sulu şekillendirme esnasında çözünmeyi engellemek adına yapılan farklı kaplama denemeleri mevcuttur. Bu konuda kaplama araştırmalarını organik tek ve/ve ya çift kaplamalar ve inorganik (metal oksit kaplamalar) olarak iki ayrı grupta incelemek gerekir.

6.1. Organik Kaplamalar

Organik kaplamalar, malzeme yüzeyindeki potansiyel yük kuvvetlerinin etkisiyle, bağlanan ve bu yolla sıvı-katı ara yüzeyi arasındaki etkileşimi azaltan kaplamalardır. Dolayısıyla organik kaplamalarda, çekim oluşması açısından partikül şarjı ile kaplanacak organik yükün zıt işaretli olması gerekmektedir. Yüzey yükleri bakımından aniyonik (-), kationik (+) ve iyonik olmayan (0) olarak üçe ayrılan organikler olarak malzemenin pH ile değişken yüzey yüküne seçilmelidir. Ayrıca, organikler yapısı, bazı uç durumlarda (aşırı bazik ya da asidik) bozunabildiğinden, bu husus da dikkate alınmalıdır.

Organik kaplama ile pasivasyon çalışmalarının literatürdeki başarılı örnekleri arasında yüzey üzerine oksalik asit kaplaması önemli yer alır. Mandanas ve arkadaşlarının aniyonik bir elektrolit olan oksalik asit kullanarak mangan çinko ferrit sisteminin stabilizasyonu üzerine yapılan çalışmada, asidik ortamda

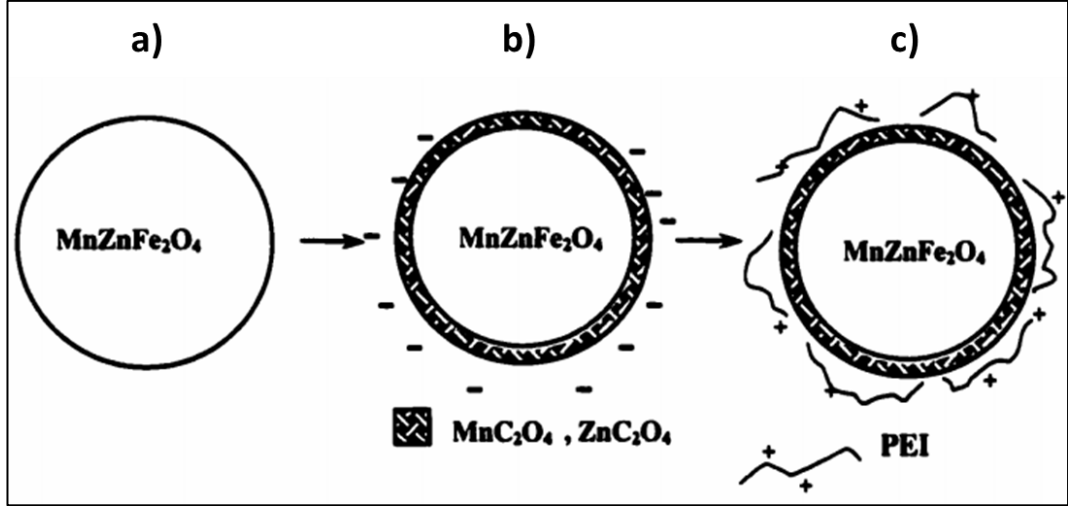
zeta potansiyeli pozitif duruma geçen partiküllerin oksalik asit ile kaplanarak yüzeyde metal oksalat oluşması sağlanmıştır. Suda çözünürlüğü oldukça az olan metal oksalat kabuk, sistemin stabilizasyonu sağlamıştır [47]. Oksalik asit ilavesiz ve katı oranının % 0,5'i kadar oksalik asit ilaveli sulu süspansiyonlardan alınan tozlara ait yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntülerine göre oksalat ilavesiz deneyden elde edilen tozda yüzeyde 26 nanometre kalınlığında amorf, bulutumsu tabaka gözlenmiştir. Bu görüntü sistemde eş olmayan çözünmenin varlığının göstergesidir. Zira amorf tabakadaki katyonlar çözünmeye uğramazken, partikül yüzeyinden başlayarak çekirdeğe yönelen bir tabakada çözünen katyonların olduğunu belirtir. Oksalik asit ilaveli tozun yüzeyinde ise bulutumsu amorf tabakaya ait herhangi bir kontrast farkı görülmemektedir. Bununla birlikte yüzeyde oluşan ve partikülü saran 1.5 nanometre kalınlığında oksalat tabakası, sulu süspansiyonun stabilitesini sağlamada yardımcı olur. Oksalik asit ile yapılan pasivasyon çalışmalarında bir diğer odak sistem de baryum titanattır. Adair ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada tıpkı MZF sisteminde olduğu gibi baryum titanat yüzeyinde de baryum ve oksalat iyonlarının oluşturduğu BaC_2O_4 – baryum oksalat – yüzeyi pasivize eder [27].



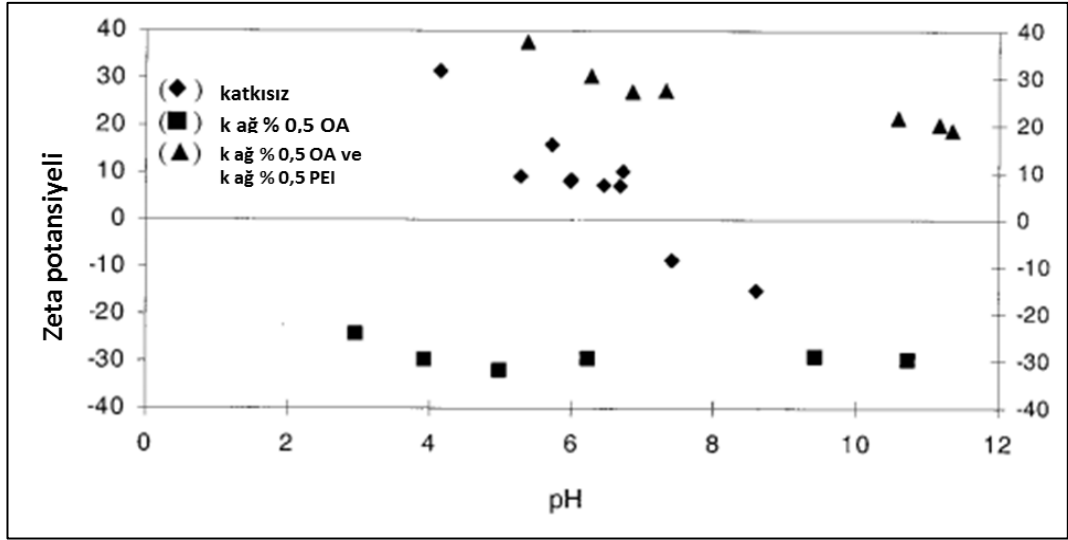
Şekil 6.2. a) Katkısız MZF b) Katı oranının % 0,5 oranında oksalik asit ilave edilmiş sulu süspansiyonlarından 24 saat sonra alınan $(Mn,Zn,Fe)Fe_2O_4$ -MZF- partiküllerinin yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu görüntüleri [47]

Organik elektrolitlerin bir diğer kullanım alanı da çamur reolojisini ayarlamaktır. Yüksek katı oranı sağlamak adına, partikül yükü ve döküm çamurunda kullanılan plastikleştirici, dağıtıcı ve diğer katkıların birbiriyle uyumu

ile optimum viskozite ve stabilizasyon sağlanabilmektedir. Yine Mandanas, MZF sistemini asidik ortamda oksalik asit ile kaplandıktan sonra yüzeyi negatif şarjlı partiküllerini, katyonik bir elektrolit olan polietilenimin (PEI) ile kaplamıştır (Şekil 6.3). Yüzey yükünü stabilite bölgesine çeken ve işaretini pozitif işarete çeviren bu çift kaplama uygulamasına ait zeta potansiyeli ölçümleri Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



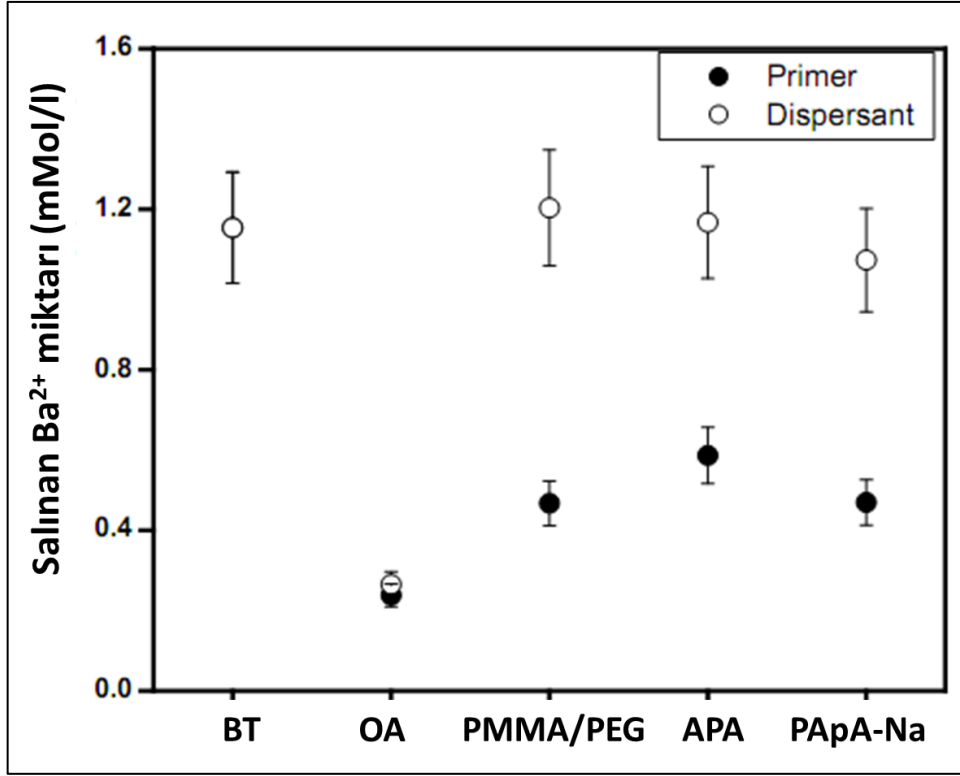
Şekil 6.3. MZF partiküllerinin pasivasyonu süresince a) Kaplanmamış partikül b) Oksalik asit ile kaplanmış partikül c) Oksalik asit üzerine PEI kaplanmış tozun şematik gösterimi [28]



Şekil 6.4. Ağırılıkça % 1 MZF sulu süspansiyonuna ait katkısız, oksalik asit ve oksalik asit üzerine PEI kaplanmış deneylere ait zeta potansiyeli değerleri [28]

Grafikten görüleceği üzere, katkısız MZF süspansiyonu bilindik metal oksit eğilimi ile, bazik ortamda negatif yüke, asidik ortamda ise pozitif yüke sahip süspansiyondur. Süspansiyona oksalik asit eklentisi, oksalik asidin aniyonik karakteristiği ile sistemin zeta potansiyelini geniş bir alanda -30 mV değerlerine çekmiştir. Oksalik asit üzerine kaplanan katyonik karakteristiğe sahip polietilenimin, zeta potansiyeli +35 - 40 mV olarak ölçülmüştür.

Literatürde oksalik asit ve polietilenimin dışında farklı organikler üzerine çalışmalar da yapılmıştır. Yoon ve arkadaşlarının baryum titanat sistemindeki baryum $-Ba^{2+}$ - kationunun çözünmesini engellemek adına farklı kaplama basamakları ve dispersantların kullanıldığı çalışmada, dispersantların çözünme engelleyici etkileri, hazırlanan süspansiyonların vizkozite değerleri ve şerit döküm performansları incelenmiştir [48]. Kaplama tekniği olarak kimyasalın direk herhangi bir kurutma aşaması olmadan çamura eklenmesi olarak adlandırılan dispersant modu ve yine aynı işlemde geçen düzenden hemen sonra hızlı bir kurutma işlemi ile yüzeye adsorbe olan kimyasalın çözünmeye karşı bir bariyer oluşturması tekniği olarak adlandırılan PAL – pasivasyon ajanı tabakası, primer – modu kullanılmıştır. Kimyasal olarak da polietilenglikol yan zincirli polimetilmetakrilat (PMMA/PEG), poliakrilik amonyum tuzu (APA), poliaspartik asit sodyum tuzu (PAPA-Na) ve oksalik asitin (OA) kullanıldığı deney tasarımında, sterik olarak bağlanan kimyasallar için, dispersant modunda çözünmeyi azaltıcı etkiye rastlanmamıştır. Fakat primer modda, oksalik asitten sonra PMMA/PEG ve PAPA-Na kimyasallarının çözünmeyi baskılayıcı etkide oldukları gözlenmiştir.



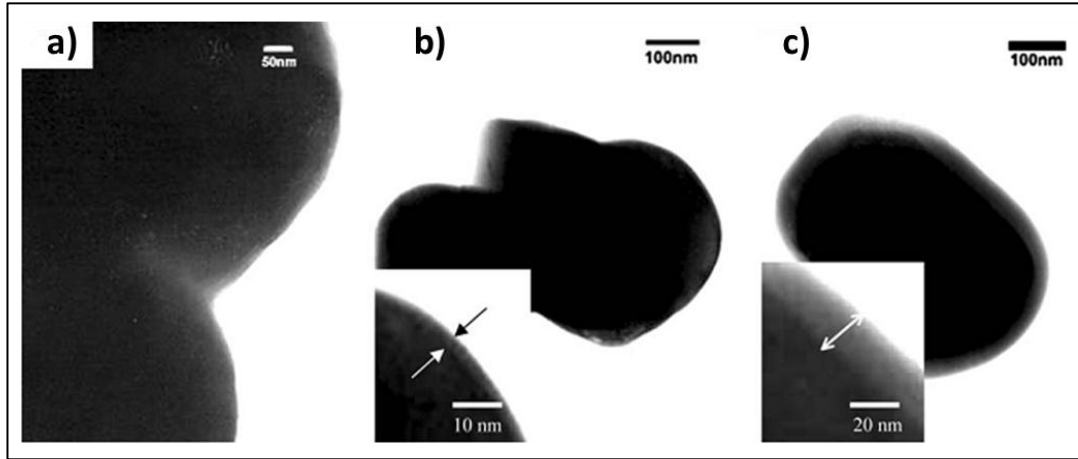
Şekil 6.5. Baryum titanat sisteminin pH 8’de iki farklı kaplama metodunda ve farklı kimyasallarda 24 saat yaşlandırılması sonucu, salınan katyon miktarlarının karşılaştırılması [48]

6.2. İnorganik Kaplamalar

Partikül üzerine inorganik kaplamalardaki temel motivasyon çekirdek bileşen ile sıvı ortam arasındaki etkileşimi azaltmak ve buna ek olarak, kaplama malzemesinin özelliklerine göre, toza ekstra özellikle kazandırmaktır. Geleneksel dielektrik seramik üretim yöntemlerinde Bölüm 3’te de özetlendiği üzere ana oksitin yanında katılacak (dopant) oksit toz, yaş mekanik karıştırma tekniği ile bilyalı değirmende işlenir. Daha sonra süreci şerit döküm ve sinterleme basamakları izler. Şerit döküm teknolojisinin ilerlemesi ile ince şeritlerin elde edilmesi, düşük tane boyutlu tozların ihtiyacını doğurmuştur. Geleneksel yöntemle bilyalı değirmenden üretilen (100-200 nm) katkılı tozlarda homojenite ve dağılım problemleri görülür [50]. Bu problem daha sonra, taneler arasında katkılama etkisini azaltır ve dolayısıyla sistemin dielektrik sabiti düşer. Kimyasal kaplamanın bu noktada konvansiyonel katkılama karşısında avantajı ortaya çıkar. Kaplama yöntemi ile ana matriksin çevresine kabuk oluşturacak dopant homojen şekilde kaplanabilmektedir. Çekirdek üzerine heterojen çöktürme metal oksit

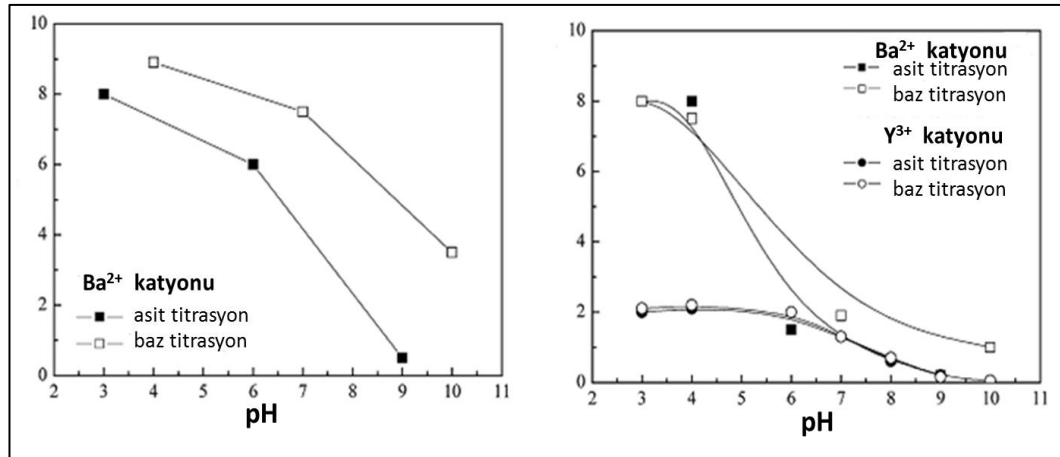
üzerine metal oksit kaplamada kullanılan bir tekniktir. Kaplama verimi kullanılan ortamın pH'ı, sıcaklığı, iyonik kuvveti gibi parametrelere bağlıdır. Böylelikle optimum koşullar ile dış katmanda oluşan suda çözünmeyen bir metal oksit kaplama (kabuk), iç yapının (çekirdek) su ile temasını keserek sistemi suda çözülmeye elverişli hale getirir.

Ticari olarak oldukça yaygın kullanımı olan baryum titanat, literatürde kaplama çalışmalarında çekirdek dielektrik malzeme olarak da kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, kimyasal yolla yüzey modifikasyonu sağlanan baryum titanat tozların çözünme davranışı ve piezoelektrik performansı üzerine deneyler yapılmıştır. Kaplama ve aynı zamanda katkılama elementi olarak yitrium örnek bir çalışmadır [51]. Sıvı kimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen kaplanmış tozlarda, yitrium kaynağı olarak yitrium nitrat heksahidrat ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) karbonat ajanı olarak ise üre kullanılmıştır. Fırında 6 saat boyunca $90\text{ }^\circ\text{C}$ tutulan toz, nitrat, üre içeren solüsyonda çekirdek baryum titanat, üzerine kaplanan sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olan yitrium karbonat $Y_2(CO_3)_3$ kaplanmıştır. Farklı yitrium nitrat konsantrasyonları kullanılarak yapılan kaplama çalışmalarına ait TEM görüntülerine göre, baryum titanat yüzeyinde kaplama kalınlığı 1 mM yitrium nitratta yaklaşık 5 nm, 2mM yitrium nitratta yaklaşık 20 nm olarak görülmüştür (Şekil 6.6).



Şekil 6.6. a) 0,5mM b) 1 mM c) 2 mM yitrium nitrat konsantrasyonlarında kaplanmış baryum titanat tozlarına ait TEM görüntüleri [51]

Yttriyum kaplı baryum titanat ile kaplanmamış baryum titanat tozlarının çözünme davranışı incelendiğinde, kaplamanın asidik ortamda baryum – Ba^{2+} salınımını durdurucu bir etki yapamamıştır (Şekil 6.7). Zira Şekil 6.7.b’den de görüleceği üzere asidik ortamda aynı zamanda yttriyum katyonu da belirlenmiştir. Bu veri, yttriyum karbonatın asidik ortama dayanıksızlığı ile kaplamanın da bozunduğuna işaretir. Her iki tozda da katyon salınımı yaklaşık 8 mMol/L’dir. Nötral ve bazik ortamda alınan ölçümlere bakıldığında ise baryum katyonu salınımında yttriyum kaplamanın baskılayıcı etkisinin olduğu gözlenmiştir. Asidik ortamdan bazik ortama gidildikçe yttriyum konsantrasyonunun azalması ile yüzey kaplamanın nötral ve bazik ortamda stabil olduğu ve çekirdeğin çözünmesini de engellediği kanıtlanmıştır. Literatürde bu şekilde baryum titanat çekirdeğin üzerine aynı teknik ile farklı kaplamalar denenmiştir. Bassano ve arkadaşlarının, baryum titanat üzerine yaptıkları hekza nitrat kaynakları kullanılarak başarılı morfolojilere sahip Y_2O_3 , Dy_2O_3 , ZrO_2 ve NiO kaplamaları [50], dielektrik malzemelerde katkılama alanında, çekirdek/kabuk teknolojisinin konvansiyonel yöntemin dışında alternatif bir yol olabileceğini göstermiştir.



