

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SU BAZLI BARYUM TİTANAT ASILTI LARINDA
KARARLIL IĞIN VE REOLOJİK ÖZELLİKLERİN
İNCELENMESİ

Aslı ÇELEBİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Cihangir DURAN

GEBZE
2007

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: Su Bazlı Baryum Titanat Asıltılarında Kararlılığın ve Reolojik Özelliklerin İncelenmesi

YAZAR ADI : Aslı ÇELEBİ

Çok katmanlı seramik kapasitörler, kararlı hale getirilmiş baryum titanat (BaTiO_3) süspansiyonlarından hazırlanmaktadır. BaTiO_3 tozunun sudaki dağılımı, konuya verilen yüksek öneme rağmen çok iyi anlaşılamamıştır. BaTiO_3 'ün pH 4 civarında bir izoelektrik noktası (IEP) vardır. Bu yüzden, BaCO_3 'ün bozunmasında ortaya çıkan Ba^{+2} 'nin yüzeye tutunması, yüksek katı oranına sahip süspansiyonlarda izoelektrik noktayı bazik pH değerlerine doğru kaydırmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, BaTiO_3 tozlarının su içerisinde polimer dağıtıcılar (polielektrolit) kullanılarak kararlı olduğu pH koşullarını bulmaktır. Bu amaçla, benzer yükleme yoğunluğuna ve farklı karakterli (aniyonik ve kationik) aktif gruplar içeren, suda çözülebilen polimer dağıtıcılar test edilmiştir ve etkileri karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır. Polielektrolitlerin, toz yüzeyinde bulunan ve ayrıca solüsyonda serbest halde bulunan polimerin hareketlerine karşı tanelerarası etkileri düzenlemeye yetenekleri vardır. Partiküllerin yüzeyine tutunan polielektrolitler, sadece tutunmuş olan polimer etkisi, sterik etki veya ikisinin kombinasyonu (elektrosterik etki) ile bir koloidal süspansiyonu kararlı hale getirebilirler. Ayrışan birimlerin miktarı (iyonizasyon derecesi), ortamın pH'ına ve kimyasal doğalarına bağlıdır. Dağıtıcı olarak etkileri sadece pH'a da bağlı değildir, aynı zamanda solüsyondaki konsantrasyon miktarları da önemlidir. Kararlılık için, optimum polimer konsantrasyonu ve optimum pH değeri gereklidir.

Bu çalışmada, anyonik ve kationik polielektrolitlerin etkilerine, çökelti davranışı, zeta potansiyeli ve viskozite ölçümleri ile karar verilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: Investigation of the stability and the rheological properties of aqueous suspensions of barium titanate powders

AUTHOR : Aşlı ÇELEBİ

Dielectric layers for multilayer ceramic capacitors are usually prepared by well dispersed barium titanate (BaTiO_3) powder suspensions. The dispersion of BaTiO_3 powders in water, although of great interest, was not well understood. We have shown that BaTiO_3 has an isoelectric point (IEP) at pH 4. It seems therefore that the adsorption of Ba^{2+} released by dissolution of BaCO_3 is what is causing the shift on the IEP towards alkaline values observed when suspensions of higher solids volume fraction are used.

The aim of the study is to find the optimum conditions for polymeric deflocculation of aqueous suspensions of BaTiO_3 powders. For this purpose, two water soluble polymers with similar charge density and containing active groups of different character (anionic and cationic) were tested and their effectiveness studied in a comparative way. Polyelectrolytes have the ability to modify interparticle forces through the action of adsorbed polymer or the presence of free polymer in solution. Polyelectrolytes adsorbed at the surface of the particles can stabilise a colloidal suspension through a pure electrostatic effect of the adsorbed polymer, steric or electrosteric effect. The number of dissociated units depends on the pH of the medium and their chemical nature. Their effectiveness as deflocculating agents might be affected not only by the pH, but also by their concentration in solution, there is an optimum concentration of polymer and an optimum pH for stabilisation.

In this study, the effectiveness of anionic and cationic polyelectrolytes was assessed through sediment density, electrophoresis and steady shear flow measurements.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince benden bilgi, tecrübe ve desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen, yaptığım hataları anlayışla karşılayan danışmanım Doç. Dr. Cihangir DURAN'a teşekkür etmek istiyorum.

Her ihtiyaç duyduğumda çalışmalarına yardım eden Sn. Adem ŞEN'e de teşekkür ediyorum.