Şekil 6.7. 12 saat yaşlandırılmış a) Baryum titanat b) Yttriyum kaplı baryum Titanat tozlarının pH'a bağlı Ba^{2+} ve Y^{3+} çözünme değerleri [51]

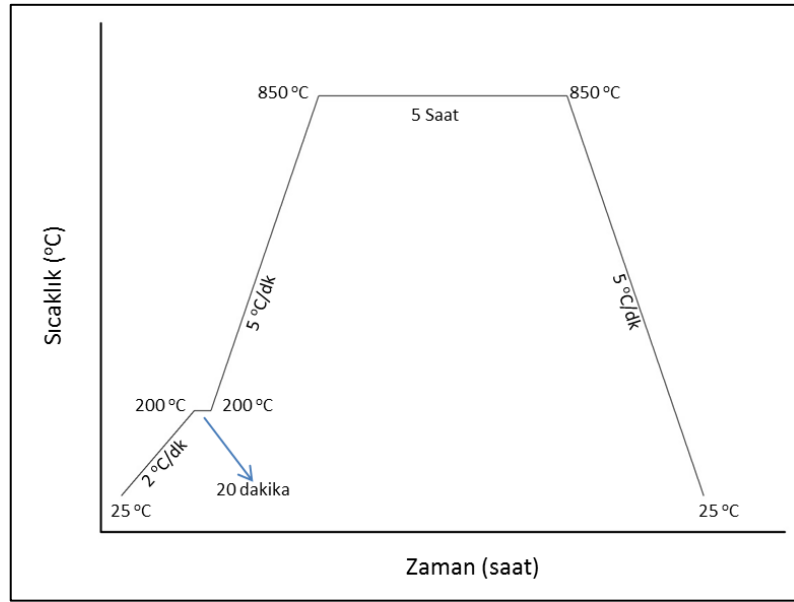
7. AMAÇ

Sodyum potasyum niyobat sisteminin (KNN) kurşunsuz doğaya dost yapısı ve piezoelektrik özellikler bakımından gelecekte vazgeçilmez sistemlerden biri olması öngörülmektedir. Buna karşın KNN sistemi için sinterleme özellikleri ve performansı arttırıcı çalışmaların dışında, bu tozlar için su ile yüzey etkileşimleri ve stabilitesi daha önce araştırılmamıştır. Bu çalışmanın amacı, KNN piezoseramik tozlarının rutin bir şekilde laboratuvarımızda sentezlenmesi ve bu tozların sudaki davranışı konusunda tane boyutu, pH ve zaman gibi değişkenlerin etkisi ile birlikte genel profili belirlemektir. Buna ek olarak, KNN sisteminin genel çözünme kinetiklerinin literatürdeki modeller ile karşılaştırılması amaçlanmaktadır. Teknolojik bakış açısıyla, bu çalışma KNN tozlarının çok katmanlı seramik kapasitör aşamasında şekillendirilmesi esnasında hali hazırda kullanılan alkol bazlı sistemlerin yerine suyun kullanılarak büyük ölçüde maliyet düşürücü ve doğaya dost bir geçiş trendine ışık tutacak temel oluşturulması hedeflenmiştir.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

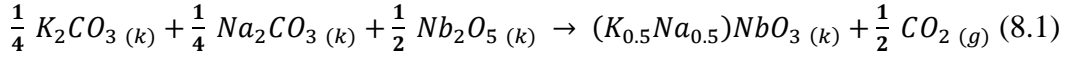
8.1. Potasyum Sodyum Niyobat ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) Piezoseramik Tozların Sentezi

Potasyum Sodyum Niyobat ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) piezoseramik tozlarının “mixed oxide” yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu sentez yönteminde öncelikle başlangıç tozları olarak kullanılan sodyum karbonat (Na_2CO_3 – Riedel de Haen), potasyum karbonat (K_2CO_3 - Merck) ve niyobyum pentaoksit (Nb_2O_5 – Merck, +99) tozları hedef sistem baz alınarak stokiometrik oranda tartılmıştır. Plastik hazneye, yaklaşık 3 milimetrelik yarıçapa sahip yitriya ile stabilize edilmiş tetragonal zirkonya bilyalar ve dağıtıcı ortam olarak kullanılan etanol ile birlikte yüklenen toz karışım aksel değirmende 24 saat döndürülmüştür. İşlem sonrasında, bilyalardan arındırılan çamur kıvamındaki süspansiyon vakumlu kurutucu yardımıyla 130 mbar vakumda ve 50 °C sıcaklıkta etanolden uzaklaştırılmıştır. Kendi içinde homojen dağıldığı kabul edilen toz karışımı 85°C lik sıcaklıktaki etüvde 15 saat bekletildikten sonra kalsinasyon öncesi son işlem olarak toprakları kırmak için havanda bir süre öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi için alumina krozeze aktarılan tozlar, 850 °C tepe sıcaklığında 5 saat bekletilmiştir (Şekil 8.1).



Şekil 8.1. KNN sentezinde kalsinasyon aşaması fırın rejimi

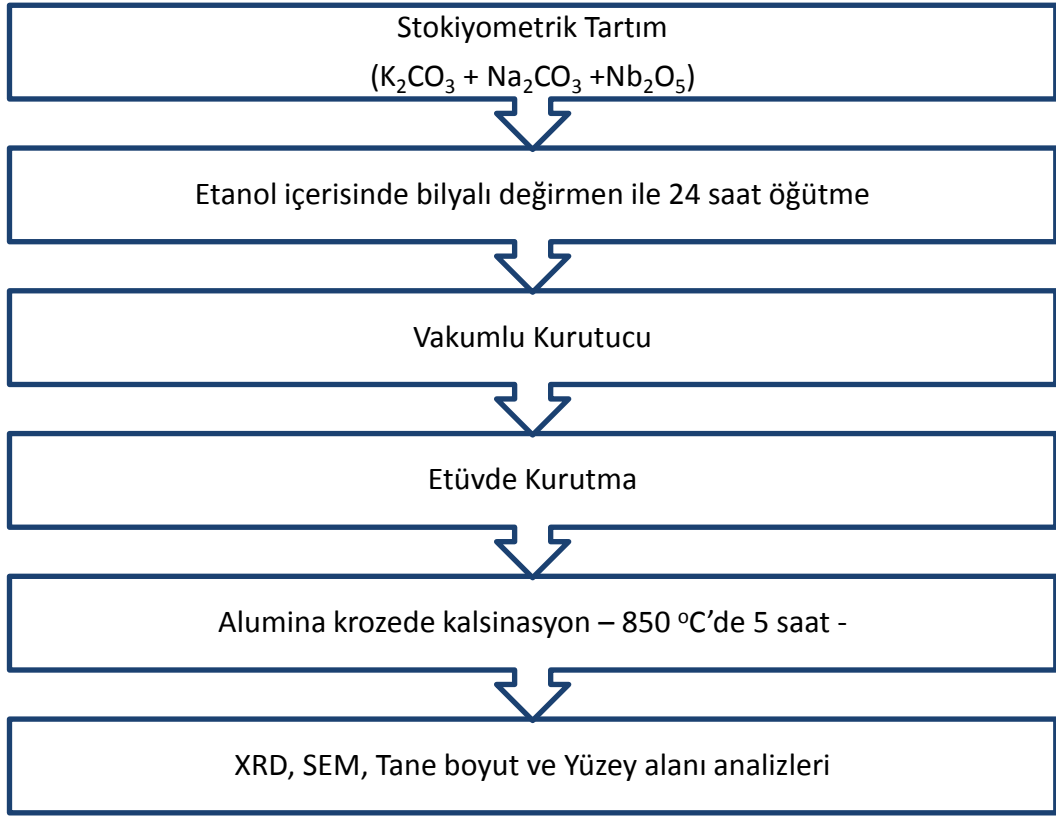
Sentez sonrası XRD analizi ile faz kontrolü yapılmış, sistemde ara fazların yokluğu kontrol edildikten sonra tane boyutu, yüzey alanı ve SEM analizleri yapılmıştır. Başlangıç hammaddelerinin kalsinasyon esnasında girdiği reaksiyon denklemi (Eşitlik 8.1), hammadde ağırlık oranları (Tablo 8.1), genel akım şeması (Şekil 8.2.) ve aşağıda gösterilmiştir.



Tablo 8.1. Başlangıç malzemelerinin molar ağırlıkları ve KNN sistemi için stokiyometrik hesaplanmış miktarları

Başlangıç Hammaddesi	Molar ağırlık (M_A)	1 Mol KNN için sisteme yüklenmesi gereken miktar
Potasyum karbonat (K_2CO_3)	138,2057 g/mol	34,5514 g
Sodyum karbonat (Na_2CO_3)	105,9886 g/mol	26,4972 g
Niyobyum pentaoksit (Nb_2O_5)	265,8099 g/mol	132,9050 g

Çözünme deneyleri için sentezlenen tozların bir kısmı tane boyutlarının düşürülmesi için bilyalı değirmende bir önceki koşullar sabit olmak üzere etanol ortamında 16 saat ikinci kez işleme tabi tutulmuştur. Tane boyutunun ve dolayısıyla yüzey alanı etkisinin çözünme davranışında ortaya çıkaracağı değişikliğin inceleneceği deney planlanmasında böylelikle, sentez sonrası kullanılacak iri taneli tozlar, sentez sonrası yüksek yüzey alanına sahip tozların kullanıldığı ince KNN kullanılmıştır.



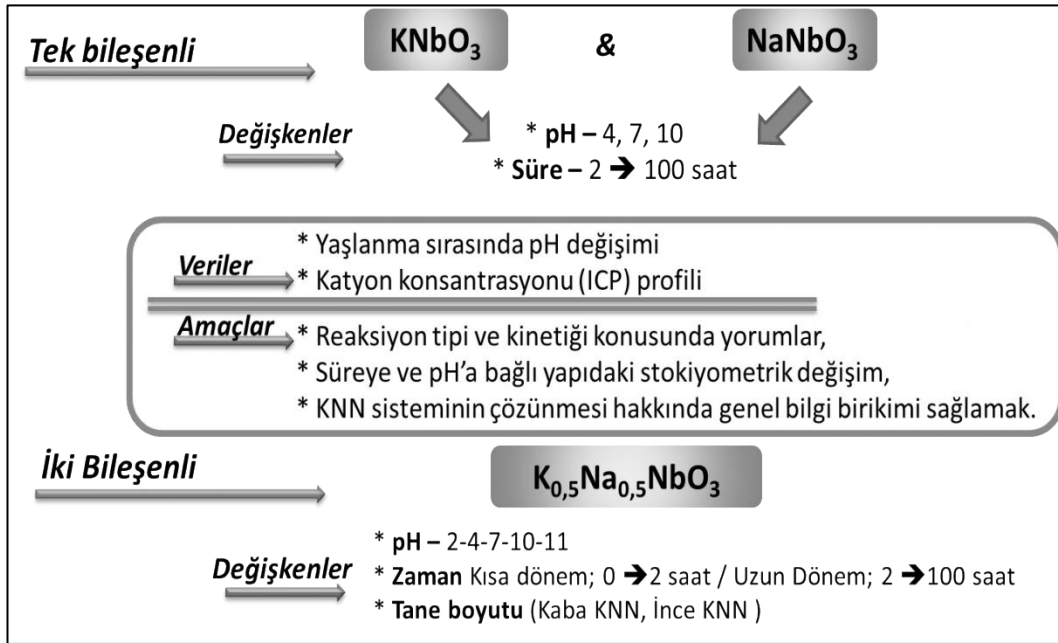
Şekil 8.2. “Mixed Oxide” yöntemi ile sentezlenen $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ 'ün akım şeması

8.2. Alkali Niyobat Tozlarının Karakterizasyonu

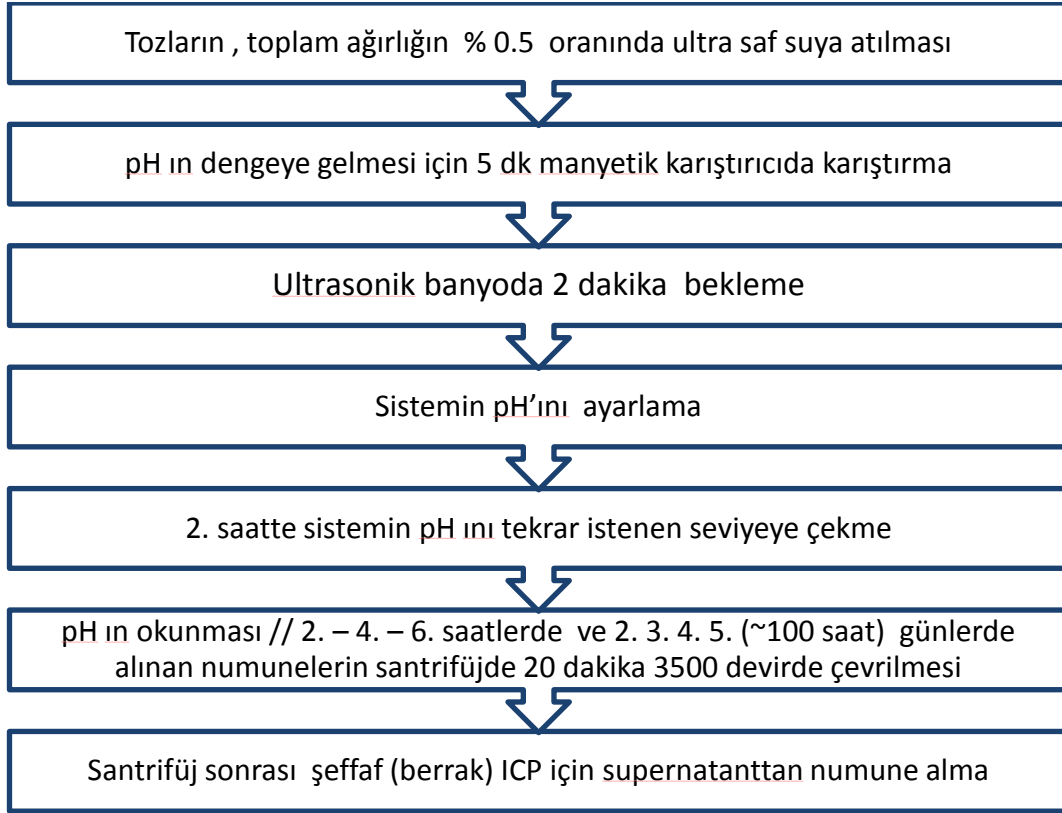
Laboratuvar çalışmalarında, mixed oxide yöntemi ile sentezlenen potasyum sodyum niyobat ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) piezoseramik tozu ve ticari sodyum niyobat - $NaNbO_3$, NN - (Aldrich, -100 mesh) ve potasyum niyobat – $KNbO_3$, KN - (Alfa Aesar, % 99,999) tozları kullanılmıştır. Tozların faz tayininin belirlenmesinde x-ışını difraktometresi (XRD, Rigaku Rint 2200, Japonya) kullanılırken, morfolojik yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO 50 EP, Almanya) ile incelenmiştir. Sentezlenen ve ticari tozların yüzey alanı ölçümleri BET (Quantachrome, Autosorb-1, ABD) metodunu kullanan Qantachrome Autosorb 1-C (Amerika Birleşik Devletleri) cihazı, ortalama tane boyut dağılımlarının belirlenmesinde ise lazer difraksiyon tekniğini kullanan Malvern 2000 (İngiltere) cihazı kullanılmıştır. Tozların yoğunluk ölçümleri helyum piknometresi (Quantachrome, Multipycnometer, ABD) ile incelenmiştir.

8.3. Çözünme Deneyi için Alkali Niyobat Tozları ve Deiyonize Sudan Oluşan Süspansiyonların Hazırlanması ve Deney Tasarımı

Tek bileşenli KN ve NN sistemleri ve bu iki bileşiğin katı çözeltilisi konumunda olan sentezlenmiş potasyum sodyum niyobat ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$) tozlarının sudaki davranışı ile ilgili deney planı Şekil 8.3'te sunulmuştur. Sodyum niyobat –NN - ve potasyum niyobat – KN - tozlarının sulu ortamda zamana ve pH'a bağlı uzun dönem ve kısa dönem çözünme deneyleri için ağırlıkça % 0,5 katı oranında hazırlanan toz- ultra saf su süspansiyonları hazırlanmıştır (Şekil 8.4). Elde edilen plan sonrasında hem kısa dönem hem de uzun dönem deneyler için, numune başına 7 noktalı bilgiler alınmıştır.



Şekil 8.3. Çözünme deneyleri için planlanmış değişkenler, veriler ve amaçlar



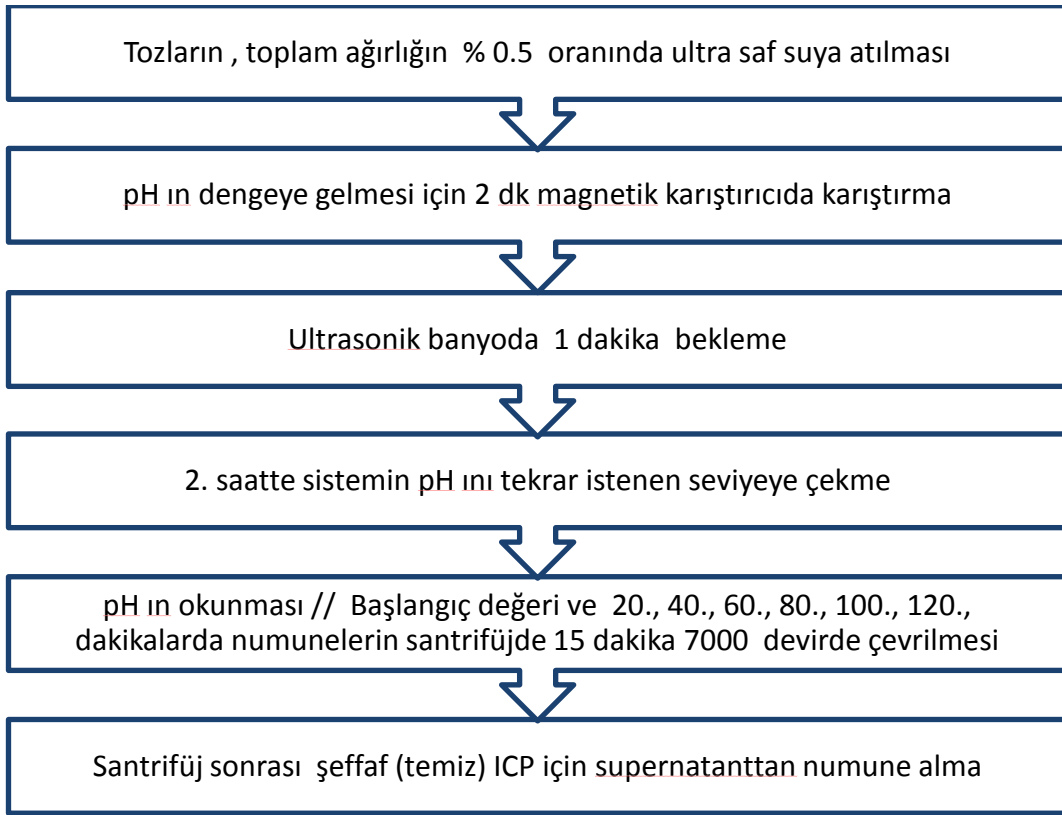
Şekil 8.4. KN – NN ve KNN uzun dönem çözünme deneyleri için numune hazırlama basamakları

Süspansiyonların başlangıç pH seviyelerine çekilmelerinden önce tozların sistemde iyi dağılmasını sağlamak amacı ile karışım 5 dakika sabit karıştırma hızıyla karıştırılmış, sonrasında 2 dakika ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. Bu işlemten sonra, sistemin pH'ının süspansiyonların davranışına etkisini araştırmak amacıyla, asidik, nötral ve bazik seviyelerde süspansiyonlar hazırlanmıştır. Süspansiyonları istenilen pH değerine çekmek için sistemdeki eş katyon dengesini bozmamak adına tozların kompozisyonunda bulunan katyonları içeren asit ve baz formülasyonlarının kullanılmasına dikkat edilmiştir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda 0,025 M ve 1 M'lık nitrik asit – HNO_3 – ve 1 M ve 5 M'lık NH_4OH baz süspansiyonu kullanılmıştır.

Sodyum niyobat ve potasyum niyobat tozları için pH 4, 7 ve 10 değerlerinde süspansiyonlar hazırlanırken, potasyum sodyum niyobat tozları için bu değerlere ek olarak pH 2 ve pH 11'de de süspansiyonlar hazırlanmıştır.

Hazırlanan toz-su süspansiyonların pH'ı serbest sapma modu ile, sistemin pH'ına müdahale yapılmadan, sistem içindeki reaksiyonların pH'a etkisinin ve

sistemin denge halinin gözlenmesi amacıyla deney süresi boyunca değişen pH'ın ölçülmesi amaçlanmıştır. Uzun dönem tüm deneylerde pH ayarlamalarında sistemin dengeye ulaşması zaman aldığı için deneylerin 2. saatinde başlangıç pH'ına tekrar çekilmiştir ve daha sonra sürelerde deneylere pH müdahalesi yapılmamıştır.(Şekil 8.5). Kısa dönem deneylerde ise hiçbir zaman pH müdahalesi yapılmamıştır. Tüm çözünme deneylerinde dinamik ortam sağlamak adına, beherler sabit ve eşit karıştırma hızlarıyla manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırılmıştır.



Şekil 8.5. KNN kısa dönem çözünme deneyleri için numune hazırlama basamakları

Piezoseramik tozların hazırlanan süspansiyondaki çözünme davranışını zamana bağlı gözlemek amacı ile kimyasal spektroskopik teknik olan indüklenerek çiftlenmiş plazma – optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) (Varian 2000, 720 OES, ABD) kullanılmıştır. ICP analizleri için deneyin ilk 6 saatinde ikişer saatlik arada birer kez, sonrasında 100. saate kadar gün aşırı alınan numuneler santrifüj cihazı yardımı ile uzun dönem deneylerdeki numuneler için 3500 devir/dk. hız ile 20 dakika, kısa dönem numuneler için 7000 devir/dk. 15

dakika işlem gördükten sonra hiçbir katı partikül içermeyen berrak supernatant sıvısı kullanılmıştır. KN, NN, KNN (kaba & ince) tozlarının, pH 2, 4, 7, 10 ve 11'deki, kısa dönem ve uzun dönem ICP deneylerinin hepsi tekrarlanabilirlik göz önünde bulundurularak üçer kez tekrarlanmış, sonuçlar ortalamalar ve standart sapmalar üzerinden değerlendirilmiştir.

8.4. Çözünme Deneyi Sonu Yaşlandırılmış Toz Eldesi ve Karakterizasyonu

Çözünme deneyinin sonunda 100. saatte alınan ICP numunesinden sonra yaşlandırılmış piezoseramik tozları elde etmek amacı ile, süspansiyonun hepsi santrifüj yardımıyla su ve katı fazların ayrılması sağlanmıştır. Tozlar daha sonra agglomerasyonu önleyici bir aşama olan dondurmalı kurutucu işleminden geçirilmiştir. Bu yöntemde tozlar, sulu ortamda tekrar dağıtılır ve aniden dondurulur, düşük basınç (0.030 mbar) ve düşük sıcaklıkta (-52 °C) genişmiş katı fazdaki su moleküllerinin süblimleşerek geriye topaklanmamış tozların eldesi mümkündür.

Dondurmalı kurutucu işleminden geçen yaşlandırılmış tozların yüzey yükü (zeta potansiyeli) ölçümü (Malvern Zetasizer NanoZs 3600, İngiltere) yapılmış ve her sisteme ait izoelektrik noktalarının tespiti amaçlanmıştır.

Yaşlandırılmış tozların, su molekülleri ya da suyun içindeki karbon dioksit (CO₂) gibi diğer moleküllerin etkileşimini incelemek için fourier dönüşüm kızılötesi spektrometresi (FT-IR, Bruker Tensor 27, Amerika Birleşik Devletleri) kullanılmıştır. Çözünmenin partikül yüzeyine etkilerini incelemek amacıyla geçirimli elektron mikroskopundan (TEM, Jeol JEM-2100F, Japonya) kullanılmıştır. Tane boyut dağılımı ve yüzey alanı ölçümleri için ise daha önce değinilen teknikler ve cihazlar kullanılmıştır.

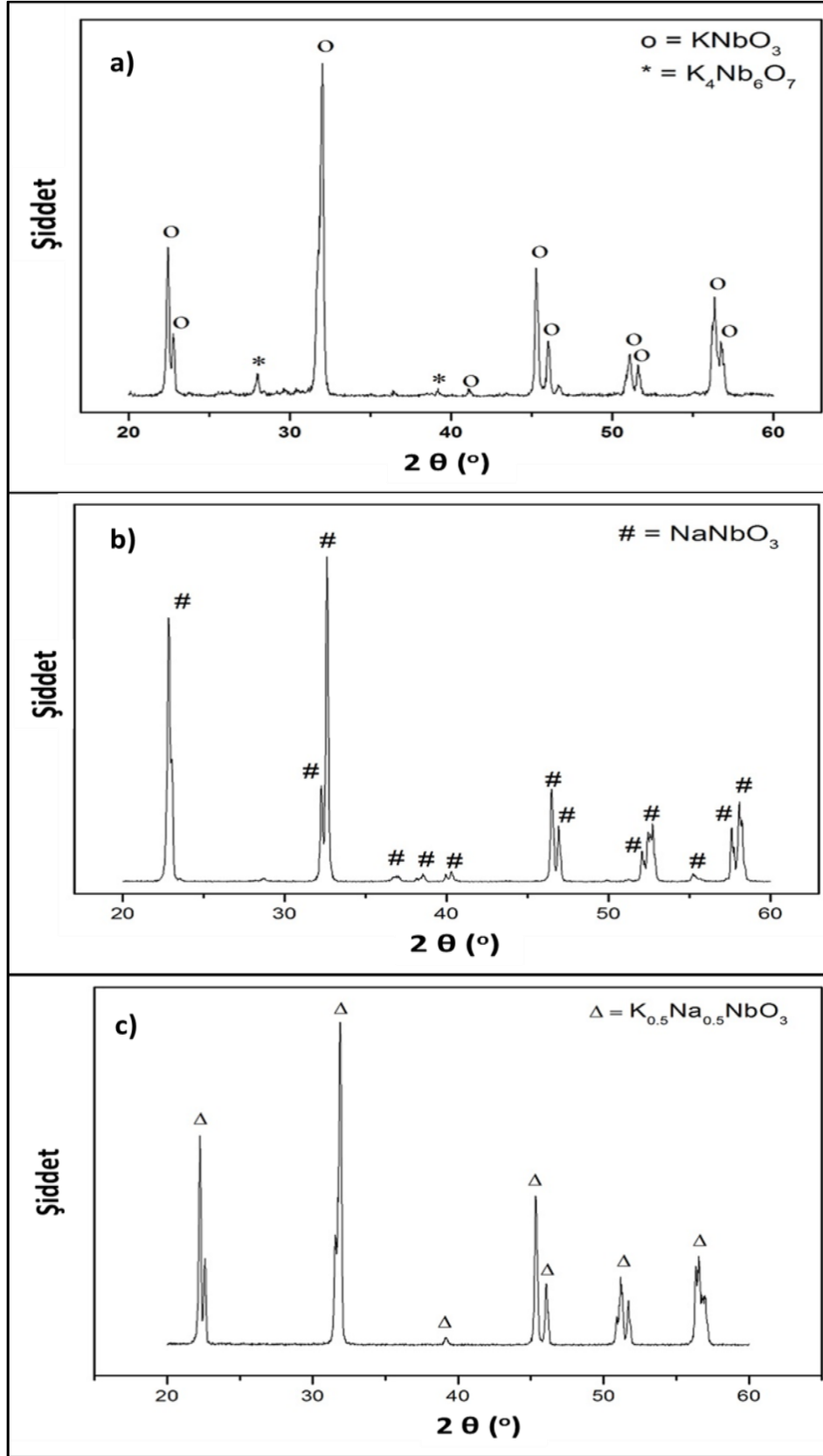
9. DENEYSEL SONUÇLAR VE SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

Bölüm 8'deki gibi planlanan deneysel çalışmalarda öncelikle ticari potasyum niyobat ve sodyum niyobat tozlarının çözünme davranışları kendi içlerinde yorumlanmıştır. Daha sonra bu iki sistemin sonuçları karşılaştırılmalı bir şekilde tartışılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen pratik ve teorik bilgi, KN ve NN sistemlerinin katı çözeltisi olan potasyum sodyum niyobat ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ - KNN) tozunun çözünme deneylerinin sonuçlandırılması ve tartışılmasına yardımcı olmuştur. KNN sistemi için yaşlandırma süresinin etkisi (kısa dönem ve uzun dönem), tane boyutunun etkisi (iri tane ve ince tane) ve pH'ın etkisi (pH 2, 4, 7, 10 ve 11) incelenmiştir.

9.1. Alkali Niyobat Tozların Kimyasal ve Fiziksel Karakterizasyonu

Ticari KN ve NN tozları ve laboratuvar ortamında sentezlenen KNN tozlarının XRD paternleri Şekil 9.1 gösterilmiştir. Verilere göre ticari potasyum niyobat tozunda sentez veriminden kaynaklı potasyum heksaniyobat ikincil fazlarına ait pikler saptanmıştır. Bu safsızlıklar dışında literatürden elde edilen karşılaştırmalar ile ticari potasyum niyobat ($KNbO_3$), sodyum niyobat ($NaNbO_3$) ve sentezlenen potasyum sodyum niyobat ($K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$) tozlarının tek faza sahip oldukları doğrulanmıştır [52,53]. "Mixed oxide" yöntemi ile sentezlenen KNN katı çözeltisinin uygun stokiometriye sentezlendiğinin tayini için kantitatif elementel analiz yöntemi olan XRF kullanılmıştır. Tablo 9.1'e göre sentezlenen tozların stokiometrik açıdan hedeflenen oranda olduğu kanıtlanmıştır ($K_{1-x}Na_xNbO_3$, $x = \sim 0.5$).

Ticari KN, NN ve KNN tozlarının sulu süspansiyonları incelenmeden önce yüzey alanları ve tane boyutları ölçülmüştür. KN ve NN tozlarına ait yüzey alanı ve tane boyutları değerleri Tablo 9.2'de, sentezlendikten sonra iki farklı tane boyutunda gruplanarak İri KNN (Conv. KNN) ve ince KNN (Att. KNN) olarak adlandırılan tozlara ait tane boyutu ve yüzey alanı verileri Tablo 9.3'de listelenmiştir.



Şekil 9.1. Ticari KN, NN ve mixed oxide yöntemi ile sentezlenen KNN tozlarına ait XRD paterni

Tablo 9.1. Mixed oxide yöntemi ile sentezlenen KNN tozlarına ait XRF sonuçları

Element	% (ağırlıkça)	% (molce)
K^+ - Potasyum	14,8735	0,380
Na^+ - Sodyum	9,1862	0,401
Nb^{5+} - Niyobyum	75,9503	0,817
		$(K^+) + (Na^+) = 0,781$
		B/A= 1,045
	Molce A_x / A_{toplam}	$K^+ = 0,486$ $Na^+ = 0,513$

Tablo 9.2. KN ve NN tozlarına ait yüzey alanı ve tane boyutu verileri

Seramik Toz	Yüzey Alanı (m^2/g)	Tane Boyutu (μm)		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Potasyum Niyobat	0.38	4,42	17,79	57,67
Sodyum Niyobat	0.17	11,66	43,44	114,17

Tablo 9.3. Att. KNN ve Conv. KNN tozlarına ait yüzey alanı ve tane boyutu verileri

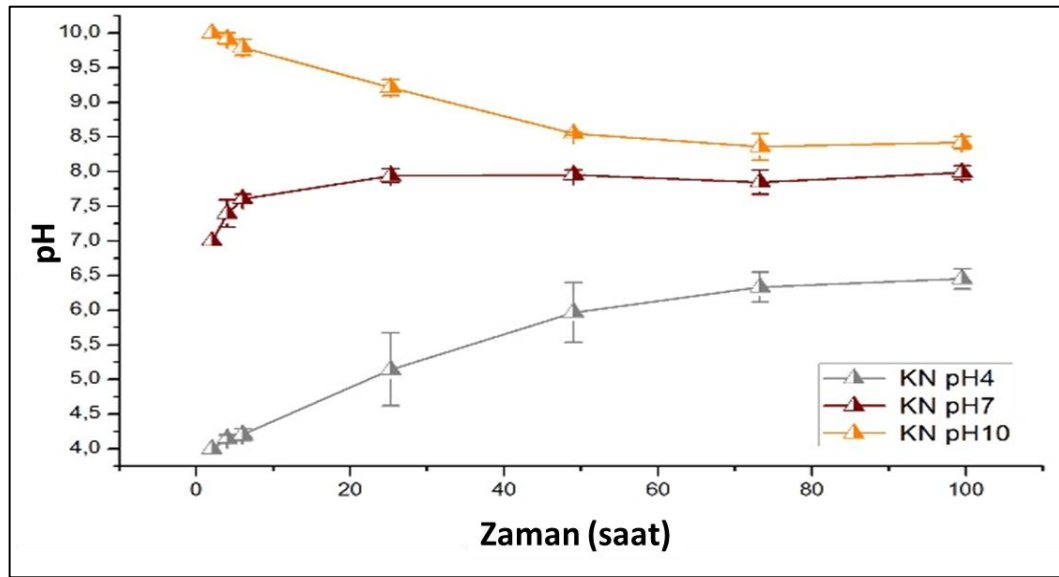
Seramik Toz	Yüzey Alanı (m^2/g)	Ortalama Tane Boyutu (μm)
		d_{50}
İri KNN (Conv. KNN)	1,51	3,9
İnce KNN (Att. KNN)	13,05	0,91

9.2. Tek Bileşenli Potasyum Niyobat (KN) ve Sodyum Niyobat (NN) Sistemlerinin Karakterizasyonu ve Karşılaştırılması

9.2.1. Potasyum Niyobat Tozunun Su ile Hazırlanan Süspansiyonlarının Karakterizasyonu

Ticari potasyum niyobat ($KNbO_3$) tozunun, asidik (pH 4), nötral (pH 7), bazik (pH 10) ortamda zamana bağlı çözünme davranışı ve kinetiği incelenmiştir.

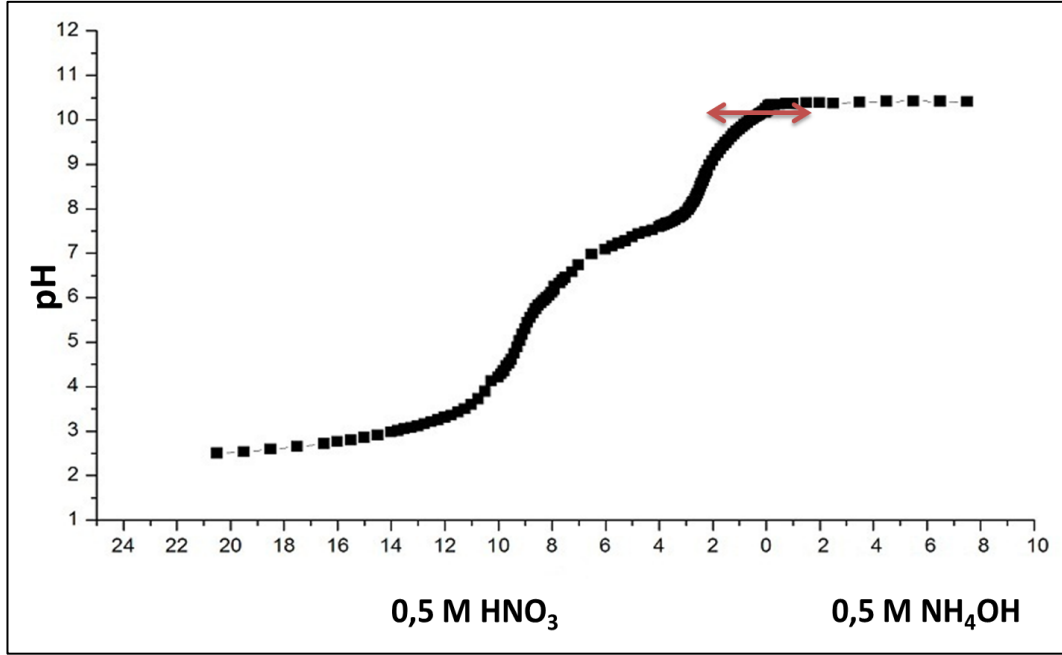
Süspansiyonların zamana bağlı pH değişimleri grafiğinde (Şekil 9.2) görüleceği üzere sistemin aktifliği ilk saatlerden itibaren gözlenebilmektedir. Sistemdeki pH değişimi her 3 başlangıç pH değeri için de 72. Saat (3. gün) sonunda yatay seviyede seyretmiştir. Gözlenen pH değişim değerleri (Tablo 9.4), bahsedildiği gibi sistemin aktifliği ile oluşan reaksiyonlar içinde harcanan ya da açığa çıkan iyonik karakterdeki bileşenler ile birlikte gözlenir. Bununla birlikte sulu süspansiyonlardaki pH değişiminin daha açık yorumu için sisteme katılan asit ve ya baz miktarının pH'a etkisini gösteren titrasyon eğrilerine göz atmak gerekmektedir. Çünkü sistemdeki H^+ ve ya OH^- değişimi her pH değeri için aynı etkiyi göstermemektedir. Edward Henry'nin seramiklerde kil teknolojileri üzerine yazdığı derlemede florida kaolini üzerinde HCl ve NaOH ile titrasyon deneyleri yapmış, ve sistemin pH 5,5 – 6,5 aralığında tampon banda sahip olup bu alanda pH değişimi eğrisinin eğimi düşüş göstermiştir [54]. Bu nedenle KN, NN ve KNN sistemleri için ayrı ayrı titrasyon eğrisi deneyleri yapılmıştır. Potasyum niyobatin sulu süspansiyonu için yapılan 142 noktalı titrasyon eğrisine göre sistemde pH 10 – 8 arası ve pH 3.5 -6 olmak üzere 2 aralıkta pH'ın hızla arttığı bölge gözlenmiştir (Şekil 9.3). Buna karşın, başlangıç pH'ın üstü (pH 10.2), pH 8-6 arası ve pH 3.5'un altı değerleri ise sistemin tampon etkisi oluşturduğu bölgeler olarak görülmüştür.



Şekil 9.2. Ağırılıkça % 0.5 ticari KN tozunun sulu süspansiyonlarında gözlenen zamana bağlı pH değişimi

Tablo 9.4. Ağırlıkça % 0.5 ticari KN tozunun sulu süspansiyonlarında 100. saat sonunda pH değişimi

	KN pH 4	KN pH 7	KN pH 10
pH Değişimi	+ 2.45	+ 0,99	- 1.58
Son pH	6.45	7.99	8.42

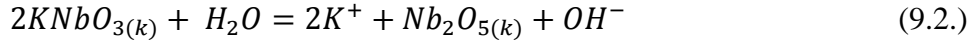
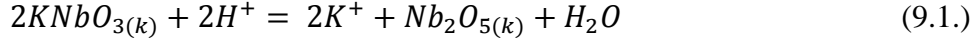


Şekil 9.3. Potasyum niyobat sulu süspansiyonuna ait titrasyon eğrisi

pH değişimi verilerini titrasyon eğrisi grafiği ile birleştirdiğimizde, değişim miktarları hakkında daha açık yorum yapılabilmektedir. Öyle ki, başlangıç pH'ı 7 olan süspansiyondaki düşük pH değişimi, titrasyon eğrisindeki yarı-tampon bölgesine denk gelmektedir. Bununla birlikte pH 4 ve pH 10 başlangıç pH'ına sahip süspansiyonlardaki pH değişimindeki fazlalık, titrasyon aralığındaki hızlı değişen alanlara denk geldiğini destekler.

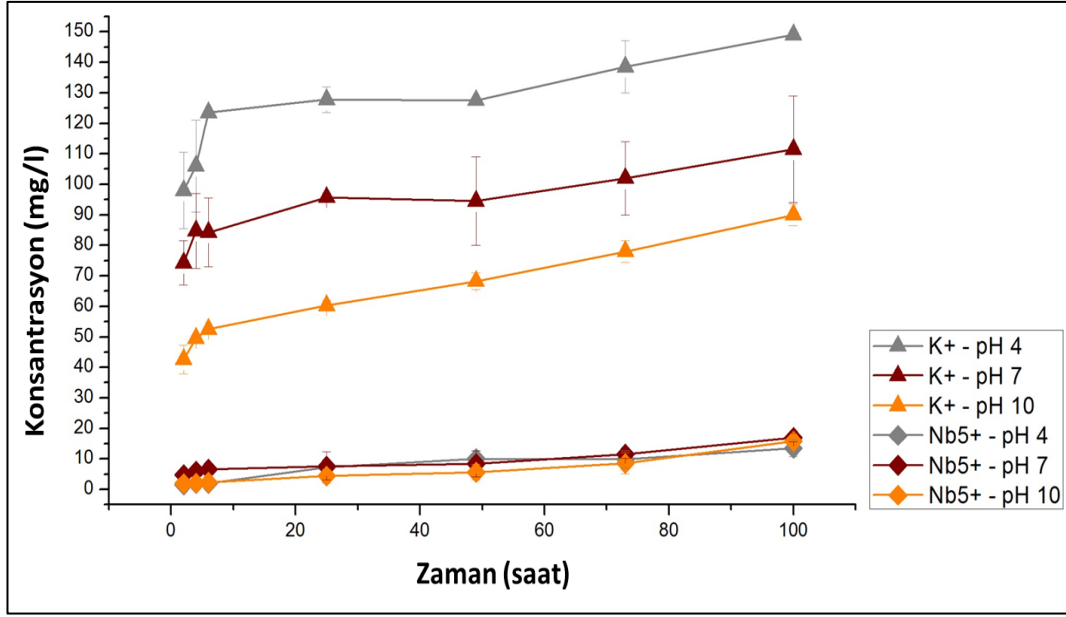
Baryum titanat ve ya kurşun zirkonat titanat gibi diğer perovskit yapılı bileşenlerin sulu süspansiyonlarındaki eş olmayan çözünme durumu, reaksiyonun H⁺ iyonu konsantrasyonuna yani pH'a bağlı bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Sulu ortamda kararsız yapıda olduğu belirtilmiş perovskit yapının bir üyesi olan potasyum niyobat sistemi için yazılabilecek olası reaksiyon denklemleri olan

Eşitlik 9.1 ve 9.2'e göre eş olmayan çözünme reaksiyonu H^+ iyonu tüketmektedir. Buna göre, nötr ve asidik başlangıç pH'lı solüsyonlarda zamana bağlı H^+ iyonu konsantrasyonunun azalması (ya da OH^- iyonunun artması) reaksiyondaki tüketimin bir sonucu olarak görülebilir.