Beni her koşulda destekleyen anneme ve babama özellikle teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bakış	1
1.1.1. Koloit Sistemler	1
1.2. Koloit Sistemlerde Kararlılık	2
1.2.1. Yüzey Yükünün Etkisi	2
1.2.1.1. Yüklü Arayüzeyler	3
1.2.1.1.1. Yüzey Yükü Oluşum Mekanizmaları	3
1.2.1.1.2. Elektriksel Çift Tabaka	6
1.2.2. Sterik Kararlılık	8
1.3. Elektrokinetik Özellikler	10
1.3.1. Zeta Potansiyeli	11
1.4. Seramik Süspansiyonlarının Kararlılığı	12
1.4.1. Çekici Kuvvetler	12
1.4.2. İtici Kuvvetler	12
1.4.3. DVLO Teorisi	13
1.4.4. Toplam Etkileşim Enerjisi	14
1.5. Kararlılığı Etkileyen Katkı Maddeleri	15
1.5.1. Çözücü	15
1.5.2. Yüzey Aktif Maddeler (Surfaktanlar)	16
1.5.3. Koagülasyon ve Flokülasyon	17
1.6. Baryum Titanat	18
1.6.1. Baryum Titanat'ın Kristal Yapısı	18
1.7. Baryum Titanat'ın Sulu Süspansiyonlarındaki Yüzey Kimyası	19

1.7.1. Ba ⁺² İyonunun Çözünmesi ve Yeniden Çökmesi	20
1.7.2. Baryum Karbonat'ın Çözünmesi	21
1.8. Baryum Titanat'ın Amonyum Poliakrilat Kullanılarak Dispersiyonu	21
1.8.1. Çözünmüş Ba ⁺² İyonu ve PAA-NH ₄ 'ün Etkileşimi	22
1.9. Baryum Titanat'ın Polietilemine Kullanılarak Dispersiyonu	22
1.10. Çalışmanın Amacı	23
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	24
2.1. BaTiO ₃ Sentezi	24
2.2. Zeta Potansiyel Ölçümü	26
2.3. Tane Boyutu Dağılımı Ölçümleri	27
2.4. Viskozite Ölçümleri	27
2.5. Sedimentasyon Deneyleri	27
2.6. Yaş Numune Üretimi	28
2.7. Sinterleme	28
2.8. Yoğunluk Ölçümleri	29
2.9. Elektrotlama	29
2.10. Polarizasyon Ölçümleri	30
2.11. Kutuplama	30
2.12. Piezoelektriklik Yük Katsayısı (d ₃₃) Ölçümleri	30
3. SONUÇLAR ve İRDELEME	31
3.1. X-ışını Kırınımı Sonuçları	31
3.2. Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları	32
3.3. Tane Boyut Dağılımı	36
3.4. Viskozite Ölçüm Sonuçları	37
3.5. Çökme Davranışı	40
3.6. Sinterleme Sonuçları	42
3.7. Elektriksel Ölçüm Sonuçları	43
4. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
°	Derece
°C/dak	Derece Santigrat/dakika
BaTiO ₃	Baryum Titanat
BT	Baryum Titanat
BTO	Baryum Titanat
PZC	Sıfır yük noktası (point of zero charge)
IEP	İzoelektrik nokta
ζ	Zeta potansiyeli
gr	Gram
a	Partikül yarıçapı
V _T	Toplam potansiyel enerjisi
V _Ç	Çekim kuvvetlerinin potansiyel enerjisi
V _i	İtme kuvvetlerinin potansiyel enerjisi
m	Metre
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
θ	Theta
T	Sıcaklık
t	zaman
m	Yüzey katyonu
~	Yaklaşık
°C	Derece Santigrat
ρ	Yoğunluk
A	Alan
η	Dinamik viskozite
h	Partiküllerin yüzeyleri arasındaki mesafe
k	Boltzman sabiti
z	Valans numarası
d _{ij}	Piezoelektrik gerinim katsayısı (C/N)
E	Elektrik Alan (kV/cm)

E_c	Zorlayıcı (Coercive) Alan (kV/cm)
ϵ_r	Dielektrik sabiti
e	Elektron Yüğü
P	Polarizasyon (C/m ²)
p	Dipol Moment (C-m)
pCN^{-1}	Piko Coulomb/Newton
q	Dipol
mV	Milivolt
kV	Kilovolt
C/m^2	Coulomb/ metrekafe
C/N	Coulomb/Newton
K	Bağıl dielektrik katsayısı
kHz	Kilo Hertz