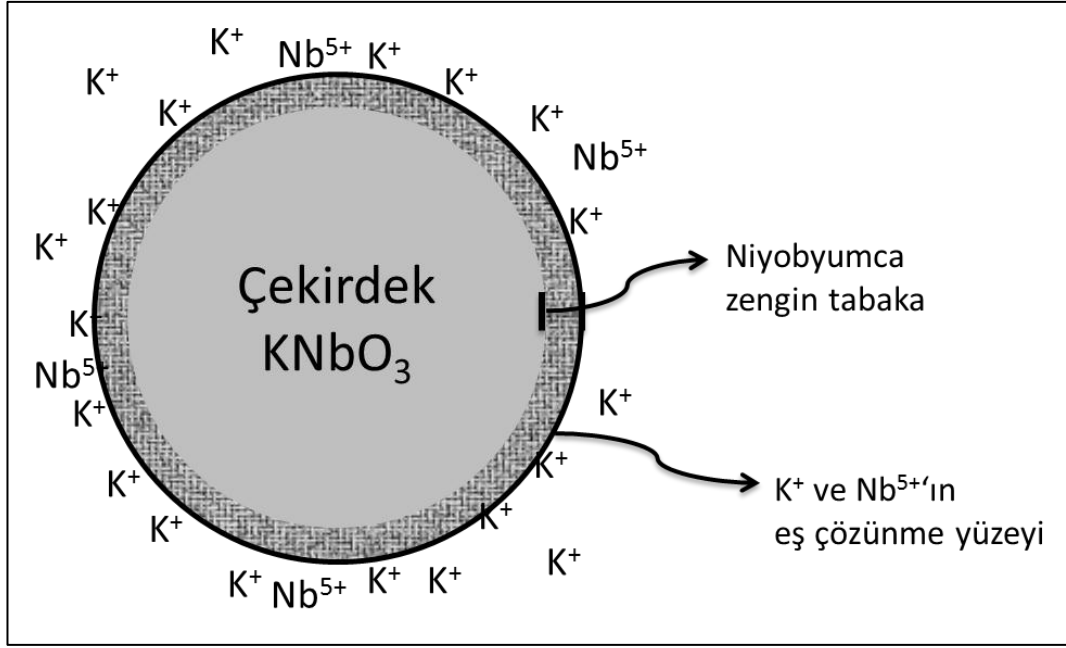
Bazik başlangıç pH'ına sahip solüsyonda zamana bağlı pH'ın düşmesi ise sistemde bu noktada farklı bir mekanizma ile yönlendirildiğinin önbilgisi olarak görülmektedir. Zira literatürde perovskit yapılı sistemler için sadece A konumundaki (Ba^{2+} ya da Pb^{2+}) katyonların çözüldüğü belirtilmiştir [36]. Fakat niyobyum esaslı oksitlerin çözünmeyen titanat ve zirkonat sistemleriyle karşılaştırıldığında davranışının farklı olduğu görülmüştür. Çözünme reaksiyonları sonucunda perovskit yapıdan ayrılan katyon miktarı, stabilite sorunlarının kantitatif açıdan yaklaşımına olanak sağlamaktadır.

Potasyum niyobat süspansiyonlarının farklı pH değerlerinde zamana bağlı katyon konsantrasyon grafiğine (Şekil 9.4) bakıldığında, potasyum için çözünmenin ilk saatlerden itibaren ortamın pH'ına bağlı bir şekilde derecelendiği görülmektedir. Buna ek olarak, potasyum salınım miktarlarında iki ayrı karakteristik doğrusal eğim gözlenmiştir. Bu eğriler ilk 6 saatteki salınım eğrisi ve geri kalan 6 ile 100. saat aralığındaki salınım eğrisidir. Niyobyum katyonunun farklı pH'a sahip ortamlardaki salınması yakın değerlerde seyretmektedir.



Şekil 9.4. Potasyum niyobat sulu süspansiyonunun pH 4, 7, 10 başlangıç değerlerinde zamana bağlı katyon konsantrasyonu grafikleri

Potasyum niyobat sistemi için yapılan çözünme deneyinde ortama salınan potasyum miktarının asidik ortamda daha fazla çözünürken, nötr ve bazik ortamda ise azalan miktarlarda çözünme devam etmektedir. Niyobyum, potasyuma kıyasla düşük seviyelerde çözünmektedir. Bu davranış eş olmayan çözünmenin kanıtıdır. Bunun sonucunda, Şekil 9.5'te şematik olarak gösterilen oluşuma göre potasyum niyobat sisteminde iç kısmında çözünmeyen – reaksiyona girmeyen çekirdek yapı korunurken, yüzeyden çözünmeye başlayan potasyum katyonu ile zamanın ve pH'ın fonksiyonu içinde gelişen “h” kalınlığında niyobyumca zengin bir tabaka oluştuğu öngörülmüştür. Potasyum niyobat sistemi için dar tane boyut dağılımına sahip ticari toz kullanıldığı için, yüzey alanı yani tane boyutunun çözünmeye etkisi incelenmemiştir.



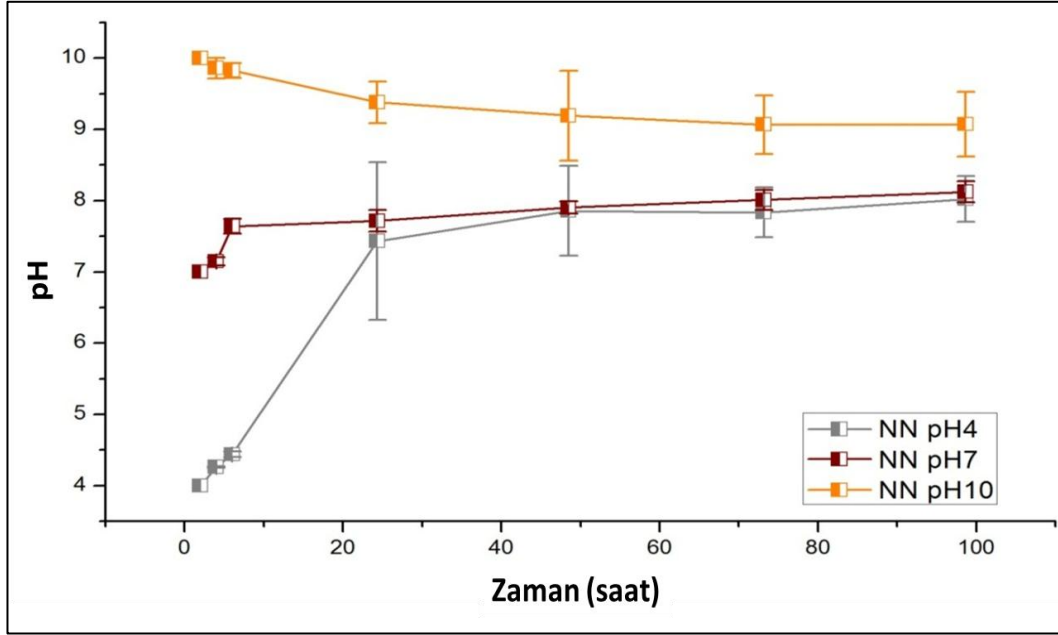
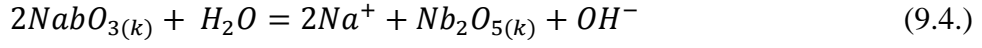
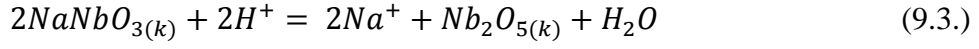
Şekil 9.5. Potasyum niyobat sisteminde t zamanındaki partikül yapısı hakkında şematik gösterim

9.2.2. Sodyum Niyobat Tozunun Su İle Hazırlanan Süspansiyonlarının Karakterizasyonu

Ticari sodyum niyobat (NaNbO_3) tozunun, asidik (pH 4), nötral (pH 7), bazik (pH 10) ortamda zamana bağlı çözünme davranışı ve kinetiği incelenmiştir. Şekil 9.6.'daki grafikte görüleceği üzere sulu süspansiyonlardaki pH değişim hızı farklı başlangıç pH değerlerinde değişiklik göstermektedir. Sistemdeki pH değişimi her 3 başlangıç pH değeri için de 24. saat sonunda yataya yakın seviyede seyretmiştir. Gözlenen pH değişim değerleri Tablo 9.5'deki gibidir. Özellikle, asidik ortamdaki süspansiyonun 1. gün sonunda nötr seviye gelmesi dikkat çekicidir. Şekil 9.7'de sodyum niyobat için titrasyon 127 noktalı eğrisi görülmektedir. Eğride gösterildiği üzere NN solüsyonunu pH 10 dan, pH 4'e çekmek için 0,5 molar nitrik asitten yaklaşık 1 ml yeterlidir. Asidik ortamdaki yaşlandırma süreci esnasında pH'ın ani artışı ve sonrasında nötral seviyede yataya yaklaşması, titrasyon eğrisindeki hassas tolerans ve nötr değerlerdeki tampon alandan kaynaklanmaktadır.

Sistemdeki pH değişimi, potasyum niyobat sisteminde olduğu gibi, nötr ve asidik başlangıç pH'lı solüsyonlarda zamana bağlı H^+ iyonu

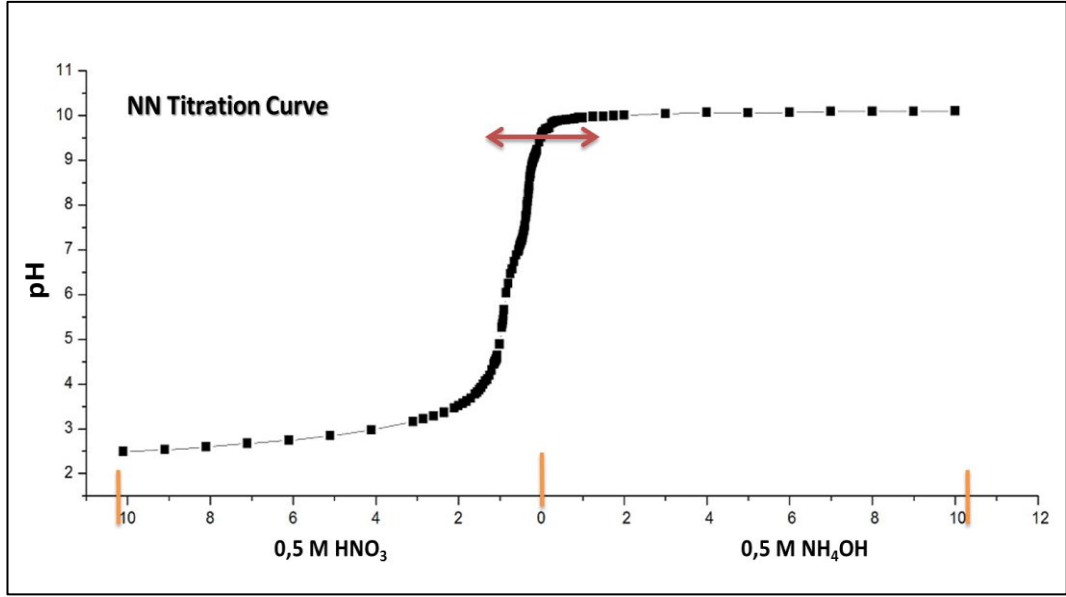
konsantrasyonunun azalması (ya da OH^- iyonunun artması) reaksiyondaki tüketimin bir sonucu olarak görülebilir (Eşitlik 9.3, 9.4).



Şekil 9.6. Ağırlıkça % 0.5 ticari NN tozunun sulu süspansiyonlarında gözlenen zamana bağlı pH değişimi

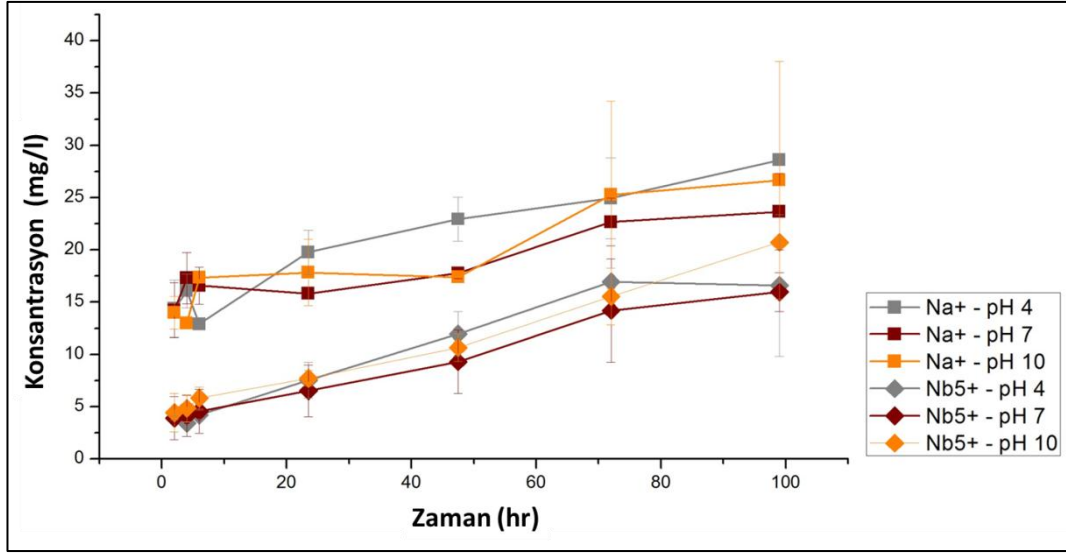
Tablo 9.5. Ağırlıkça % 0.5 ticari NN tozunun sulu süspansiyonlarında 100. saat sonunda pH değişimi

	NN pH 4	NN pH 7	NN pH 10
pH Değişimi	+4,02	+ 1,12	- 0,93
Son pH	8,02	8,12	9,07

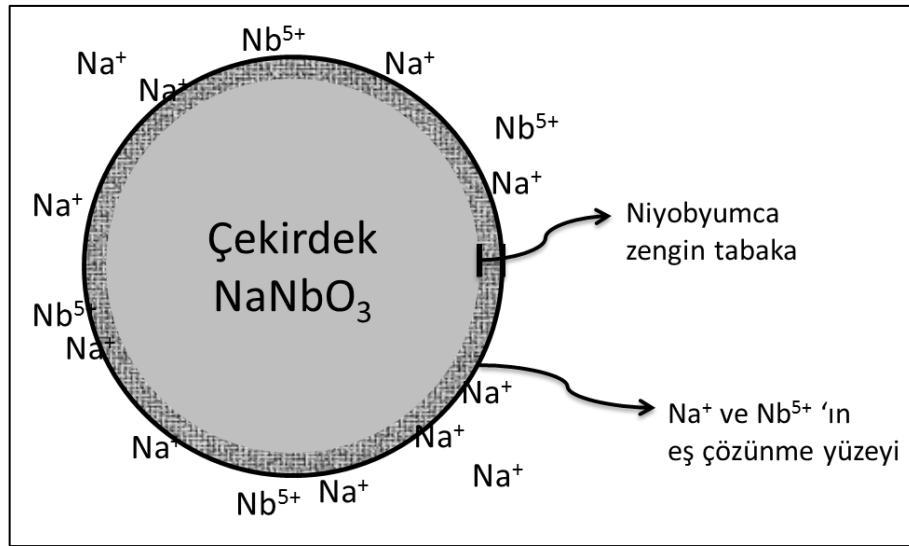


Şekil 9.7. Sodyum niyobat sulu süspansiyonuna ait titrasyon eğrisi

Sodyum niyobat süspansiyonlarının farklı pH değerlerinde zamana bağlı kation konsantrasyon grafiğine (Şekil 9.8) bakıldığında, ortama salınan kationların birbirlerine yakın değerlerde olduğu göze çarpmaktadır. Perovskit yapıları sistemler için şimdiye kadar savunulan eş olmayan çözünme mekanizmasındaki A elementi ve B elementi arasındaki çözünen büyük kation yoğunluğu farkı sodyum niyobat sistemi geçerli değildir. Ayrıca sodyum konsantrasyonunun düzensiz değerlerde olduğu ve bazı noktalarda standart sapmalardaki büyüklük göze alındığında sistemde zaman içinde sodyum niyobat fazından, hekzaniyobat esaslı ara fazların oluşabileceği yorumu yapılabilir. Supernatanttaki niyobyum konsantrasyonuna bakıldığında ise asidik, nötral ve bazik ortamdaki değerler birbirlerine yakın olmasına karşın, pH 10'da çözünmenin maksimum seviyede olduğu gözlenmiştir. Sodyum kasyonu için bazik ortamdaki salınım miktarının asidik ortamdaki salınımına yakın değerlerde olması, niyobyumdaki çözünmenin komşu kation olan sodyum çözünmesini tetiklemesi olarak yorumlanabilir. Yaşlandırma sonrası NN partikülüne ait şematik gösterim Şekil 9.9'da gösterilmiştir.



Şekil 9.8. Sodyum niyobat sulu süspansiyonun pH 4, 7, 10 başlangıç değerlerinde zamana bağlı katyon konsantrasyon grafiği



Şekil 9.9. Sodyum niyobat sisteminde t zamanındaki partikül yapısı hakkında şematik gösterim

9.3. KN ve NN Sistemlerinin Çözünme Davranışlarının Karşılaştırılması - Yapının Etkisi -

Potasyum niyobat ve sodyum niyobat sistemleri için yapılan çözünme deneyinde ortama salınan A pozisyonundaki katyonun asidik ortamda daha fazla çözünürken, nötr ve bazik ortamda ise azalan miktarlarda çözünme devam etmektedir. Niyobyum katyonunun da A katyonlarına kıyasla düşük seviyelerde çözünmesi eş olmayan çözünmenin kanıtıdır.

KN ve NN sistemleri için yaşlandırma işlemi esnasında ICP sonuçlarına göre ön görüldüğü üzere, iç kısmında çözünmeyen – reaksiyona girmeyen çekirdek yapı mevcut iken yüzeyden çözünmeye başlayan A pozisyonu katyonu ile zamanın ve pH ın fonksiyonu içinde gelişen “h” kalınlığında niyobyumca zengin bir tabaka oluşur. Potasyum niyobat ve sodyum niyobat sistemleri için ticari toz kullanıldığı için, yüzey alanı yani tane boyutunun çözünmeye etkisi incelenmemiştir. Buna ek olarak deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Fakat reaksiyon yüzeyden başladığı için, birim zamanda korozif ortama maruz kalan daha yüzey yoğunluğu, öngörülen pasif tabakanın “h” kalınlığı fonksiyonu için, ortamın pH’ı ve zamanın dışında, yüzey alanında etkisinin olabileceğini düşündürür (Şekil 9.10) [49]. Zira, Paik ve arkadaşının farklı katı oranlarında baryum titanat sulu süspansiyonlarının izoelektrik noktasına etkisini incelediği çalışmada, partikül yüzeyinden başlayan baryum katyonu salınmasının partikül yükünü (zeta potansiyeli) etkilediği sonucu çıkarılmıştır. Reaksiyonun gerçekleştiği tabakanın kalınlığı konusunda sistemdeki değişkenler arasındaki bağıntılara atıfta bulunulmuştur. Eş olmayan çözünmelerde çözünen katyonun çözünmeyen katyon içindeki difüzyon hızı (katsayısı) – D - ve bu difüzyon sırasında geçen zaman – t- reaktif tabakanın kalınlığını belirlemede öncelikli parametrelerdir (Eşitlik 9.5). Difüzyon katsayısını parabolik çözünme hız parametresi $-k_{pr}$ -, konsantrasyon farkı (gradyanı) – $(C_1- C_2)$ - ve toplam yüzey alanının solüsyon hacmine oranı – S/V – (Eşitlik 9.6) belirlemektedir. Bu değişkenler içinde kontrol edilebilir bir değişken olan S/V oranı partikül yüzey alanı – SSA -, partikül yoğunluğuna – ρ - ve katı hacim oranı – ϕ - tarafından kontrol edilebilir (Eşitlik 9.7). Sonuç olarak partikül yüzey alanı ve katı oranı çözünürlüğü ve dolayısıyla reaktif tabaka kalınlığını belirleyen değişkenlerdendir.

$$h = (2Dt)^{1/2} \quad (9.5.)$$

$$\sqrt{D} = \frac{2k_{pr}}{(C_1-C_2)S/V} (cm^2/s)^{-1/2} \quad (9.6.)$$

$$S/V = (SSA). \rho. \frac{\phi}{1-\phi} \quad (9.7.)$$

oranlanmasıyla, yani A pozisyonu (Na^+ ya da K^+) katyonlarının B sitesi katyonuna (Nb^{5+}) oranı ağırlıkça ve molce oranları, sistemdeki stokiyometrik bozunmanın göstergesidir (Tablo 9.7). Tabloda görüleceği üzere, yaşlandırmanın ilk saatlerinde (2. Saat) A/B oranı KN ve NN sistemleri için yüksek iken, saatler ilerledikçe bu oranda bir düşüş gözlenmektedir. Yaşlandırma sonrasında stokiyometrideki değişimin en fazla olduğu deney, KN sisteminin pH 4'teki deneyidir. Bu beklenen değer, A sitesi katyonunun çözünmesinin ortamdaki asiditenin artmasıyla, artması ve potasyumun alan kuvvetinin zayıf olmasıyla açıklanabilir. Ortamdaki OH^- konsantrasyonunun artması A sitesi katyonlarının çözünmesini azalttığı gibi B sitesi katyonunun çözünmesini arttırdığı ICP grafiklerinden açıkça görülmektedir. Dolayısıyla stokiyometrik değişim/bozunmanın bazik ortamda düşmesi, beklenen bir durumdur. Buna ek olarak en düşük stokiyometrik bozunma NN sisteminde pH 10 da görülmüştür.

Tablo 9.6. KN ve NN oksitlerindeki katyonlara ait alan kuvvetleri

Katyon	İyonik Yarıçap (Å)	Katyon Alan Kuvveti (Å ⁻²)
Na^+	1,02 (CN6)	0,96
K^+	1,38 (CN6)	0,52
Nb^{5+}	1,45 (CN12)	2,37
CN = koordinasyon sayısı		

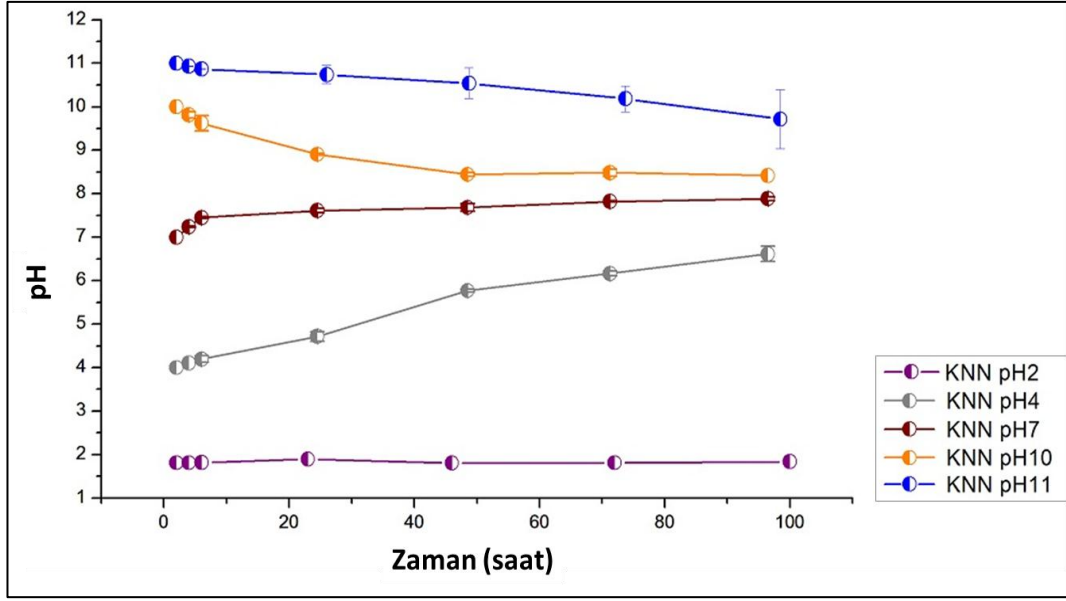
Tablo 9.7. KN ve NN sistemlerinde yaşlandırma sonrası stokiyometrik değişimler

	KNbO ₃		A _{mol} /B _{mol} (A _{ağ} /B _{ağ})		NaNbO ₃	
	K ⁺ /Nb ⁵⁺ pH 4	K ⁺ /Nb ⁵⁺ pH 7	K ⁺ /Nb ⁵⁺ pH 10	Na ⁺ /Nb ⁵⁺ pH 4	Na ⁺ /Nb ⁵⁺ pH 7	Na ⁺ /Nb ⁵⁺ pH 10
2. saat	321,20 (135,18)	36,38 (15,31)	26,28 (11,06)	14,80 (3,66)	10,75 (2,66)	12,76 (3,16)
24. saat	83,17 (35)	18,50 (7,78)	32,54 (13,69)	10,59 (2,64)	7,87 (1,95)	9,33 (2,3)
100. saat	22,62 (9,51)	15,05 (6,34)	13,54 (5,70)	5,95 (1,48)	5,98 (1,48)	4,40 (1,09)

9.4. İki Bileşenli Potasyum Sodyum Niyobat (KNN) Sisteminin Karakterizasyonu Ve Uygulanan Farklı Parametrelerin Karşılaştırılması

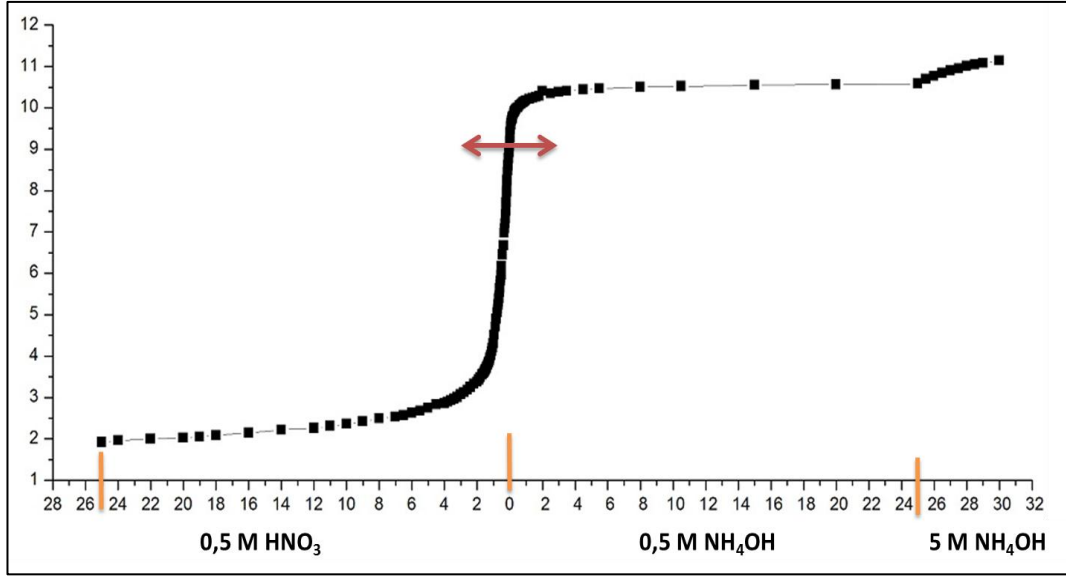
Tek bileşenli potasyum niyobat ve sodyum niyobat bileşiklerinin katı çözeltisi olan ve laboratuvar ortamında “mixed oxide” yöntemi ile sentezlenen potasyum sodyum niyobat (K_{0,5}Na_{0,5}NbO₃) piezoseramik tozlarının sudaki çözünürlükleri farklı parametrelerde incelenmiştir. Sulu süspansiyonlarda farklı pH'lardaki süspansiyonlar (pH 2,4,7,10 ve 11) yaşlandırma süresinin etkisi, tane boyutunun etkisi (iri tane ve ince tane) incelenerek supernatanttaki katyon miktarına bakılmıştır.

Karşılaştırmalarda baz değer olarak, konvansiyonel tozların uzun dönem çözünme davranışı olarak belirlenmiştir. Deney sırasında ölçülen pH değişimlerine bakıldığında (Şekil 9.11), başlangıç pH'ı 4,7,10 ve 11 olan süspansiyonlarda zamana bağlı pH değişimi gözlenmiştir. Fakat başlangıç pH'ı 2 olan asidik süspansiyonda zamanla pH değişimi görülmemiştir. KN ve NN sistemlerinde belirtildiği üzere sistemin sulu ortamda aktifliği ile birlikte gelen ve tozun hidrolizi esnasında oluşan reaksiyonlar göz önünde bulundurulduğunda H⁺ ve (ve ya) OH⁻ iyonu harcanması ya da açığa çıkmasıyla pH değişimi gözlenebilir.



Şekil 9.11. Ağırlıkça % 0.5 iri taneli KNN tozunun sulu süspansiyonlarında gözlenen zamana bağlı pH değişimi

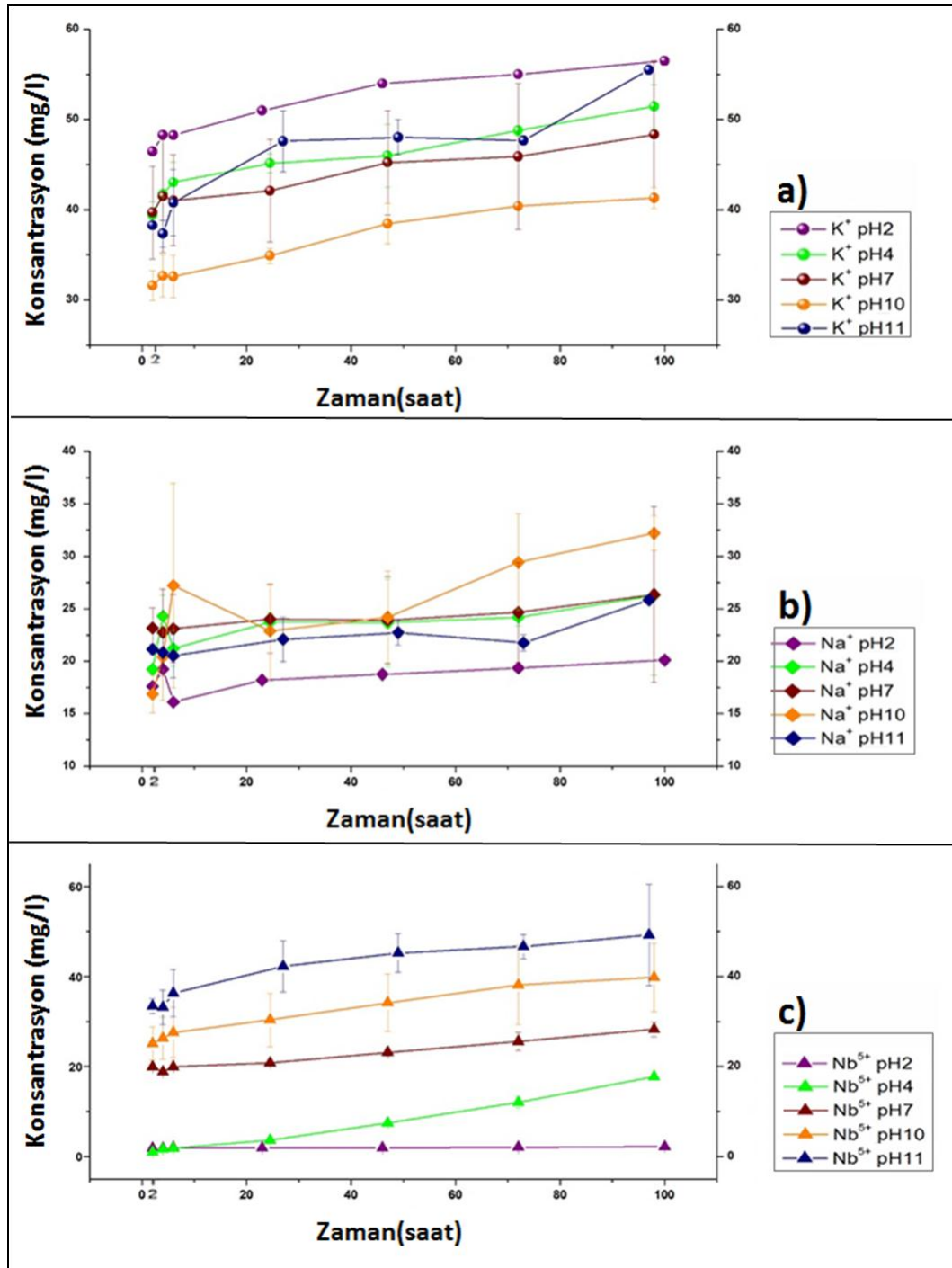
Bu yoruma göre, aşırı asidik ortamda (pH 2) yaşlandırılan KNN sulu süspansiyonlarında pH değişiminin olmaması sistemdeki H^+ ve OH^- konsantrasyonunda bir değişimin olmadığı, yani hidroliz reaksiyonunun gerçekleşmediği şeklinde fikir yürütülebilir. Fakat KNN sulu süspansiyonunun Şekil 9.12'deki titrasyon eğrisi incelendiğinde, aşırı asidik ortamdaki pH değişiminin olmaması, sistemin pH 2 ile pH 3,5 aralığındaki bir bantta oldukça güçlü bir tampon etkisinde kalması ile açıklanır. Bu aralıkta bir değişim için sisteme 0,5 molaritede nitrik asitten yaklaşık 24 mililitreye ihtiyaç vardır. Aşırı bazik ortamdaki pH 11 – pH 9,5 aralığında da tampon etkisi görülmektedir. Dolayısıyla, hidroliz reaksiyonunun olası olduğu sistemlerde pH'ın değişmemesi, reaksiyonun olmadığı anlamına gelmemekle birlikte, sistemin titrasyon eğrisiyle birlikte yorumlanmalıdır.



Şekil 9.12. İri taneli KNN sulu süspansiyonuna ait titrasyon eğrisi

9.4.1. KNN Tozlarında Yaşlandırma Süresinin Etkisi

Sentezlenen iri taneli KNN tozları öncelikle uzun dönem çözünme deneyine tabi tutulmuştur. Şekil 9.13'de gösterildiği üzere elde edilen en önemli sonuç, ortama salınan kation miktarının, her üç kation için ilk ölçümden yani 2. saatten itibaren yüksek başlamış olmasıdır. Çözünürlük değerleri ortamın pH'ına göre değişmekle beraber, potasyum kasyonu için salınım miktarı 30-50 mg/l aralığında iken, sodyum – Na⁺ - kasyonu 15-32 mg/l aralığında çözünmüştür. B pozisyonundaki niyobyum – Nb⁵⁺ - kasyonu ise farklı zaman ve pH'larda 0-46 mg/l aralığında çözünmüştür.

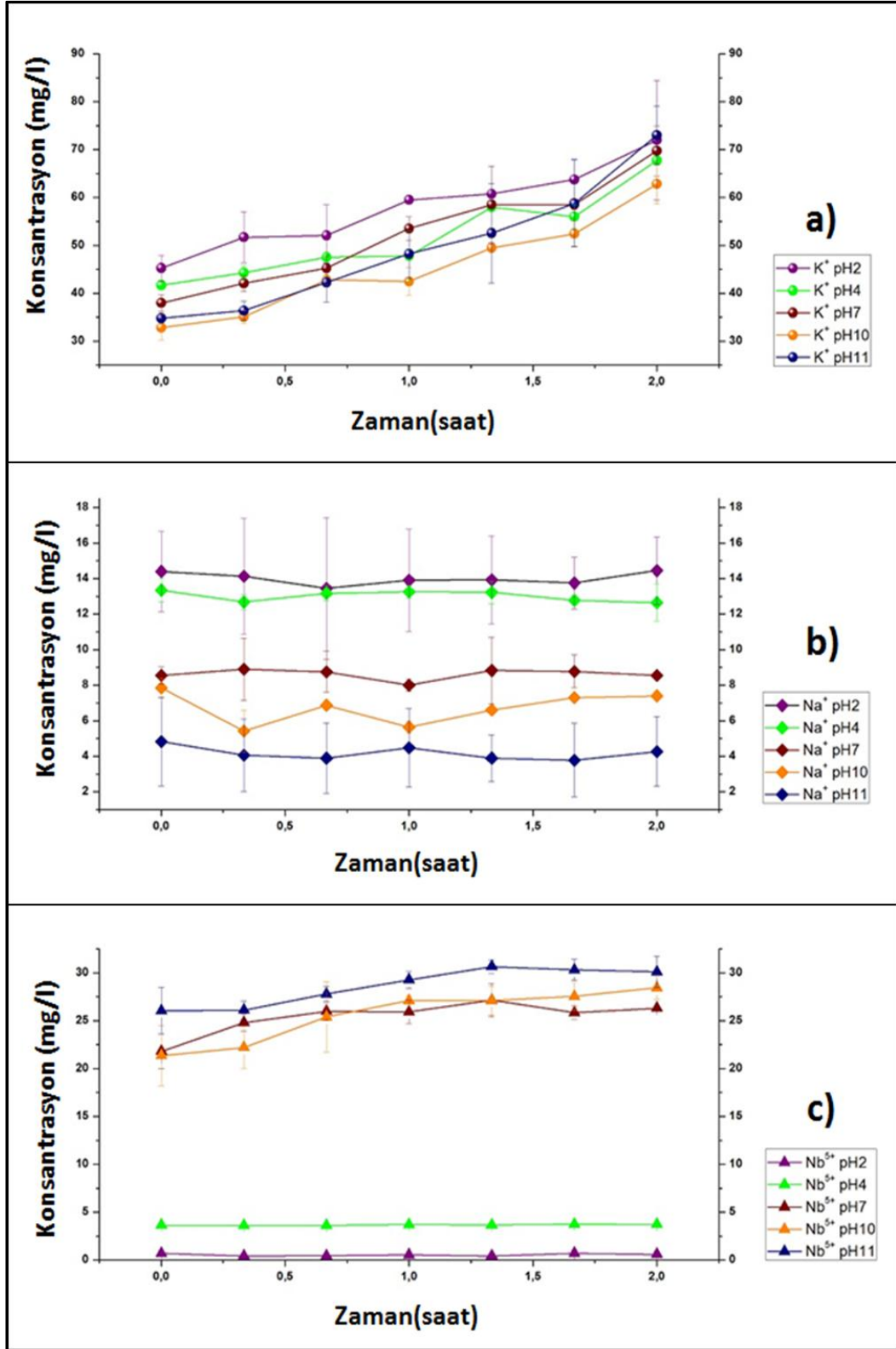


Şekil 9.13. İri taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait uzun dönem a) Potasyum – K^+ b) Sodyum – Na^+ c) Niyobyum – Nb^{5+} kasyon konsantrasyon grafikleri

KNN sisteminde potasyum katyonu çözünürlüğü, potasyum niyobat sisteminde gözlenen potasyum katyonu çözünürlüğüne benzer bir eğilim gösterir. Bu eğilim basitçe, süspansiyonun asitlik derecesinin arttıkça, potasyum katyonunun miktarının da artması şeklindedir. Ne var ki, başlangıç pH'ı 2,4,7,10

olan süspansiyonlarda bu eğilim gözlenirken, başlangıç pH'ı 11 olan süspansiyon bu sırayı bozmakta ve 100. saatlik yaşlandırma işlemi esnasında ve sonunda katyon salınımı başlangıç pH'ı 2 ve pH 4 arasında bir değerde seyretmektedir. Her katyon ayrı ayrı incelendiğinde, en çok çözünen katyonun potasyum – K^+ - olduğu görülebilir. Başlangıç pH'ı 11 olan süspansiyonda bu beklenmeyen yüzey çözünmesinin açıklanması, diğer katyonların da çözünme davranışının irdelenmesi ile açıklığa kavuşturulabilir. Özellikle ABO_3 yapısında oktahedral boşluklarda yer alan B sitesi katyonu olan Nb^{5+} katyonunun konsantrasyon değerlerine bakıldığında katyon çözünürlüğünün ortamın asidite derecesine ters orantılı olduğu görülmektedir (Şekil 9.13.c). pH 11'de yüzeyden çözünen niyobyum katyonu 100 saat sonunda nerdeyse yaklaşık olarak aynı saatteki potasyumun konsantrasyonuna ulaşmaktadır. Dolayısıyla sistemde oktahedral boşluklardaki niyobyum katyonunun ortama salınması, komşu çözünme etkisi ile pH 11' de potasyum katyonunun da çözünmesini teşvik ettirmiş bir başka değişle terfi ettirmiştir. Yine, bir diğer A pozisyonundaki katyon olan sodyum – Na^+ katyonun zamana bağlı çözünme değerleri, lineer olmayan, düzensiz yapıda seyretmektedir (Şekil 9.13.b). Aralarında az farklar olmasıyla birlikte, an sodyum salınması pH 2'de görülürken, en fazla çözünme pH10'da görülmüştür.

Uzun dönem deneylerde ilk ölçümden itibaren beliren konsantrasyon değerleri, çözünmenin ilk saatlerde olduğunun göstergesi olarak kabul edilince, aynı katı yükü ve tane boyutu ve pH değerleriyle düzeneğin kısa dönem çözünme davranışına bakılmıştır. Kısa dönem yaşlandırma davranışına bakıldığında (Şekil 9.14), ortama salınan katyonun, tozun suya atılması anıyla başladığını göstermiştir. Bunun dışında kısa dönem sonu ile uzun dönem başlangıcı arasındaki küçük konsantrasyon farklılıkları, her deney için farklı bekleme süreleri, santrifüj koşullarından ileri gelmektedir.



Şekil 9.14. İri taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait kısa dönem a) Potasyum– K⁺

b) Sodyum – Na⁺ c) Niyobyum – Nb⁵⁺ katyon konsantrasyon grafikleri

Kısa dönem deneylerde, potasyum – K^+ - kationunun ortama salınması uzun konsantrasyon değerleri yakın olmasına rağmen dönem davranışına benzer bir trend izlemiştir (Şekil 9.14.a). Sodyum – Na^+ - kasyonu tüm başlangıç pH'larında ilk noktadan sonra sabit bir çizgide seyretmektedir. Ortamın pH'ına bağlı konsantrasyon değerleri $pH\ 2 > 4 > 7 > 10 > 11$ şeklindedir. Başlangıç pH'ı 2 olan solüsyonun kısa dönemde sodyum – Na^+ - kasyonu en çok çözdüğü ortamken, uzun dönem grafiğinde en az çözünen solüsyon durumundadır. Diğer pH değerlerinde de buna benzer düzensiz davranışlar görülmüştür. Niyobyum - Nb^{5+} - kationunun bazik ortama gidildikçe çok çözünmesi, kısa dönemde de pH 11 başlangıç solüsyonunda potasyum – K^+ - çözünmesini maksimum seviyeye çıkarırken, sodyum – Na^+ - kationunun çözünmesine arttırıcı bir etki yapmamıştır. Ortama salınan kation miktarlarının stokiyometrik açıdan kıyası için miktarsal değerlerin mol cinsinden oranları incelenmiştir. Bu incelemede ilk karşılaştırma A pozisyonu atomları arası kıyaslama yani potasyum – K^+ ve sodyum – Na^+ kationlarının molce salınım oranı olarak belirlenmiştir. İkinci karşılaştırma ise A pozisyonu atomlarının toplam molce salınım miktarlarının B pozisyonu atomu olan niyobyum - Nb^{5+} kationunun molce salınım oranı olarak belirlenmiştir. Bu oranlar, sistemin çözünme karakteristiğini belirlemede ağırlıkça değerlerden daha güvenilir bilgiler vermektedir. İri taneli KNN tozunun uzun dönemli molce kation salınım değerlerine bakıldığında (Tablo 9.8) A_1/A_2 oranı 1,65 ile 0,75 arası seyretmektedir. Hesaplamalarda, nötr ortamda yaşlandırılan solüsyonda A pozisyonu kationlarının en yakın molar oranda çözüldüğü görülmüştür. Çözünme karakteristiğinde ikinci değerlendirme olarak belirlenen $(A_1+A_2)/B$ oranlarında ise 1'e yani eş çözünmeye en yakın çözünme oranı 4,8 ile 100. saat sonunda pH 11'deki solüsyona ait deneyde gözlenmiştir. Bu matematiksel değerın anlamı, A sitesi kationlarının toplam molce çözünmesi, niyobyum kationundan en az 4.8 kat fazla olduğudur. Aynı tozun kısa dönem verilerindeki oranlar incelendiğinde ise (Tablo 9.9) değerlerin uzun dönem oranlarından yüksek olduğu dikkat çekmektedir, Bu değerler, sistemin kısa dönemde stokiyometriden daha fazla saptığının göstergesidir.