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Elektriksel Çift Tabaka'nın şematik gösterimi	8
1.2. Yüzeye tutunmuş polimerin sterik etkisi: (a) Osmotik ve (b) Entropi	9
1.3. Elektroforetik hareketlilik	11
1.4. Zeta potansiyeli grafiği	12
1.5. Etkileşim enerjisi-Tanelerarası mesafe grafiği	14
1.6. Toplam etkileşim enerjisi grafiği	16
1.7. Koagülasyon-Flokülasyon şekilsel gösterimi	17
1.8. Baryum Titanat'ın kutuplama öncesi (a) ve sonrası (b) kristal yapısı	20
1.9. pH=8 değerinde ve oda sıcaklığında çözünen Ba^{+2} iyonu miktarı	21
2.1. Toz üretim süreci	29
2.2. Sinterleme rejimi	33
3.1. $BaTiO_3$ tozunun X-ışını kırınım deseni	36
3.2. Tüm seriler için X-ışını kırınım deseni	37
3.3. $BaTiO_3$ 'ün zeta potansiyeli ölçümü	38
3.4. $BaTiO_3$ 'ün dağıtıcı olarak çeşitli oranlarda (ağ. % 0.5, 1, 2, 3) PAA- NH ₄ kullanılarak hazırlanan sulu süspansiyonunun zeta potansiyeli ölçümleri	38
3.5. PAA-NH ₄ 'ün pH'a bağlı olarak çözünmesi	39
3.6. $BaTiO_3$ 'ün dağıtıcı olarak çeşitli oranlarda (ağ. % 0.5, 1, 2, 3) PEI kullanılarak hazırlanan sulu süspansiyonunun zeta potansiyeli ölçümleri	40
3.7. PEI'nin pH'a bağlı olarak çözünmesi	41
3.8. Sabit toz hacminde ve ağırlıkça değişen PAA-NH ₄ oranlarında (%0- 0.5-2) hazırlanan $BaTiO_3$ 'ün tane boyut analizi	42
3.9. Sabit toz miktarı, değişen dağıtıcı oranına sahip çamurların karşılaştırmalı viskozite ölçüm sonuçları	43
3.10. Sabit kesme hızında (25/s), PAA-NH ₄ konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi	44
3.11. Değişen toz miktarı, sabit dağıtıcı oranı (%1) oranına sahip çamurların karşılaştırmalı viskozite ölçüm sonuçları	45
3.12. Sabit toz, artan dağıtıcı oranının zamana bağlı çökeltme davranışı	46

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.13. Sabit dağıtıcı (%1), artan toz oranının zamana bağlı çökelme davranışı	8
3.14. Sinterleme Sıcaklığı (°C)-Yoğunluk grafiği	9
3.15. 20 kV/cm’de elde edilen histerisis döngüleri	11

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Sterik kararlılık ve elektrostatik kararlılığın karşılaştırılması	10
2.1. Zeta potansiyeli ölçümleri için hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları	30
2.2. Tane boyut dağılımı ölçümleri için hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları	31
2.3. Viskozite ve sedimentasyon deneyleri için hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları	32
3.1. BaTiO ₃ numunelerinin d ₃₃ değerleri	46

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

İleri teknoloji seramikleri başlıca, oksitler, karbürler, ve nitrürlerden oluşurlar. Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, SiC , WC ve Si_3N_4 bunlara birer örnek olarak gösterilebilir. Yüksek mukavemet, sertlik, aşınmaya, kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık, boyutlarda kararlılık gibi üstün özellikleri nedeni ile uçak ve uzay endüstrisinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. Ayrıca bazı seramikler yarıiletkenlik, dielektrik, piezoelektrik, manyetik ve süper iletkenlik özelliklerine sahip olduklarından elektronik endüstrisinde çok değişik amaçlarla kullanılırlar. Genellikle toz halinde saf malzemeler kullanılarak şekillendirilir ve yüksek sıcaklıkta işlem görerek sinterlenirler. Çok sert ve gevrek olduklarından içlerinde mevcut boşluk, çatlak, ve benzeri kusurlar mukavemeti büyük ölçüde azaltır, bu nedenle büyük özenle üretilmeleri gerekir. Bu noktada, yüksek yoğunluklu ve yapısal kusurları bulunmayan ürünler elde edebilmek için üretim koşullarının en iyi seviyede tutulması gerekir. Bu sebeple, seramik tozların üretim aşamasındaki reolojik özelliklerinin kontrolü önemlidir. Dolayısıyla tozun yüzey özelliklerinin bilinmesi ve kontrol edilmesi gereklidir. Koloit bilimi de, yüzey özellikleri ve seramik partiküllerin, sıvı ortam içerisinde birbirleri ile etkileşiminin araştırılmasını sağlar [K. Onaran, 1999].

1.1.1. Koloit Sistemler

Koloidal malzemeler, birbiri içerisinde çözünmeyen farklı iki faz içerir. Bu fazlardan çoğunlukta olanı ana faz (veya matris) diğeri ise çok ince taneciklerden oluşan disperse fazdır. Disperse fazın, ana faz içerisinde homojen bir dağılım göstermesi istenir. Koloidal partiküllerin boyutu 1-1000 nm arasında değişmektedir. Bunun yanı sıra, yüzey alanı fazla olduğundan adsorplayıcı özellikleri yüksektir. Koloidal partiküller, iyonları adsorpladıklarından elektrikle yüklüdürler. Bu nedenle, pek çok özellikleri, yüzey özelliklerinden kaynaklanır [Emel Geçkinli, 1992].

1.2. Koloit Sistemlerde Kararlılık

Koloit sistemlerde etkili olan kuvvetlerin bir kısmı çekici, diğerleri ise itici karakterdedir. Koloit sistemlerde mevcut olan kuvvetler; Van der Waals, elektrostatik ve yüzeye tutunan olan makro moleküllerin meydana getirdiği kuvvetlerdir. Bu kuvvetler, pH, sıcaklık, konsantrasyon gibi ortam koşullarına bağlı olarak farklı şekillerde etkili olmaktadır [Emel Geçkinli, 1992].