Tablo 9.8. İri taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları

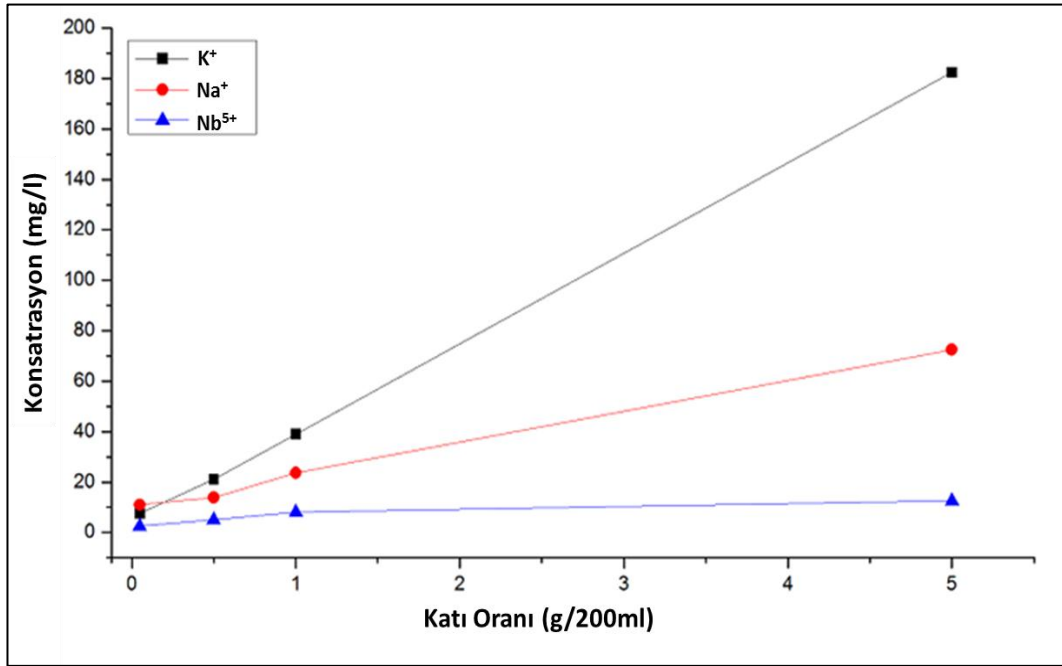
İri KNN Uzun D.	K^+_{mol} / Na^+_{mol} A_1 / A_2			$(K^+_{mol} + Na^+_{mol}) / Nb^{5+}_{mol}$ $(A_1 + A_2) / B$		
	2. saat	24. saat	100. saat	2. saat	24. saat	100. saat
pH 2	1,55	1,65	1,65	100,83	102,49	97,95
pH 4	1,21	1,12	1,15	180,40	56,05	12,91
pH 7	1,01	1,03	1,08	9,45	9,48	7,83
pH 10	1,10	0,90	0,75	5,70	5,77	5,73
pH 11	1,06	1,27	1,26	5,27	4,78	4,80

Tablo 9.9. İri taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları

İri KNN Kısa D.	K^+_{mol} / Na^+_{mol} A_1 / A_2			$(K^+_{mol} + Na^+_{mol}) / Nb^{5+}_{mol}$ $(A_1 + A_2) / B$		
	2. saat	24. saat	100. saat	2. saat	24. saat	100. saat
pH 2	1,95	2,96	4,36	251,50	417,21	537,00
pH 4	1,93	2,59	3,79	43,56	51,96	65,86
pH 7	2,69	4,18	4,80	5,85	6,46	7,62
pH 10	2,46	4,62	4,99	5,14	4,73	6,30
pH 11	4,19	6,77	10,63	3,90	4,81	6,66

Zamana bağlı bir hem uzun dönem, hem de kısa dönem (Şekil 9.13 ve 9.14) grafiklere bakıldığında, eğrilerde yüksek eğimli artışlar gözlenmemektedir. Bunun sebebi olarak iki olasılık göze çarpar. İlki sistemin kısa sürede solüsyon için katyon doygunluğuna erişmesiyle birlikte sistemde denge halindeki serbest katyonların ya da bu serbest iyonların oluşturduğu bileşik ikincil çökelti faz reaksiyonunun dengeye ulaşması şeklindedir. Fakat sabit sıvı miktarı üzerine, farklı miktarda KNN tozlarına ait çözünme grafiği incelendiğinde (Şekil 9.15), elde edilen eğriler ile solüsyondaki katyon miktarı katı miktarına göre lineer bir şekilde değişmektedir. Dolayısıyla, solüsyon için katyon konsantrasyonu açısında

bir doygunluğa erişmesi olası değildir. Dahası, elde edilen lineer davranış ile de sistem içinde olası ikincil fazların çökelti oluşturması yorumu da etkisiz kalmıştır. Bu durumda ikinci olasılık, çözünme kinetiğinin, tozun suya temasının anından başlamış olması ve ilerleyen zamanlarda kinetik hızının yavaşlamasıdır. Bu konudaki detaylı yorumlar ilerleyen bölümlerde tartışılacaktır.



Şekil 9.15. KNN tozuna ait farklı katı oranlarındaki sulu süspansiyonlarının asidik ortamda 100 saat sonundaki konsantrasyon karşılaştırması

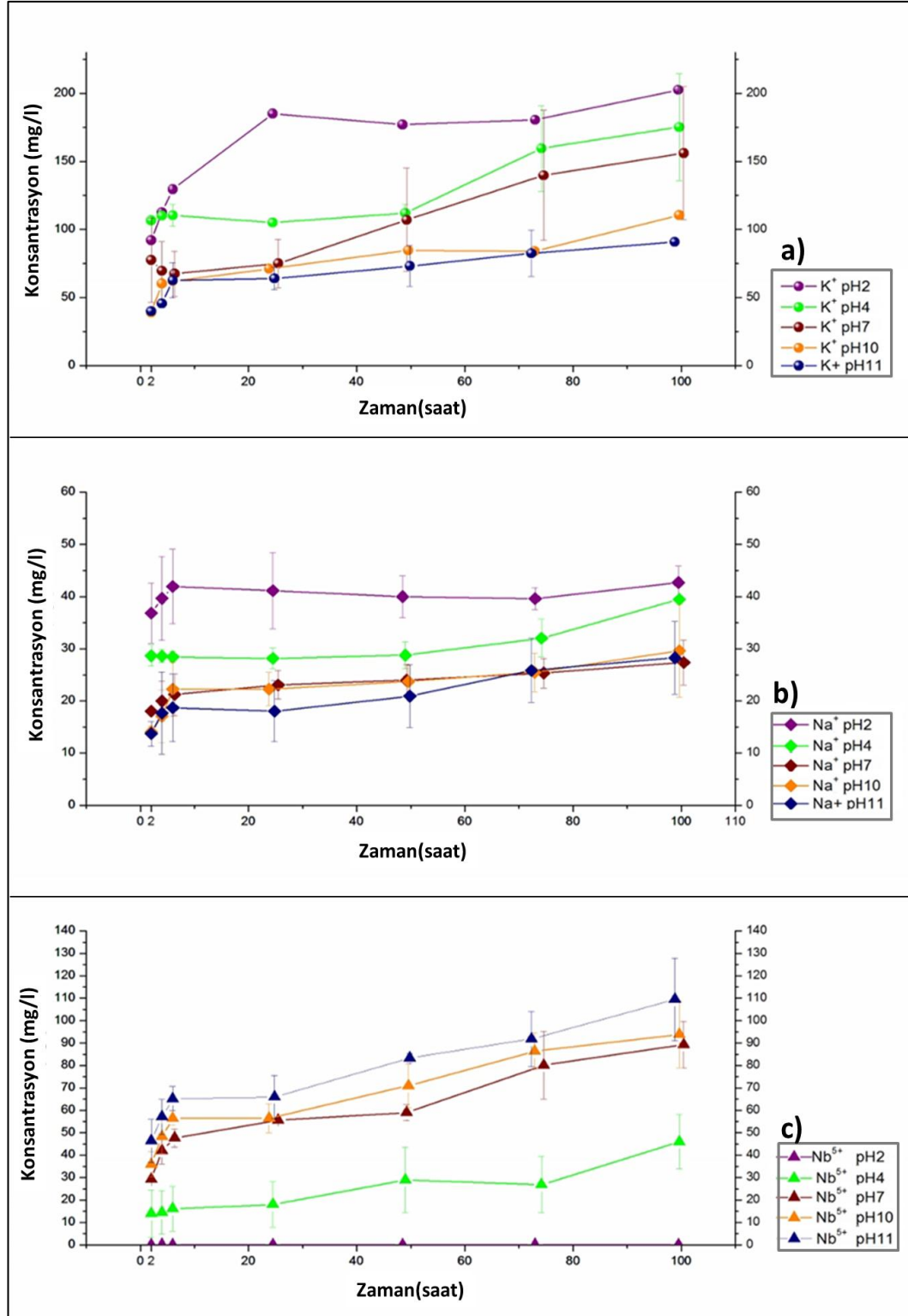
9.4.2. KNN Tozlarında Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutu düşürülmüş ince KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait ICP grafiklerine bakıldığında, katyon salınımının potasyum – K⁺ - katyonu için 40-200 mg/l bandında olduğu görülmektedir (Şekil 9.16.a). Bu değer kaba taneli KNN solüsyonlarında 30 – 50 ppm aralığında seyretmektedir. Tane boyutunun çözünme üzerine etkisi diğer katyonların salınımında da açıkça görülmektedir. Sodyum – Na⁺ - ve niyobyum – Nb⁵⁺ - katyonlarının ortama salınımında iri taneli solüsyonlara göre 2-3 kat artış görülmüştür (Şekil 9.16.b & c). Zamana bağlı trend incelendiğinde, potasyum – K⁺ - ve niyobyum – Nb⁵⁺ - katyonlarının deney sonu olan 100. saate kadar yükselen bir salınım halinde olduğu

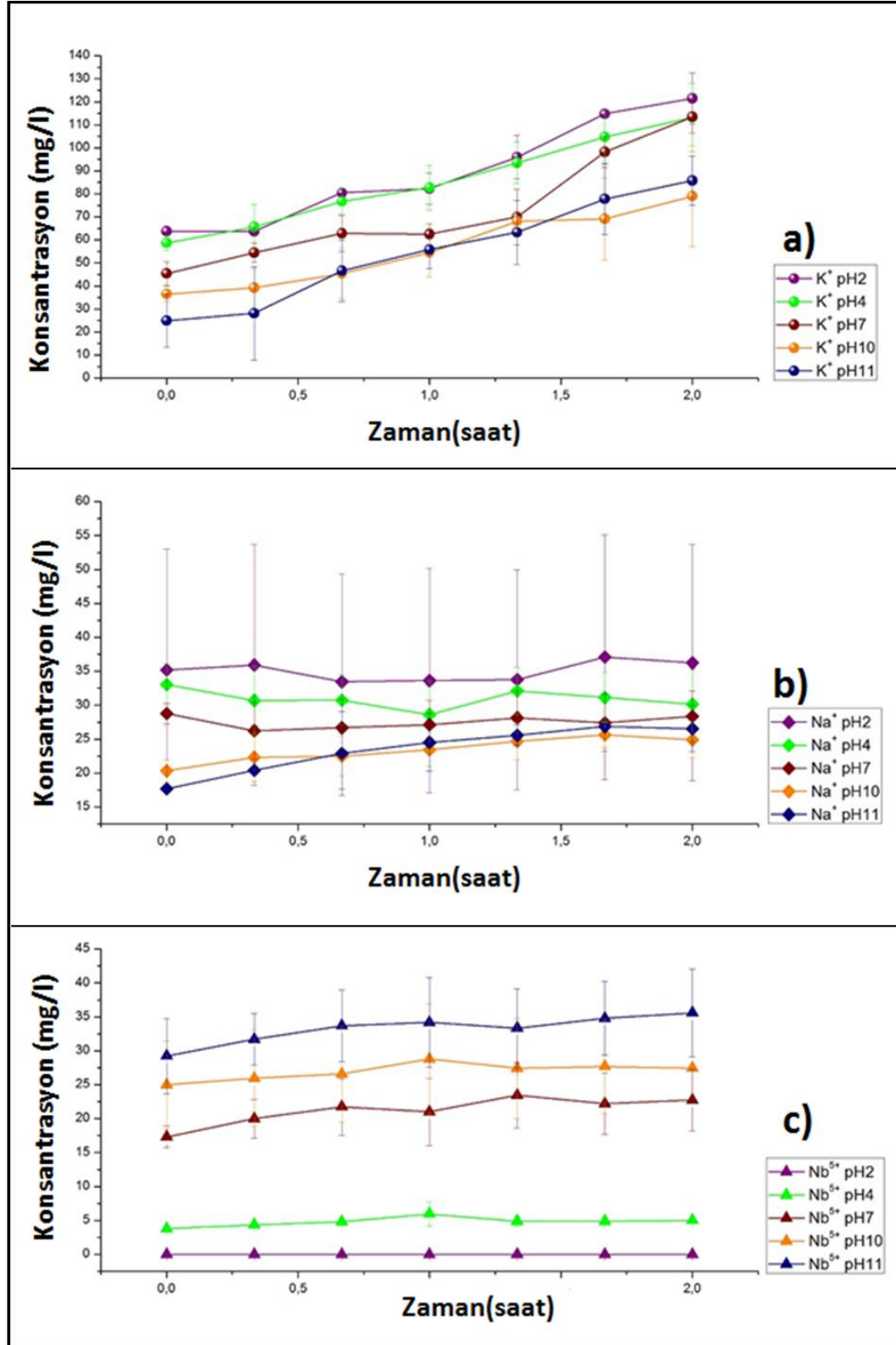
görülmektedir. Bu da sistemin 100 saat sonunda henüz gelememişinin göstergesi olabilir. Sodyum - Na^+ - katyonu için ise salınım eğrisi uzun dönem için düşük eğimli, durağan halde ilerlemiştir. Kısa dönem grafiklerine yoğunlaşıldığında, deneyin başlangıcı anındaki katyon salınımı dikkat edici derecededir. Bu demek oluyor ki, sodyum potasyum niyobat sistem, sulu ortama atıldığı andan itibaren ilk saniyelerde sistemden katyon kopmaları gerçekleşmektedir (Şekil 9.17). Düşük tane boyutuna sahip tozların uzun dönem ve kısa dönem grafikleri karşılaştırıldığında, kısa dönem grafiklerin bitiş değerlerine yakın seviyelerde uzun dönem deneylerin ilk noktası olan 2. saat konsantrasyon değerleri gözlenmektedir. Bu gözlem, deneylerin birbirleri ile tutarlılığını göstermektedir.

İnce taneli KNN tozunun katyon salınım değerlerinin molce oranlarına bakıldığında (Tablo 9.10 ve 9.11) stokiyometrik bozunmanın en çok gözlemlendiği solüsyonun yüksek potasyum ve sodyumun çözündüğü ve niyobyum katyonunun da nerdeyse çözünmediği pH 2 solüsyonu olduğu görülmektedir. Eş çözünme eğiliminden uzak profilde görülen değerlerde diğer bir dikkat çeken eğilim de, zamanın arttıkça solüsyon içindeki stokiyometrik sapmanın da artması olarak gözlenmiştir. Genel olarak elde edilen sonuçlar, iri taneli KNN ve ince taneli tozlarının çözünme esnasında eş olmayan tipte çözünmeye maruz kaldığının kanıtı olarak görülmektedir.

KNN sistemi için gerçekleştirilen, iri taneli, ince taneli tane boyutlarındaki uzun dönem ve kısa dönem deneylerinin yapılmasının sebebi yapının ayrıntılı yorumu yapmak ve elde edilen konsantrasyon verilerine göre sistemin çözünme modellerine uyarlanması sağlamaktır. Bir sonraki alt bölümde bu konu ile ilgili değerlendirmeler yapılmıştır.



Şekil 9.16. İnce taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait uzun dönem a) Potasyum- K⁺ b) Sodyum - Na⁺ c) Niyobyum - Nb⁵⁺ katyon konsantrasyon grafikleri



Şekil 9.17. İnce taneli KNN tozlarının sulu süspansiyonlarına ait kısa dönem a) Potasyum– K⁺ b) Sodyum – Na⁺ c) Niyobyum – Nb⁵⁺ kation konsantrasyon grafikleri

Tablo 9.10 . İnce taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları

İnce KNN Kısa D.	K^+_{mol} / Na^+_{mol} A_1 / A_2			$(K^+_{mol} + Na^+_{mol}) / Nb^{5+}_{mol}$ $(A_1 + A_2) / B$		
	2. saat	24. saat	100. saat	2. saat	24. saat	100. saat
pH 2	1,06	1,44	1,97	146869,12	198403,07	145069,35
pH 4	1,17	1,92	2,21	76,26	56,78	78,17
pH 7	0,93	1,35	2,35	12,96	12,29	16,90
pH 10	1,06	1,37	1,87	6,75	7,80	10,50
pH 11	0,83	1,34	1,90	4,47	6,77	8,73

Tablo 9.11. İnce taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarının katyon salınım değerlerinin molce oranları

İnce KNN Uzun D.	K^+_{mol} / Na^+_{mol} A_1 / A_2			$(K^+_{mol} + Na^+_{mol}) / Nb^{5+}_{mol}$ $(A_1 + A_2) / B$		
	2. saat	24. saat	100. saat	2. saat	24. saat	100. saat
pH 2	1,47	2,64	2,79	3149,34	9088,05	9805,73
pH 4	2,19	2,19	2,61	26,41	20,19	12,51
pH 7	2,53	1,91	3,35	8,80	4,88	5,39
pH 10	1,34	1,76	2,19	4,49	4,69	4,07
pH 11	1,71	2,08	1,89	3,24	3,41	3,01

9.5. KNN Çözünme Davranışı İçin Kinetik Modelleme

Sodyum potasyum niyobat sisteminin sulu ortamdaki çözünme davranışı Bölüm 9.3'te, ortamın asiditesinin etkisi, tane boyutunun etkisi ve yaşlandırma zamanının etkisi parametreleriyle incelenmiştir. Bu bölümde elde edilen katyon salınımı – zaman verilerinin kinetik modellere uygulanması ve difüzyon kontrollü çözünme ve yüzey reaksiyon kontrollü çözünme fonksiyonlarının ele alındığı çalışmada, verilerde doğrusal regresyon yöntemi kullanılarak, sistemde hangi basamağın baskın olduğu saptanmaya çalışılmıştır.

Verilerin matematiksel fonksiyona uygulamak için öncelikle KNN tozları için her bir elementin ağırlıkça oranına ve solüsyondaki başlangıç konsantrasyonunun hesaplanması gerekmektedir. Tüm deneylerde 1 gr toza ağırlıkça 0.5 % oranında solüsyonlar hazırlanmıştır. Buna göre Tablo 9.12’de gösterildiği üzere 1 gr KNN tozu için katyonların ağırlıkça yüzde oranlar hesaplanmıştır. Elde edilen ağırlıkça yüzdeleri (ya da 1 gramda bulunan katyon miktarları) deney koşullarının olduğu oranlar hesaba katılarak mg/l cinsinden solüsyondaki başlangıç katyon miktarı hesabı yapılmıştır (Tablo 9.13). ICP sonuçlarından elde edilen t zamanındaki değerlerin başlangıç değerlerine oranlamasıyla (Eşitlik 5.13) sistemde toz içinde kalan katyon miktarı belirlenebilir. Daha sonra elde edilen veriler bölüm 5.1’deki kinetik fonksiyonlara uyarlanmaya hazırdır. Her katyon için 7 noktalı olan bir eğriye sahip olan ICP konsantrasyon grafiklerdeki veriler, yüzey reaksiyon kontrollü ve difüzyon kontrollü kinetik modellerin uyarlanması için Origin 8.0 programına aktarılmıştır. Aktarılan veri yığını için her bir veri grubuna lineer regrasyon yöntemi uygulanmıştır. Origin programını her bir veri için girilen ham fonksiyonlar, yüzey reaksiyon kontrollü model için Eşitlik 9.8 difüzyon kontrollü model için ise Eşitlik 9.9 şeklindedir. Eşitliklerde C_0 başlangıç konsantrasyonlarını, C_t ise ICP’den ölçülen anlık konsantrasyon değerlerini simgelemektedir.

$$1 - ((1 - ((C_o - (C_t))/C_o))^{(1/3)}) \quad (9.8.)$$

$$1 - (3 * (1 - ((C_o - (C_t))/C_o))^{(2/3)}) + (2 * ((C_o - (C_t))/C_o)) \quad (9.9.)$$

Tablo 9.12. KNN tozu için elementel ağırlıkça yüzde oranları ve 1 gram KNN’de bulunan katyon miktarları

Element	Mw	Ağırlıkça Oran (wt %)
K	39,10 g	$\left(\frac{39,10}{2}\right) / 171,955 = 0,1137 \text{ g } (\% 11,37)$
Na	22,99 g	$\left(\frac{22,99}{2}\right) / 171,955 = 0,0668 \text{ g } (\% 6,68)$
Nb	92,91 g	$(92,91) / 171,955 = 0,5403 \text{ g } (\% 54,03)$
O	16 g	$(16 * 3) / 171,955 = 0,2791 \text{ g } (\% 27,91)$
KNN	171,955 g	TOPLAM : % 99,99

Tablo 9.13. KNN tozu için deney koşulları için elementel başlangıç konsantrasyonları

Element	Başlangıç Konsantrasyonları – C ₀ - ppm = mg /L
K	$\frac{0,1137 \text{ g}}{0,199 \text{ L}} = \frac{1137 \text{ mg}}{0,199 \text{ L}} = 571,35 \text{ ppm}$
Na	$\frac{0,0668 \text{ g}}{0,199 \text{ L}} = \frac{66,8 \text{ mg}}{0,199 \text{ L}} = 335,67 \text{ ppm}$
Nb	$\frac{0,5403 \text{ g}}{0,199 \text{ L}} = \frac{540,3 \text{ mg}}{0,199 \text{ L}} = 2715,07 \text{ ppm}$

Her katyon için 7 noktalı olan bir eğriye sahip olan ICP konsantrasyon grafiklerindeki veriler, yüzey reaksiyon kontrollü ve difüzyon kontrollü kinetik modellerin uyarlanması için Origin 8.0 programına aktarılmıştır. Aktarılan veri yığını için her bir veri grubuna lineer regrasyon yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen R² değerleri, iri KNN kısa dönem için Tablo 9.14 iri KNN uzun dönem için Tablo 9.15, ince KNN kısa dönem için Tablo 9.16ve ince KNN uzun dönem için Tablo 9.17’de gösterilmiştir. Elde edilen R² değerlerine bakıldığında çoğunlukla 0,7 değerinin üstünde olduğu görülmektedir. Difüzyon kontrollü ve yüzey

reaksiyon kontrollü modeller arasında karşılaştırma yapıldığında bu değerlerin birbirlerine oldukça yakın olsa da, her bir katyonu kendi içinde ayrı ayrı incelemek gerekmektedir. İri KNN deneylerinde potasyum katyonu için, kısa dönemde yüzey reaksiyon modeli, difüzyon kontrollünden az farkla öne çıkmaktadır (Tablo 9.14 ve 9.15). Uzun dönem deneyde ise, difüzyon kontrollü model baskın görünmektedir. İnce KNN deneylerine bakıldığında, hem kısa dönem hem de uzun dönem için difüzyon kontrollü modelin R^2 değeri yüzey reaksiyon kontrollü modelden yüksek görülmektedir (Tablo 9.16 ve 9.17). Sodyum katyonu için kısa dönem değerler tutarsız ve düzensiz görülmektedir. Na^+ sütununda görülen negatif R^2 değerleri, noktaların oluşturduğu eğrinin lineerlikten oldukça uzak olduğunun göstergesidir. Sıfıra yakın negatif R^2 değeri göz ardı edilirse, uzun dönem deneyler de difüzyon kontrollü mekanizmanın baskın olduğu görülür. Niyobyum katyonu veriler yorumlarken, asidik ortamdaki değerleri dikkate almamak gerekir. Zira asidik ortamda niyobyum katyonu çok düşük miktarlarda çözünmektedir. Bu bakışla, iri ve ince KNN solüsyonlarının uzun ve kısa dönem bazik ve nötr deneyleri için difüzyon kontrollü çözünme baskın çıkmaktadır. Yukarıdaki yorumlara ek açıklama yapmak gerekirse çözünmeyi kontrol eden mekanizmanın R^2 yani lineer regresyon yöntemi ile yorumlanması diğer mekanizmanın sistemde olmadığı anlamına gelmez. Bilakis yüzey kontrolü reaksiyon, difüzyon kontrollü sistemden tekil olarak daha hızlı olabilir. Fakat bu tür bağıntılı sistemlerde, sistemin toplam hızını en yavaş adım belirlediğinden, çok katyonlu kompleks KNN sistemi için difüzyon kontrollü çözünme mekanizması ağır basmaktadır.