Koloidal sistemlerde tanecikler, aynı elektrik yükünü taşımaktadır. Bu tanecikler arasında yer alan itme sonucu çökelme veya pıhtılaşma önlenmiş ve böylece sistem kararlılığını korumuş olur. Koloidal sistemleri kararlı kılmak (stabilize etmek) için iki farklı yaklaşım mevcuttur. Bunlar;

- a) İyonik
- b) Sterik (Polimer katkısı)

etkilerdir. İyonik kararlılık, elektriksel yüke dayanır. Sterik kararlılık ise surfaktanların (yüzey aktif madde) ilavesi ile ‘su sevmeyen’ (hidrofobik) ucun katıya ve ‘su seven’ (hidrofilik) ucun da suya yönelmesi ile gerçekleşir [Emel Geçkinli, 1992].

1.2.1. Yüzey Yükünün Etkisi

Dağılmış partiküller üzerindeki yüzey yükü, çözeltideki kendine yakın iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüklü iyonlar, parçacık yüzeyine doğru çekilir, aynı yüklü iyonlar ise yüzeyden itilir. Parçacık üzerindeki yük, sıvı fazdaki yük ile dengelenmektedir [J. S. Reed, 1995].

Yüzey yükü, aşağıda yer alan sebeplerden kaynaklanmaktadır:

- a) Yük, yüzeydeki kimyasal reaksiyonlardan meydana gelebilir. Birçok katı yüzeyler, OH, COOH, NH gibi hemen iyonize olabilen fonksiyonel gruplar ihtiva ederler. Bu parçacıkların yükü, iyonizasyon derecesine, yani çözeltinin pH'sına bağlıdır. Düşük pH değerlerinde pozitif yüklü yüzey ve yüksek pH

değerlerinde negatif yüklü yüzey etkili olmaktadır. Ara pH değerlerinde ise yük sıfırdır, fakat sistemden sisteme farklılık göstermektedir.

- b) Katı yüzeyindeki latis kusurları, yüzey yükünün meydana gelmesine sebep olabilir.
- c) Katı parçacıkların yüzeyine iyonların adsorpsiyonu ile meydana gelebilir. Bu tür reaksiyon, Van der Waals bağlarını oluşturur [J. S. Reed, 1995].

1.2.1.1. Yüklü Arayüzeyler

Çoğu malzemeler polar bir sıvı ortam ile temas ettiklerinde yüzeylerinde elektriksel yüklenme olur. Bu yüklenme mekanizmaları;

- İyon çözünmesi
- Sulu ortam ile kimyasal reaksiyon
- Spesifik iyon tutunması (adsorpsiyonu)

Yüzey yükü, polar ortamdaki yüzeye yakın olan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüke sahip iyonlar (counter-ions) yüzeye doğru çekilirken, aynı yüke sahip iyonlar (co-ions) yüzeyden itilir. Bu durum elektriksel çift tabakanın oluşumuna sebep olur ki bu tabaka yüklenmiş yüzey ve bu yüzey etrafında konsantre olmuş nötralize edici etkiye sahip zıt yüklü iyonlar ve ortamda yayılmış (diffüze) aynı yüke sahip iyonlardan oluşur. Elektriksel çift tabaka teorisi, iyonların bu dağılımı ve yüklenmiş yüzeyin etrafındaki elektrik potansiyelin büyüklüğü ile ilgilidir [D. J. Shaw, 1992].

1.2.1.1.1. Yüzey Yükü Oluşum Mekanizmaları

a. İyon çözünmesi: İyonik maddelerin yüzeyinde zıt yükteki iyonların eşit olmayan çözünme kabiliyetinden dolayı yüklenme olur.

Koloit süspansiyonların karakteristik özelliklerinden biri, içerdiği partiküllerin yüksek alan/hacim oranına sahip olmalarıdır. Dağıtılmış faz ile dağıtıcı ortam

arasındaki ara yüzeylerde, tutunma (adsorpsiyon) ve elektriksel çift tabaka etkileri gibi karakteristik yüzey özellikleri mevcuttur ve sistemin bir bütün olarak fiziksel özellikleri üzerinde çok önemli rol oynarlar. Partikül-partikül ve partikül-dağıtıcı ortam etkileşimleri temelde ara yüzeyin birkaç moleküler tabaka kalınlığındaki kısmında meydana gelmektedir [J. S. Reed, 1995].

Alan/hacim oranının yüksek olmasına rağmen, koloit sistemlerde ara yüzey özelliklerini değiştirmek için gerekli ilaveler çok az olabilir ve az miktardaki uygun polielektrolitler ile koloit dispersiyonun özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilir [J. S. Reed, 1995].