Çözünme esnasındaki baskın basamağı belirlemek için ikinci yöntem olarak. İri taneli – Conv. KNN – ve ince taneli – Att. KNN – tozlar için birim yüzey alanı başına salınan katyon miktarları incelenmiştir. Öngörülen hipoteze göre birim yüzey alanı başına salınan katyon miktarının Att/Conv oranının 1'e eşit ya da 1'den yüksek bir değere sahip olması sistemin kesinlikle yüzey reaksiyonu tarafından kontrol edildiğinin göstergesidir. Yüzey alanı bakımından normalize edilmiş Conv. ve Att. KNN tozlarına ait konsantrasyon değerlerindeki farklılıklar ise sistemde başka baskın güçlerce kontrol edildiğine işaret eder. Tablo 9.18'te Conv. KNN ve Att. KNN tozlarına ait, birim yüzey alanı başına çözünen katyon

miktarları verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, normalize edilmiş değerlerin Att. / Conv KNN oranları 0,1-0,71 band aralığında hesaplanmıştır. Böylelikle, tane boyutunun düşmesi ile birim metrekare başına çözünmenin azaldığı anlamı çıkarılmaktadır. Yüzeiden çözünmenin hem Conv. KNN hem de Att. KNN için ilk saniyelerden itibaren başladığı ICP verilerinden açıkça görülmekteydi. Ayrıca, tüm deneylerde aynı ağırlıkta (ağırlıkça % 0,5 oranda; 1 gram) toz kullanması, tane boyutu düşük Att. KNN tozu için birim gram başına Conv. KNN tozundan daha fazla partikülün su ile etkileşime girmesi demektir. Yüksek yüzey alanına sahip Att. KNN tozunun birim gram başına daha fazla partikül içermesi ve birim yüzey alanı başına daha az çözünmeye uğraması, ilk andan itibaren yüzeiden gelişen ani çözünmeyi ihmal edersek, t anında ($t \neq 0$) yüzeyin altında eş olmayan çözünmeyenin sonucu olarak gerçekleşen salınan katyonların çözünmeyen tabakanın içinden yüzeye doğru difüzyonu basamağının limitleyici etkisini arttırdığı düşünülebilir. Zira daha fazla partikül, difüz tabaka içinde maruz kalmış daha fazla katyon anlamını taşır. Başka bir deyişle tane boyutu düştüğünde birim hacim başına düşen difüz tabakası miktarı artmıştır. Sonuç olarak sistem sulu ortamda difüzyon kontrollü eş olmayan çözünme reaksiyonuna maruz kalmaktadır. Yüzey alanının artması (daha düşük tane boyutu) çalışmadaki deney koşulları göz önünde bulundurulduğunda çözünen katyon miktarını doğal olarak arttırmaktadır. Fakat birim yüzey alanı başına çözünen katyon miktarı azalmakta ve sistemin difüzyon kontrollü çözünmesini arttırmaktadır. Eş olmayan çözünmeler için yaşlandırma esnasında ve sonrasında tahmin edilen partikül yapısı literatürde ve bu çalışmada da belirtildiği üzere yüzeyde çözünmeyen, difüzyon basamağını içeren çözünmeyen kabuk ve reaksiyona girmemiş çekirdekten oluşur. Partikülün kritik çaptan daha düşük olması halinde reaksiyona girmemiş çekirdeğin giderek küçülmesi ve en nihayetinde difüzyon basamağının etkisinin yok olup, katyonların sadece yüzeyden çözünme basamağı tarafından kontrol edildiği öne sürülmektedir [49]. Yapılan çalışmada, bu kritik tane boyutunun üzerinde çalışıldığından, reaksiyon difüzyon kontrollü çözünme olarak hesaplanmıştır.

Tablo 9.14. İri taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R² değerleri

İri KNN Kısa D.	Difüzyon Kontrollü			Yüzey Reaksiyon Kontrollü		
	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺
pH 2	0,923	-0,2	-0,17	0,95	-0,2	-0,16
pH 4	0,986	0,07	0,609	0,99	0,068	0,608
pH 7	0,94	-0,197	0,465	0,937	-0,197	0,463
pH 10	0,96	-0,157	0,85	0,967	-0,152	0,842
pH 11	0,981	0,056	0,812	0,988	0,051	0,812

Tablo 9.15. İri taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R² değerleri

İri KNN Uzun D.	Difüzyon Kontrollü			Yüzey Reaksiyon Kontrollü		
	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺
pH 2	0,914	0,91	0,95	0,891	0,894	0,938
pH 4	0,95	0,81	0,411	0,94	0,8	0,401
pH 7	0,451	0,882	0,592	0,439	0,89	0,57
pH 10	0,68	0,757	0,997	0,681	0,766	0,979
pH 11	0,978	0,965	0,86	0,974	0,962	0,86

Tablo 9.16. İnce taneli KNN kısa dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R² değerleri

İnce KNN Kısa D.	Difüzyon Kontrollü			Yüzey Reaksiyon Kontrollü		
	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺
pH 2	0,978	0,885	0,762	0,955	-0,09	0,06
pH 4	0,996	-0,047	0,191	0,996	-0,05	0,214
pH 7	0,879	-0,144	0,646	0,906	-0,142	0,641
pH 10	0,966	0,869	0,432	0,968	0,865	0,44
pH 11	0,978	0,885	0,762	0,961	0,871	0,756

Tablo 9.17. İri taneli KNN uzun dönem sulu süspansiyonlarından elde edilen 7 noktalı ICP verilerine için difüzyon kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü modellerin uygulandıktan sonraki R² değerleri

İnce KNN Uzun D.	Difüzyon Kontrollü			Yüzey Reaksiyon Kontrollü		
	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺	K ⁺	Na ⁺	Nb ⁵⁺
pH 2	0,821	0,871	0,956	0,614	0,054	-0,187
pH 4	0,80	0,69	0,894	0,799	0,7	0,914
pH 7	0,945	0,865	0,892	0,94	0,846	0,85
pH 10	0,816	0,72	0,89	0,763	0,678	0,853
pH 11	0,822	0,871	0,926	0,779	0,848	0,901

Tablo 9.18. Conv. KNN ve Att. KNN tozları için birim yüzey alanı başına salınan katyon miktarları ve karşılaştırmalar

Att. KNN kısa dönem / SSA															
Süre (sa)	K+ pH2	Na+ pH2	Nb5+ pH2	K+ pH4	Na+ pH4	Nb5+ pH4	K+ pH7	Na+ pH7	Nb5+ pH7	K+ pH10	Na+ pH10	Nb5+ pH10	K+ pH11	Na+ pH11	Nb5+ pH11
0	4,90	2,71	0,00	4,52	2,54	0,29	3,49	2,21	1,33	2,81	1,56	1,92	1,92	1,36	2,25
1	6,32	2,59	0,00	6,36	2,20	0,46	4,81	2,09	1,61	4,19	1,80	2,21	4,29	1,89	2,63
2	9,34	2,79	0,00	8,71	2,32	0,38	8,73	2,18	1,75	6,07	1,91	2,11	6,59	2,04	2,74
Conv. KNN kısa dönem / SSA															
Süre (sa)	K+ pH2	Na+ pH2	Nb5+ pH2	K+ pH4	Na+ pH4	Nb5+ pH4	K+ pH7	Na+ pH7	Nb5+ pH7	K+ pH10	Na+ pH10	Nb5+ pH10	K+ pH11	Na+ pH11	Nb5+ pH11
0	30,05	9,56	0,45	27,67	8,86	2,41	25,20	5,68	14,48	21,79	5,21	14,18	23,07	3,21	17,30
1	39,51	9,23	0,35	31,74	8,80	2,46	35,52	5,31	17,21	28,19	3,75	17,99	32,02	2,98	19,44
2	47,81	9,59	0,39	44,99	8,40	2,47	46,31	5,68	17,46	41,72	4,91	18,87	48,47	2,83	19,99
Normalize Att./Conv. KNN kısa dönem															
Süre (sa)	K+ pH2	Na+ pH2	Nb5+ pH2	K+ pH4	Na+ pH4	Nb5+ pH4	K+ pH7	Na+ pH7	Nb5+ pH7	K+ pH10	Na+ pH10	Nb5+ pH10	K+ pH11	Na+ pH11	Nb5+ pH11
0	0,16	0,28	0,00	0,16	0,29	0,12	0,14	0,39	0,09	0,13	0,30	0,14	0,08	0,42	0,13
1	0,16	0,28	0,00	0,20	0,25	0,19	0,14	0,39	0,09	0,15	0,48	0,12	0,13	0,63	0,14
2	0,20	0,29	0,00	0,19	0,28	0,16	0,19	0,38	0,10	0,15	0,39	0,11	0,14	0,72	0,14
Att. KNN uzun dönem / SSA															
Süre (sa)	K+ pH2	Na+ pH2	Nb5+ pH2	K+ pH4	Na+ pH4	Nb5+ pH4	K+ pH7	Na+ pH7	Nb5+ pH7	K+ pH10	Na+ pH10	Nb5+ pH10	K+ pH11	Na+ pH11	Nb5+ pH11
2	7,07	2,83	0,00	8,19	2,20	1,07	5,96	1,39	2,25	2,99	1,08	2,77	3,07	1,05	3,57
24	14,23	3,16	0,01	8,07	2,17	1,38	5,77	1,77	4,28	5,47	1,71	4,34	4,92	1,39	5,07
100	15,57	3,28	0,01	13,48	3,03	3,54	12,00	2,10	6,87	8,50	2,28	7,22	6,98	2,17	8,42
Conv. KNN uzun dönem / SSA															
Süre (sa)	K+ pH2	Na+ pH2	Nb5+ pH2	K+ pH4	Na+ pH4	Nb5+ pH4	K+ pH7	Na+ pH7	Nb5+ pH7	K+ pH10	Na+ pH10	Nb5+ pH10	K+ pH11	Na+ pH11	Nb5+ pH11
2	30,84	11,69	1,20	26,18	12,77	0,63	26,36	15,39	13,21	20,98	11,21	16,68	25,40	14,03	22,21
24	33,86	12,08	1,26	29,98	15,75	2,41	27,95	15,95	13,81	23,17	15,19	20,17	31,61	14,66	28,09
100	37,52	13,35	1,46	34,16	17,45	11,75	32,09	17,50	18,77	27,42	21,38	26,44	36,85	17,16	32,69
Normalize Att./Conv. KNN uzun dönem															
Süre (sa)	K+ pH2	Na+ pH2	Nb5+ pH2	K+ pH4	Na+ pH4	Nb5+ pH4	K+ pH7	Na+ pH7	Nb5+ pH7	K+ pH10	Na+ pH10	Nb5+ pH10	K+ pH11	Na+ pH11	Nb5+ pH11
2	0,23	0,24	0,00	0,31	0,17	1,70	0,23	0,09	0,17	0,14	0,10	0,17	0,12	0,08	0,16
24	0,42	0,26	0,00	0,27	0,14	0,58	0,21	0,11	0,31	0,24	0,11	0,22	0,16	0,09	0,18
100	0,42	0,25	0,00	0,39	0,17	0,30	0,37	0,12	0,37	0,31	0,11	0,27	0,19	0,13	0,26

9.6. Yaşlandırılmış KNN Partikülünün Çekirdek-Kabuk Yapısının Tayini

Sodyum potasyum niyobat sistemi üzerine yapılan yaşlandırma çalışmaları, sistemin sulu ortamda kararsız olduğunu kanıtlamıştır. Ortamın pH'ına ve yaşlandırma zamanına bağlı olarak görülen eş olmayan çözünme, sistemdeki katyonların farklı çözünme hızları ve çözünmeye elverişli pH aralıklarının farklılığından kaynaklanır. Çözünmenin yüzeyden başladığı kabul edilirse, eş olmayan çözünmenin partikül üzerindeki etkisi ve çözünme hızına bağlı ve yukarıda değinilen parametrelere bağlı olarak yüzeyden çekirdek kısmına doğru gelişen çözünmeyen katyonca zengin bir tabaka oluşur. KNN sisteminde bu tabaka ICP deneylerinden elde edilen verilere göre en az çözünen katyon olan niyobyumca zengin bir tabaka oluştuğu şeklinde ön görülür. Yüzeyde çözünmeyen tabakanın oluşumu aynı zamanda reaksiyonun oluştuğu bölgenin kalınlığı anlamına da gelir. Sistemde bu tabaka kalınlığının yaklaşık değerinin hesaplanması, çözünen katyon miktarı, tozdaki başlangıç katyon miktarı ve partikül yüzey alanı verileri ile mümkündür. Allen Kimel ve arkadaşlarının yitriya ile stabilize zirkonya sisteminin sulu ortamda çözünme davranışı üzerine yapılan çalışmada kullanılan reaksiyon kalınlığı için parabolik derece fonksiyonu uygulanmıştır (Eşitlik 9.10) [55]. Formülde r_0 başlangıç partikül yarıçapını, α ise hacimsel fraksiyonu simgeler. Parabolik derece fonksiyonunun bir başka yorumu reaksiyon kalınlığı için küresel derece fonksiyonu olarak da belirtilebilir (Eşitlik 9.11 ve 9.12). Eşitlikte, X_i başlangıç konsantrasyonu, X_t t anındaki konsantrasyonu simgeler. Elde edilen değer, reaksiyona girmemiş çekirdeğin yarıçapını vermektedir. Başlangıç tane yarıçapından bu değer çıkarılması, reaktif tabakanın değerini vermektedir. Eşitlikler KNN sistemi için uygulanmak istendiğinde, partikül yarıçapı olarak yüzey alanı verilerinden dönüştürülmüş partikül yarıçapı değerleri baz alınmıştır.

$$r_{\text{reaktif tabaka}} = r_0 \left(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}\right) \quad (9.10.)$$

$$\left(\frac{X_i - X_t}{X_i} * r_0^3\right)^{1/3} = r_{\text{çekirdek}} \quad (9.11.)$$

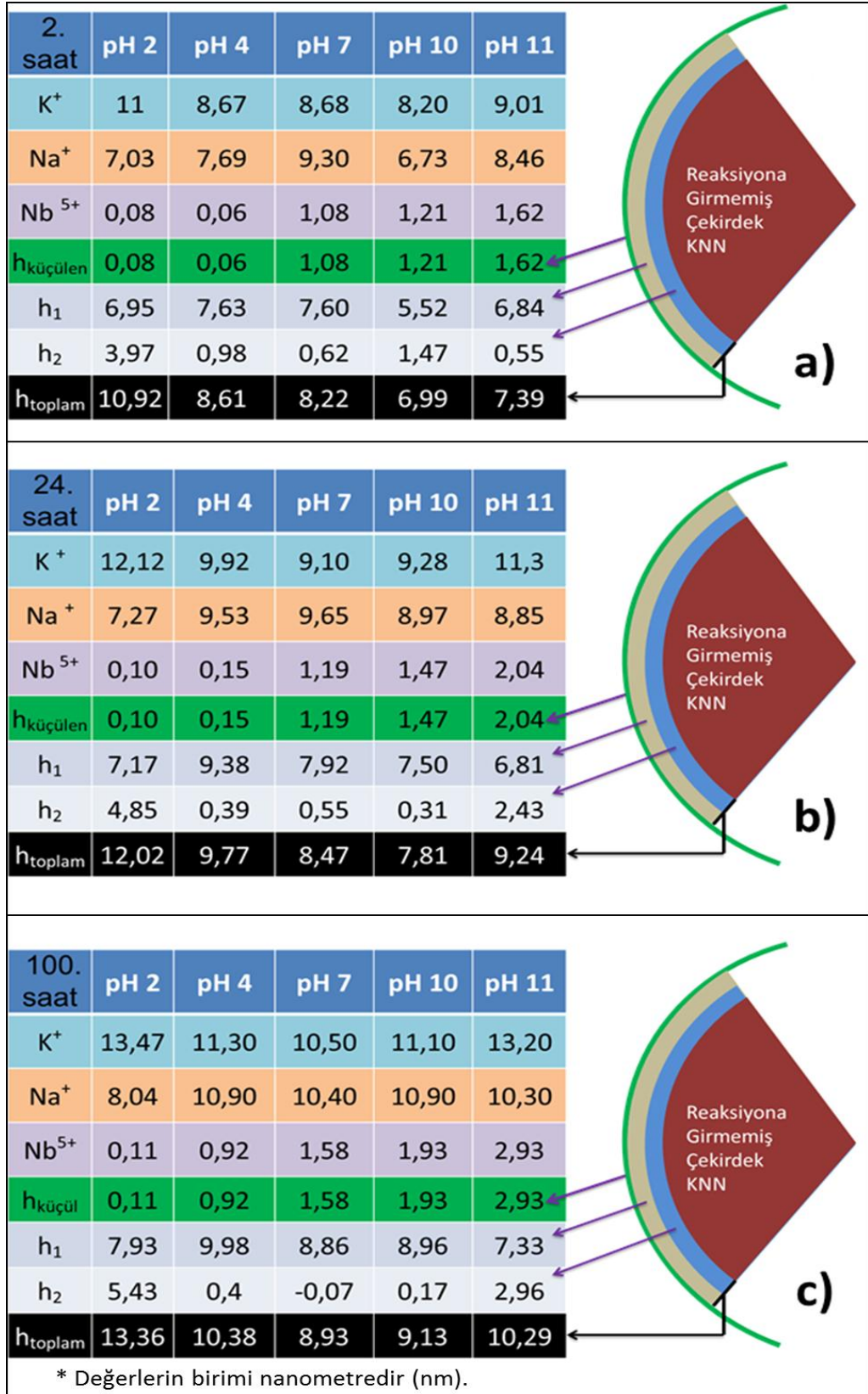
$$r_0 - r_{\text{çekirdek}} = h_{\text{reaktif tabaka}} \quad (9.12)$$

Tek katyonun çözünürken, diğer katyonun çözünmediği KNN sistemine göre basit sayılabilecek titanat sistemlerinde çözünmeyen titanyumca zengin kabuğun da tek bileşenli olması beklenir. Fakat KNN gibi sistemdeki üç katyonun da çözünme eğiliminin olduğu durumlarda halihazırda farklı ara yapıların meydana gelebilme olasılığı öngörülmüştür. Conv. KNN tozlarının yaşlandırılması esnasında analiz edilen ICP verilerine göre, partikülde yüzeyden çekirdeğe doğru oluşan ara yapıları ve kalınlıkları Şekil 9.18 de gösterilmiştir.

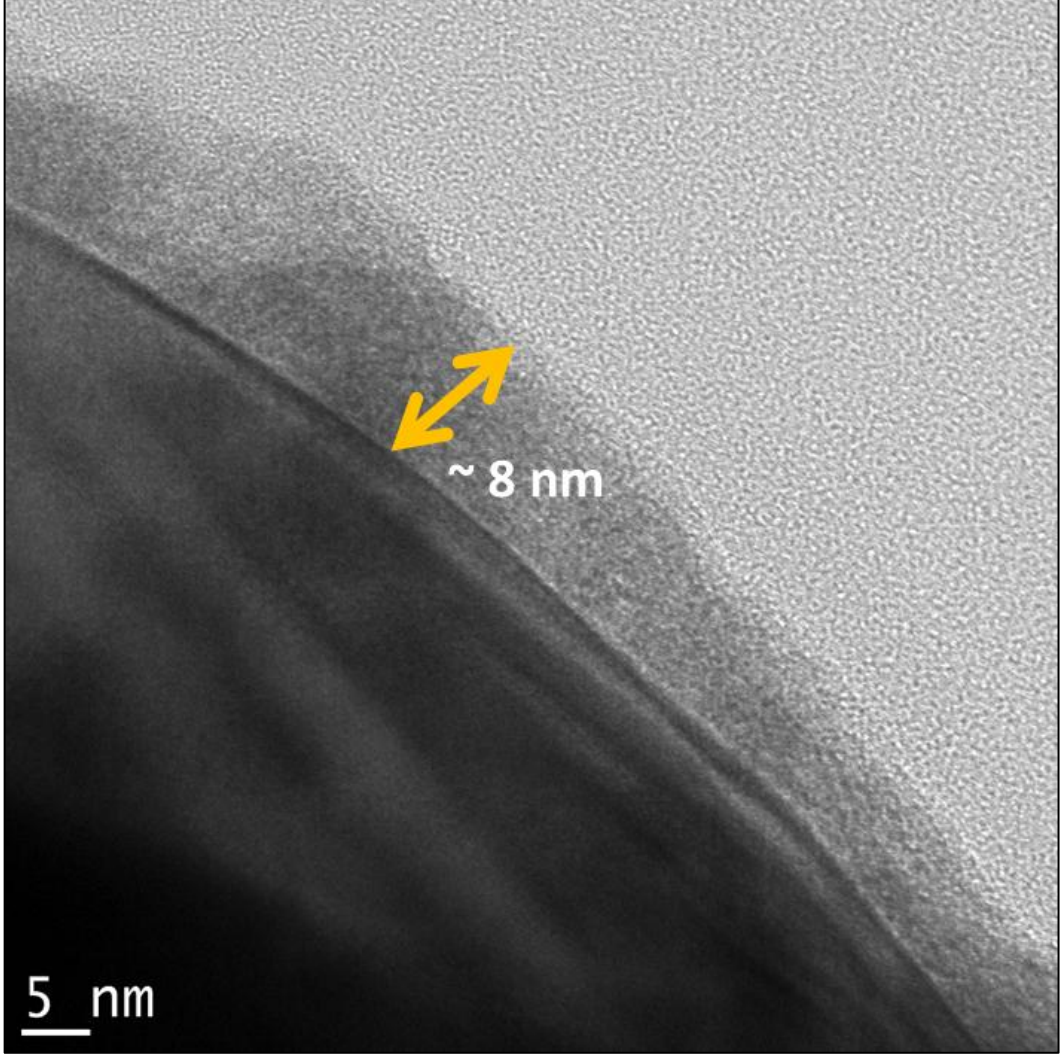
Sistemdeki K^+ , Na^+ ve Nb^{5+} katyonları farklı derecelerde olmakla birlikte çözüldüğü, her katyon için sadece yüzeyden belli bir miktar derinliğe kadar reaksiyona girildiği anlamına gelir. Şekil 9.18'de K^+ , Na^+ ve Nb^{5+} katyonları için yüzeyden çekirdeğe doğru reaktif tabakanın kalınlığı verilmiştir. Öngörüldüğü üzere sistemde üç katyon içinde en az çözünen, ki bu genellikle Nb^{5+} katyonudur, derinliği kadar tane boyutunda küçülme görülür. Çünkü o derinlik dahilindeki tüm kompozisyonun çözüldüğü var sayılır. Daha sonra ABO_3 perovskit yapısındaki A pozisyonunda olan K^+ ve Na^+ katyonlarının farklı derecelerde çözünmesine bağlı olarak partikül yüzeyinden çekirdeğe doğru iki farklı kompozisyonda katmanın varlığı öngörülmüştür. Genellikle en çok çözünen katyon K^+ katyonu olduğundan yüzeyin hemen altındaki birinci katmanda niyobyumca zengin bir tabaka oluşurken, birinci katmanın altındaki alanda ise sodyum ve niyobyumca zengin bir tabaka oluştuğu düşünülmektedir. Elde edilen verilere göre birinci ve ikinci katmanın kalınlıkları nanometre cinsinden h_1 ve h_2 kodları ile adlandırılmıştır. Toplam reaktif alan ise h_{toplam} ismiyle tabloda yer almıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, reaktif tabakanın en kalın olduğu ortam pH 2 olarak görülmektedir. Aynı zamanda pH 2'de partikül küçülmesi de en az değerdedir. Bu pH'da ICP grafiklerinden de bakılacağı üzere sodyum ve potasyumun en çok çözüldüğü alan iken niyobyum katyonunda hemen hemen hiç çözülme görülmez. En düşük reaktif kalınlık ise 2. ve 24. saatlerde pH 10 ortamına, 100. saat olan deney sonunda ise nötr değere sahip ortam olarak hesaplanmıştır. İlerleyen zaman dilimlerinde reaktif tabaka kalınlığının arttığı görülmektedir. Hesaplanan değerler üzerinden öngörülen partikül yapısının

varlığının kanıtlamak için Conv. KNN tozunun pH 4'te uzun dönem yaşlandırmaya tabi tutulmuş partikülün geçirimli elektron mikroskobu yardımıyla detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 9.19. daki geçirimli elektron mikroskobu görüntüsünden gözleneceği üzere, partikül yüzeyinde bulutumsu bir yapı arken, yüzeyden yer yer kalınlaşan 8-10 nanometre derinlikte daha koyu renkte bir faz görülmektedir. Şekil 9.18'de şematize edilen katmanlı yapıya benzer bir görünüme sahip görüntüde, ikinci tabakanın varlığı için ipucu gösterilecek kontrast farklılıkları görülememektedir. Fakat dış yüzeydeki amorf tabakanın 8-10 nm lik kalınlığı, Şekil 9.18.c'de hesaplanan 10.38 nm lik tabaka kalınlığına oldukça yakın bir değerdir. Sonuç olarak geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü ile hem yüzeyde amorf tabakanın varlığı kanıtlanmış, hem de tabaka kalınlığının formülasyon üzerinden yaklaşık olarak hesaplanmasının olası olduğunun göstermiştir.



Şekil 9.18. Yaşlandırılmış KNN tozuna için partikül yüzeyinden merkeze doğru a) 2. saat b) 24. saat c) 100. saate ait öngörülen tabaka kalınlıkları



Şekil 9.19. Conv. KNN tozuna ait pH 4'te 100 saat yaşlandırılmış tozun TEM görüntüsü

10. GENEL DEĞERLENDİRME

Seramik süspansiyonların işlenmesi ve şekillendirilmesi, malzeme yüzey kimyasının bir uygulamasıdır. Tek katyonlu sistemlerden çok katyonlu kompleks sistemlere kadar giderek önem arz eden yüzey kimyası karakteristiği, solüsyon termodinamiği ve denge durumuna gelene kadar solüsyon kinetiği tarafından belirlenir.

Potasyum niyobat ve sodyum niyobat sistemlerinde için yapılan çözünme deneyinde ortama salınan A pozisyonundaki katyonun asidik ortamda daha fazla çözünürken, nötr ve bazik ortamda ise azalan miktarlarda çözünme devam etmektedir. Niyobyum, A katyonlarına kıyasla düşük seviyelerde çözündüğü eş olmayan çözünmenin kanıtıdır.

Bu değerlendirmelerin sonucunda, potasyum niyobat sisteminde iç kısmında çözünmeyen – reaksiyona girmeyen çekirdek yapı korunurken, yüzeyden çözünmeye başlayan potasyum katyonu ile zamanın ve pH'ın fonksiyonu içinde gelişen “h” kalınlığında niyobyumca zengin bir tabaka oluştuğu öngörülmüştür. Potasyum niyobat sistemi için dar tane boyut dağılımına sahip ticari toz kullanıldığı için, yüzey alanı yani tane boyutunun çözünmeye etkisi incelenmemiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapıldı fakat reaksiyon yüzeyden başladığı için, birim zamanda korozyon ortama maruz kalan daha yüzey yoğunluğu, öngörülen pasif tabakanın “h” kalınlığı fonksiyonu için, ortamın pH'ı ve zamanın dışında, yüzey alanında etkisinin olabileceğini düşündürür.

İyonik alan kuvveti ve potansiyel kuvvet iyonların oksijen ile arasındaki bağ kuvvetini belirlemektedir. Z/r değeri metal, metal oksit hidroliz eşitlikleri ve izoelektrik noktaları ile yüksek oranda ilişkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Feng'in çalışması, iyonik alan kuvvetinin kompleks cam tozlarının de-iyonize su içindeki korozyon hızı üzerindeki etkisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüksek alan kuvveti (Z/r^2) değerleri, düşük korozyon hızlarına sebep olmaktadır. Bu çalışma ile alan kuvveti değerinin gibbs serbestleşme enerjisi ve dolayısıyla korozyon hızı konusundaki ilişkisi irdelenmiştir.

Elde edilen çözünme verileri üzerinden literatürdeki kinetik modellemelere ait fonksiyonlar ve tane boyut etkisinin birim yüzey alanı başına çözünen katyon miktarı oranları karşılaştırılmıştır. Bulgulara göre, sistemdeki katyon salınımının difüzyon kontrollü çözünme ile gerçekleştiği yorumu yapılmıştır.

Son olarak, ICP çözünme verilerine dayanarak küresel derece fonksiyonu kullanılarak katyon salınımı esnasında oluşan reaktif tabakanın kalınlığı hesaplanmıştır. Bulgular, partikülün yüzeydeki çok kısa bir aralıkta eş çözünmenin partikül küçülmesi yarattığı, ardından yine katyonların farklı miktarlarda çözünmesinden ötürü iki tabakalı bir kabuk profilinin oluştuğu üzerindedir. Fakat uzun dönemde yaşlandırılmış iri taneli KNN'in (Conv. KNN) geçirimli elektron mikroskobu görüntüsü, iki tabakalı kabuk hakkında görsel bir delil sunmamıştır. Buna karşın, hesaplanan kabuk kalınlığı ile TEM görüntüsünde gözlenen yüzeyde oluşmuş amorf tabakanın kalınlığı çok benzer boyutlarda çıkmıştır. Hesaplamalar ile 10.3 nm hesaplanan tabaka kalınlığı, gerçekte TEM görüntülerinde 10 ile 8 nm'lik değişen kalınlıklarda gözlenmiştir.

11. KONUNUN DEVAMI OLACAK NİTELİKTEKİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Bu çalışmaya göre alkali niyobat sistem, halihazırda sulu ortamda işlenmeye uygun değildir. Sistemler eş olmayan çözünmeye uğramaktadır. Bu konunun devamı olacak nitelikteki çalışmalar için öneriler aşağıda maddelenmiştir.

- Sistemden kopan katyonların,
 - i) döküm çamuru üzerinde etkisi reolojik açıdan incelenmesi,
 - ii) stokiyometrisi bozulmuş toz üzerindeki etkisi çeşitli sinterleme çalışmaları ve elektriksel karakterizasyon yöntemleri ile araştırılması önerilmektedir.

- Yaşlandırılmış toz üzerinde, salınan katyonlarca oluşabilecek olası kompleks oluşumları için, XPS, NMR gibi analiz yöntemleri detaylı yüzey taramaları önerilmektedir.

- Bu doğrultuda, bundan sonraki çalışmaların önemli bir kolu, sistemden salınan katyon miktarını azaltılması yönünde çeşitli kaplama çalışmalarının yürütülmesi yönünde olmalıdır. Böylelikle alkali niyobat sistemleri için sulu yöntemle süreç çalışmalarına taban oluşturulması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Rödel, J., Kounga, A, Weissenberger-Eibl, M., Koch, D., Antje, B., Rossner, W., Hoffmann, M., Danzer R., Schneider G., “Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2015”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 1549-1560, 2009
- [2] Jordan, T.L., Ounaies, Z., “Piezoelectric Ceramics Characterization”, *NASA/CR-2001-211225*, ICASE Report No. 2001-28, 2001
- [3] Hotalung, Sabar, “Ferroelectric Ceramics”, EBB 443 – Technical Ceramic Ders Notları, <http://material.eng.usm.my/stafhome/sabar/EBB443/Chapter%205-Ferroelectric%20Ceramics.ppt>, Sains Üniversitesi, Malezya
- [4] [http-1: www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/MMG/PowerPoint/Ferroelectrics.ppt](http-1:www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/MMG/PowerPoint/Ferroelectrics.ppt)
- [5] Juares, J.A. “Piezoelectric Ceramics and Ultrasonic Transducers”, *J. Phys.E:Sci. Instrum*, **22**, 1989
- [6] Rödel, J., Jo, W., Seifert K., Anton, E, Granzow, T., Damjanovic D., “Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 1153-1177, 2009
- [7] Bellaiche, L., “Piezoelectricity of Ferroelectric Perovskites From First Principles”, *Cur.Op. in Solid State and Materials Sci.*, **6**, 19-25, 2002
- [8] Haertling, G., “Ferroelectric Ceramics: History and Technology”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 797-818, 1999
- [9] Moulson A.J., Herbert, J.M., “Electroceramics, 2nd edition”, Wiley, 2003
- [10] Saito, Y., Takao, H., Tani, T, Nonoyama, T., Takatori, K. Homma T., Nagaya T., Nakamura M., “Lead-free Piezoceramics”, *Nature*, **432**, 84-87, 2004
- [11] Kakimoto, K., “Material Design of Alkaline Niobate Piezoelectric Ceramics”, *Key Engineering Materials Vols.*, **368-372**, 1879-1882, 2008
- [12] Matthias B. T., “New Ferroelectric Crystals”, *Physical Review*, **75**, 1771,1949
- [13] Marandian-Hagh, N., “Lead-free Piezoelectric Ceramics and Transducers in Potassium Sodium Niobate-Solid Solution System”, Doktora Tezi, New Jersey Eyalet Üniversitesi, ABD, 2007

- [14] Egerton, L., Dillon D., “Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium- Sodium Niobate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 1959
- [15] Friedrich, H., Böse, H., “Investigations on Aqueous Barium Titanate Slurries for Tape Casting”, *Materials Week 2000, Symp. 13 Process Development*, Münih Almanya, 2000
- [16] http-2:www.swerea.se/Global/Swerea%20IVF/PDFfiler/Produktblad/Tejpgjutning_eng.pdf
- [17] <http-3:www.johansondielectrics.com/technicalnotes/producttraining/basics-of-ceramicchip-capacitors.html>
- [18] Amorin, H., Santacruz, I., Thi, M., Kosec M., Moreno R., “Tape-casting Performance of Ethanol Slurries for the Processing of Textured PMN-PT Ceramics From Nanocrystalline Powder”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 996-1001, 2009
- [19] Mistler, R., “Tape Casting: Theory and Practice”, Wiley, ABD, 2000
- [20] Acikbas, N., Suvaci, E., Mandal H., “Fabrication of Functionally Graded SiAlON Ceramics by Tape Casting”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 3255-3257, 2006
- [21] Gutierrez, C. A., Moreno R., “Tape Casting of Non-Aqueous Silicon Nitride Slips”, *J. of Eur. Ceram. Soc*, **20**, 1527-1537, 2000
- [22] Yıldırım, G., “(K_{0,5}Na_{0,5})NbO₃ Sisteminin ZnO İlavesi İle Sinterlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008
- [23] Dogan, F., Feng, J-H., “Aqueous Processing and Mechanical Properties of PLZT Green Tapes”, *Materials Science and Engineering A283*, 56-64, 2000
- [24] Yoon, D-H., Lee, B. I., “Processing of Barium Titanate Tapes With Different Binders for MLCC Applications – Part I: Optimization Using Design of Experiments”, *J. Of The Eur. Ceram Soc.*, **24**, 739-752, 2004
- [25] Boschini, F., Rulmont, A., Cloots, R., Moreno, R., “Colloidal Stability of Aqueous of Barium Zirconate”, *J. Of The Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 3195-3201, 2005

- [26] Snel, M. D., With, G. de, Snijkers, F., Luyten, J., Kodentsov, A., “Aqueous Tape Casting Of Reaction Bonded Aluminium Oxide (RBAO), *J. Of The Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 27-33, 2007
- [27] Adair, J., Crampo J., Mandanas, M. M., Suvaci, E, “The Role of Material Chemistry in Processing BaTiO₃ in Aqueous Suspensions”, *J. Of Am. Ceram Soc.*, **49**, 1853-1860, 2006
- [28] Mandanas, M.M., “Colloidal Approach For Dispersion and Enhanced Deaggregation of Aqueous Ferrite Suspensions”, Doktora Tezi, The Pennsylvania State University, ABD, 2001
- [29] Chodelka, R. E., “The Aqueous Processing Of Barium Titanate; Passivation, Dispersion, and Binder Formulations For Multilayer Capacitors”, Doktora Tezi, University of Florida, ABD, 1996
- [30] Lewis, J. A., “Colloidal Processing of Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2341-2359, 2000
- [31] Pashley, R., Karaman, M., “Colloid and Surface Chemistry”, Wiley, ABD, 2004
- [32] Sigmund, W. M., Bell, N. S., Bergström, L., “Novel Powder-Processing Methods For Advanced Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1557-1574, 2000
- [33] Ravina, L. “Everything You Want To Know About Coagulation & Flocculation...”, Zeta-meter Inc., 4. Basım, ABD, 1993
- [34] Goodwin, J., “Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers : An Introduction” Wiley, ABD, 2004
- [35] Nesbitt, H., W., Bancroft M., G., Fyfe, W., Karkhanis, S., Nishijima A., Shin S., “Thermodynamic Stability and Kinetics of Perovskite Dissolution”, *Nature*, **289**, 358 362, 1981
- [36] Wang, X., Lu, S., Lee, B., Mann, L., “Dispersion and Aging Behavior Of BaTiO₃ and PZT In Water”, *Materials Research Bulletin*, **35**, 2555-2563, 2000
- [37] Clark, D. E., Zaitos B. K.,(edited), “ Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors – Principles, Testing, Characterization and Applications”, Noyes Publications, ABD, 1992
- [38] Levenspiel, O., “Chemical Reaction Engineering”, John Wiley & Sons, ABD, 1999

- [39] King, T. A., “Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis, Academic Press, ABD, 1979
- [40] Kimel, R. A., Adair, J. H., “Aqueous Degradation and Chemical Passivation of Yttria-Tetragonally-Stabilized Zirconia at 25°C”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1403-1408, 2002
- [41] Ho, Fang-Y., Wei, Weng-C., “Dissolution and Yttrium Ions and Phase Transformation of 3Y-TZP Powder in Aqueous Solution”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1614-1616, 1999
- [42] Weissbart, E. J., Rimstidt, J. D., “Wollastonite: Incongruent Dissolution and Leached Layer Formation”, *Geochemica Acta*, **64**, 4007-4016, 2000
- [43] Sanemasa, I., Yoshida, M., Ozawa, T., “The Dissolution of Olivine in Aqueous Solution of Inorganic Acids”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **45**, 1741-1746, 1972
- [44] Ross, G. J., “Kinetics of Acid Dissolution of an Orthochlorite Mineral”, *Canadian Journal of Chemistry*, **45**, 1967
- [45] Lopez-Blanco, M. C., Rand. B., Riley, F. L., “The Properties of Aqueous Phase Suspensions of Barium Titanate”, *J. Of The Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 291-287, 1997
- [46] Lee, B.I., Wang, M., Yoon, D., Hu, M., “Aqueous Processing of Barium Titanate Powders”, *Journal of Ceramic Processing Research*, **4**, 17-24, 2003
- [47] Mandanas, M. M., Shaffer, W., Adair, J. H., “Aqueous Processing and Stabilization of Manganese Zinc Ferrite Powders via a Passivation-Dispersion Approach”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2156 – 2160, 2002
- [48] Yoon, D-H., Lee, B. I., “Effects on Aqueous Barium Titanate Tape Properties of Passivation of Barium Ion Leaching by Using Dispersants”, *J. Of The Eur. Ceram Soc.*, **24**, 3747-3752, 2004
- [49] Paik, U., “Influence of Solid Concentration on the Isoelectric Point of Aqueous Barium Titanate”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2381-2384, 2000
- [50] Bassano, A., Buscaglia, ., Sennour, M., Buscaglia, M. T., Viviani, M., Nanni, P., “Nanocrystalline oxide (Y₂O₃, Dy₂O₃, ZrO₂, NiO) on BaTiO₃ Submicron Particles by Precipitation”, *J. Nanopart. Res.*, **12**, 623-633, 2010

- [51] Lee, S.-M., Lee, S., Cho, C., Paik, U., Kim, D.-H., Na, E.S., Park, J.-G., “Surface Modification of BaTiO₃ with Yttrium, and Dissolution and Adsorption/Precipitation Behaviors of BaTiO₃”, *J. Electroceram*, **17**, 355-358, 2006
- [52] Li, B., Hakuta, Y., Hayashi, H., “Hydrothermal Synthesis of KNbO₃ Powders in Supercritical Water”, *14. Uluslar arası Su ve Buhar Özellikleri Kongresi*”, Kyoto, 292-295, 2004
- [53] Maeda, T., Takiguchi, N., Morita, T., “Hydrothermal (K_{1-x}Na_x)NbO₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics”, *J. Of The Kor. Phys. Soc*, **57**, 924-928, 2010
- [54] Henry, E. C., “Clay Technology in Ceramics”, *Clay and Clay Minerals*”, **[1]**, 257-266, 1952
- [55] Kimel, R. A., Adair, J. H., “Aqueous Degradation and Chemical Passivation of Yttria-Tetragonally-Stabilized Zirconia at 25°C”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 1403-1408, 2002