Yük dengesini sağlamak için bağlanan alkali ya da alkali toprak iyonları kristal kafese zayıf bir şekilde bağlanmıştır [J. S. Reed, 1995].

b. Sulu bir ortam ile kimyasal reaksiyon: Yüzeyi suyla reaksiyona (hidratasyon) uğrayan oksitlerin, sulu ortam içindeki yüzey kimyası aşağıdaki reaksiyonlarla belirlenir:



Burada; M, metal iyonu (Ba^{+2} , Al^{+3} , ...)’dur. H^+ iyonlarının ilavesi pH’ı azaltır ve yüksüz yüzeyin protonlaşmasına ve dolayısı ile pozitif yüklü olmasına sebep olur. OH^- iyonlarının ilavesi yüzünden hidrojen uzaklaştırır ve negatif yüzey yüküne sebep olur [J. S. Reed, 1995].

Su içine dağıtılmış, yüzeyi hidrolize olmuş oksit tanelerinin yüzeyindeki yük, yüzeyin H^+ ve OH^- iyonları ile olan reaksiyonları sonucu saptanır. OH^- ve H^+ partikül yüzeyindeki yükün çeşidini belirler ve bu iyonlar potansiyel saptayıcı iyonlar olarak adlandırılır. Yüzey potansiyeli aşağıdaki eşitliğe göre değişir [J. S. Reed, 1995].

$$\Psi_0 = (kT/ze) (pH_{iep} - pH) \quad (1.3)$$

Burada,

k = Boltzmann sabiti, Joule/Kelvin

T = Sıcaklık, °C

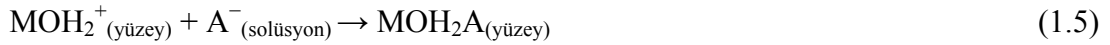
Z = valans (değerlilik)

e = Elektron yükü, Coulomb

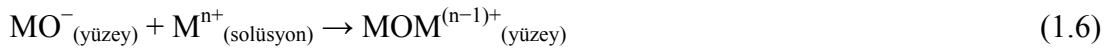
pH = Hidrojen iyonları potansiyeli

pH_{iep} = İzoelektrik noktadaki hidrojen iyonları potansiyeli

c. Spesifik İyon Tutunması (Adsorpsiyonu): Solüsyonda bulunan iyonlar da yüzey ile etkileşim gösterebilirler. İyonlar, zıt yüke sahip yüzeylere tutunurlar. M^+ ve A^- gibi iyonların yüzeye tutunması yüzey yükünü aşağıda görüldüğü gibi nötralize edebilir:



Kompleks iyonlar, nötr ya da yüklü yüzeylere tutunabilir. Bu tür, çok değerli (multivalent) tutunma yüzey yükünü tersine çevirebilir [J. S. Reed, 1995].



d. Dipol moleküllerinin tutunması (adsorpsiyon) ve yönlenmesi: Her ne kadar dipol moleküllerin tutunması (adsorpsiyonu) net yüzey yükünü etkilemese de, yönlenmiş moleküllerin yüzeyde bulunması elektriksel çift tabakanın davranışını etkilemektedir [J. S. Reed, 1995].

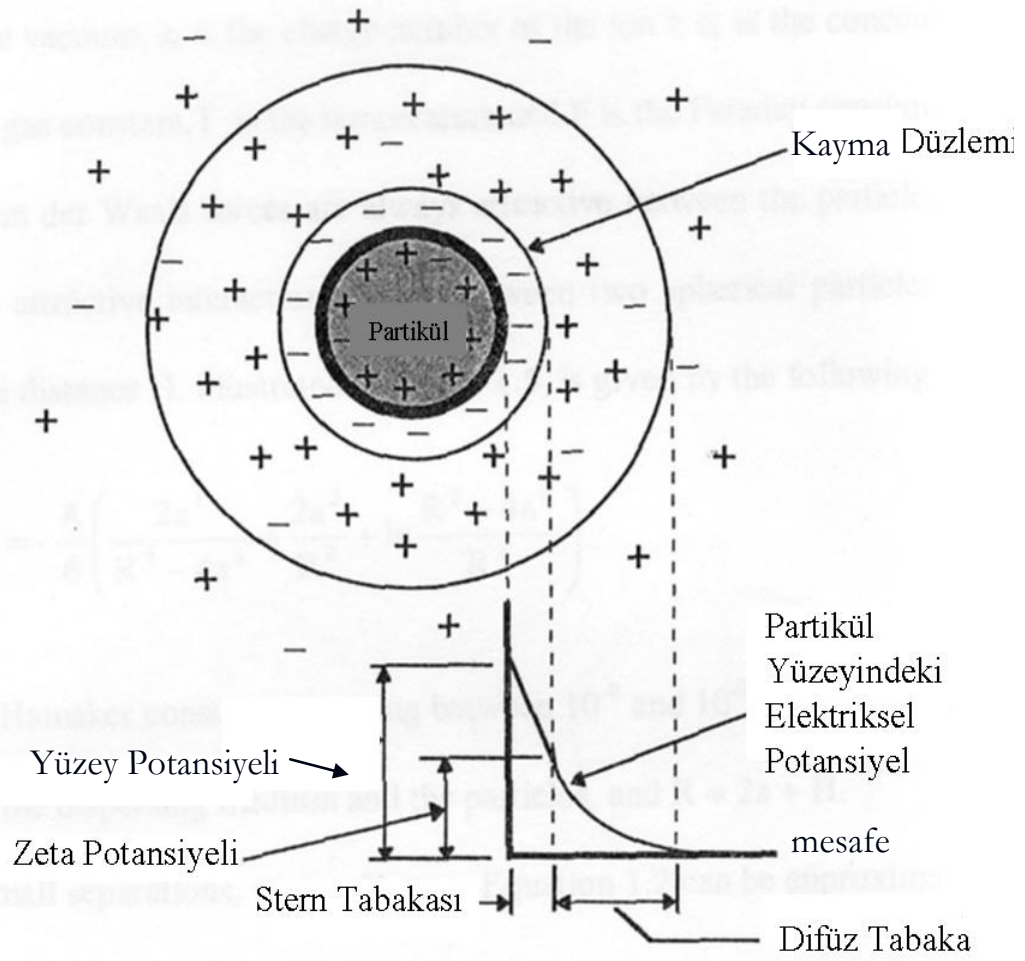
1.2.1.1.2. Elektriksel Çift Tabaka

Elektriksel çift tabaka iki tabakadan oluşmuştur; Yüzeye tutunmuş iyonları içeren iç tabaka (partikül yüzeyine yakın olan kısım) ve iyonların elektriksel kuvvetler ve termal hareketlerin etkisi ile yayıldığı difüz (yayılmış) kısım (Şekil 1.1).

1. İç Kısım (Stern Modeli): İyonların belli bir boyutu vardır ve bu da yayılmış (difüz) tabakanın iç sınırını sınırlar çünkü bir iyon bir yüzeye ancak su ile karışıp bileşik meydana getirmiş (hidrate) iyon çapı kadar mesafededir. Spesifik olarak tutunmuş zıt yüklü iyonlar ise merkezi Stern düzlemi ile yüzey arasında yani Stern tabakası içindedir. Çünkü iyonlar en azından yüzey tarafından dehidrolize olabilir.

2. Difüz Kısım: Gouy-Chapman modeline göre, yüzey düz, sonsuz uzunlukta ve uniform olarak yüklenmiştir. Difüz kısımdaki iyonlar nokta yük olarak kabul edilir ve Boltzman dağılımına göre dağılmışlardır. Çözücü (solvent) çift tabakayı ancak dielektrik sabiti yolu ile etkiler ve dielektrik sabiti yayılmış (difüz) kısmın her yerinde aynı değere sahiptir.

Merkezleri Stern tabakasının dışında olan iyonlar çift tabakanın difüz kısmını oluştururlar. Çok değerlikli yüzey-aktif zıt yüklü iyonların yüzeye tutunması yüzey yükünün ters yönde değişmesine sebep olabilir. Ya da yüzey-aktif aynı yüklü iyon tutunması ters durum yaratabilir [D. J. Shaw, 1992].



Şekil 1.1. Elektriksel Çift Tabaka'nın şematik gösterimi.

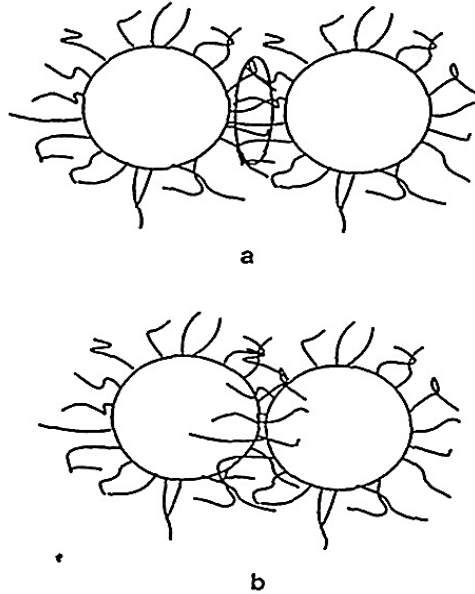
1.2.2. Sterik Kararlılık

Elektrik çift tabaka etkileşiminden dolayı sağlanan kararlılık, Brownian hareketinden dolayı olan kinetik enerji, ve aynı zamanda karıştırmanın daha da fazla partiküllere kinetik enerji kazandırmasından dolayı yeterli olmayabilir. Bu durumda, yüzeye tutunmuş iyonik olmayan yüzey aktif maddeler (surfaktantlar) ya da yüzeye tutunmuş olan polielektrolitler, süspansiyonları zeta potansiyelinin 20 mV'dan az olduğu durumlar da bile stabilize edilebilirler, çünkü yüzeye tutunmuş moleküller partiküllerin bir araya gelmesine fiziksel olarak engel olurlar [J. S. Reed, 1995].

Yüzeye tutunmuş polimerin sterik etkisinin iki farklı durumu vardır:

a) Polimer zincirlerinin yüksek konsantrasyonla üst üste binmesiyle oluşan osmotik etki,

b) Sınırlanmış şekilde, bir araya gelen polimer molekülleri sebebiyle oluşan entropi etkisi. Şekil 1.2'de yüzeye tutunmuş polimerin bu farklı iki durumu gösterilmiştir [J. S. Reed, 1995].



Şekil 1.2. Yüzeye tutunmuş polimerin sterik etkisi: (a) Osmotik ve (b) Entropi.

Yüzeye tutunmuş bir polielektrolit, hidrotasyona uğramış yüzeyle kayma düzlemi arasındaki mesafeyi basit elektrolite göre daha fazla artırır. Polielektrolitin yüzeyden ayrışması ve tutunması pH ile değişir [J. S. Reed, 1995].

Gouy-Chapman teorisine göre, çift tabaka kalınlığı rölatif permitivite (dielektrik sabiti, ϵ_r) ile doğru orantılıdır ve yüksek dielektrik sabiti (rölatif permitivite) olan sıvılar süspansiyon kararlılığını artırır [T. A. Ring, 1996].

İlave edilen polimerin konsantrasyonu optimum miktarda olmalıdır. Çok düşük polimer konsantrasyonlarında polimer parçaları (segmanları) koloit partiküllerini tam olarak kaplayamazlar ve bu durum Brownian hareketinden dolayı partiküllerin etkileşimi esnasında bir partiküle bağlanmış birkaç molekülün diğer bir partikülün boş olan yerlerine tutunabilir ve topaklanmaya (flokulasyona) sebep olabilir, ki buna köprüleme flokulasyonu (bridging flocculation) denir. Optimum polimer konsantrasyonunda ise, polimer zincir segmanları sadece bir partikülü tamamen kaplar, yani paylaşım olmaz, ki bu durumda sterik kararlılık sağlanmış olur [J. S. Reed, 1995]. Tablo 1.1’de, sterik ve elektrostatik kararlılığın karşılaştırılması yapılmıştır.

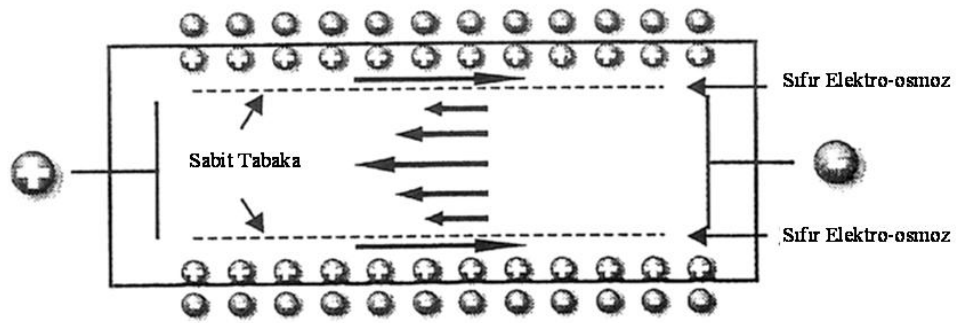
Tablo 1.1. Sterik kararlılık ve elektrostatik kararlılığın karşılaştırılması [Emel Geçkinli, 1992].

	Sterik Kararlılık	Elektrostatik Kararlılık
1	Elektrolitlere duyarsız.	Elektrolit ilavesi ile koagülasyon olur.
2	Sulu ya da sulu olmayan ortamlarda aynı etkiye sahip.	Temelde sulu ortamlarda etkili.
3	Yüksek ya da düşük partikül konsantrasyonlarında eşit etkiye sahip.	Düşük konsantrasyonlarda daha etkili.
4	Geri dönüşümlü flokulasyon yaygın.	Koagülasyon daha ziyade geri dönüşümsüz.
5	Eğer süspansiyon donar ise, ergimeden sonra donmadan önceki özelliklere tekrar sahip olur.	Donma genelde geri dönüşümsüz koagülasyona sebep olur.

1.3. Elektrokinetik Özellikler

Bir süspansiyon içindeki yüklü taneler dışarıdan verilen potansiyel farkına tepki gösterirler ve yüzey yükünün cinsine göre belli bir hız kazanırlar ki bu hıza elektroforetik hız denir. Taneler bu koşulda hareket ederken, elektriksel çift tabakadaki Stern tabakasında bulunan iyonlar da tane ile birlikte hareket eder [Malvern Instruments Ltd, 2003].

Zeta potansiyelinin ölçümü, tanelerin seyreltik bir çözelti içindeki elektroforetik hareketliliğini ölçerek hesaplanır. Şekil 1.3’de görüldüğü gibi, buradan tanelerin bilinen bir potansiyel farkında belli bir elektroda göç hızının ölçülmesi ile bulunur [Malvern Instruments Ltd, 2003].

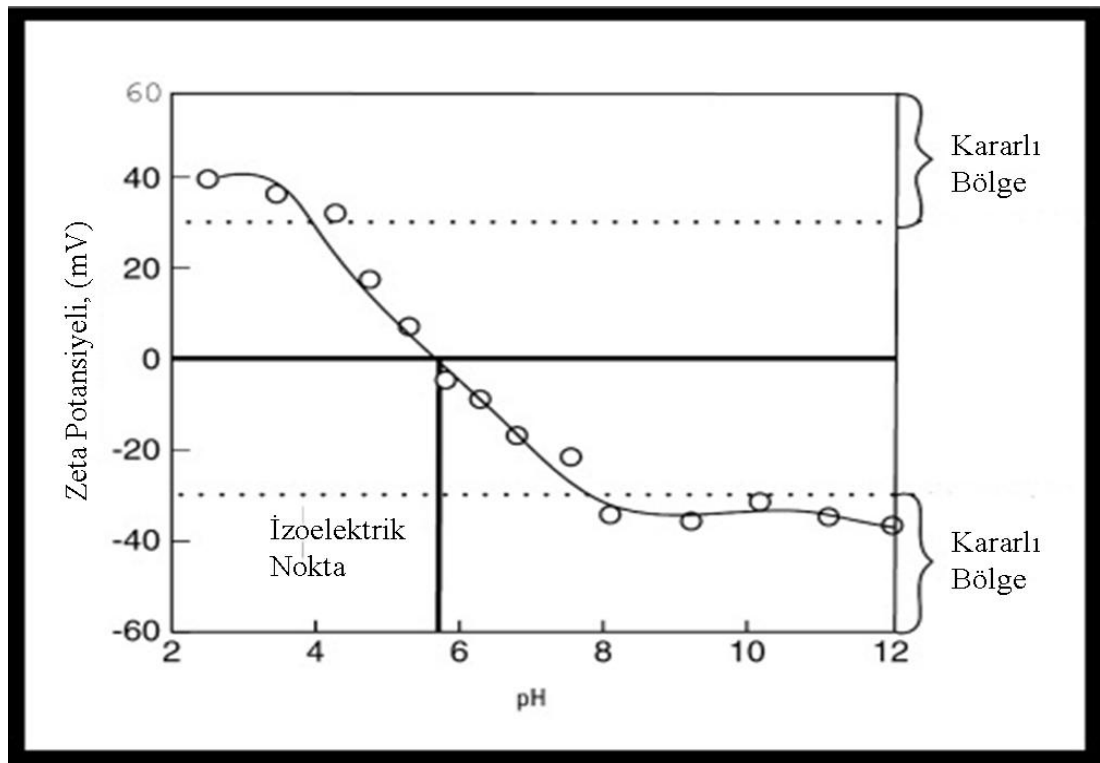


Şekil 1.3. Elektroforetik hareketlilik.

Zıt iyonlar içeren sistemlerde, yüzey potansiyelinin sabit kaldığı durumlarda zeta potansiyeli elektriksel potansiyelin değişim şiddetinin bir göstergesidir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri izoelektrik noktası (isoelectric point, IEP) olarak adlandırılır. Hidrotasyona uğramış ve OH^- ya da H_3O^+ ile reaksiyon sonucu yüklenen yüzeyler için, pH'ın IEP noktasından artması ya da azalması, başlangıçta zeta potansiyelinin değerini arttıracaktır. Ancak OH^- ya da H_3O^+ 'ın daha fazla ilavesi çift tabakayı sıkıştıracağından dolayı, zeta potansiyelinin azalmasına sebep olacaktır [T. A. Ring, 1996].

1.3.1. Zeta Potansiyeli

Zeta potansiyelinin önemi, koloit sistemin potansiyel kararlılığı hakkında bilgi vermesidir. Eğer süspansiyondaki bütün partiküller büyük bir negatif ya da pozitif zeta potansiyel değerine sahip olurlarsa, birbirlerini itme eğiliminde olacaklarından floküle olmaları söz konusu değildir. Diğer taraftan, eğer partiküller düşük zeta potansiyel değerine sahiplerse, ortada birbirlerine yönelmelerini engelleyici herhangi bir etki olmayacağından flokulasyon (topaklanma) meydana gelebilir. Genelde, kararlı ve kararsız süspansiyonları birbirinden ayıran zeta potansiyel değerleri +20 mV ya da -20 mV'dir. +20 mV'den daha pozitif ve de -20 mV'den daha negatif zeta potansiyel değerine sahip süspansiyonların kararlı olduğu kabul edilir. Zeta potansiyelini etkileyen en önemli faktör pH'tır [Malvern Instruments Ltd, 2003].



Şekil 1.4. Zeta potansiyeli grafiği.

1.4. Seramik Süspansiyonlarının Kararlılığı

Koloit dispersiyonların en önemli fiziksel özelliklerinden birisi partiküllerin topaklanma ya da flokulasyon eğilimleridir. Sıvı bir ortamın içinde dağıtılmış partiküllerin arasında her zaman etkileşimler olmaktadır ve bir süspansiyonun kararlılığı bu etkileşimler esnasında partiküller arasında mevcut itici ya da çekici kuvvetler tarafından belirlenir [Emel Geçkinli, 1992].

1.4.1. Çekici Kuvvetler

Flokulasyonun ana sebebi Van der Waals çekici kuvvetleridir. Üç türlü çekici kuvvet vardır:

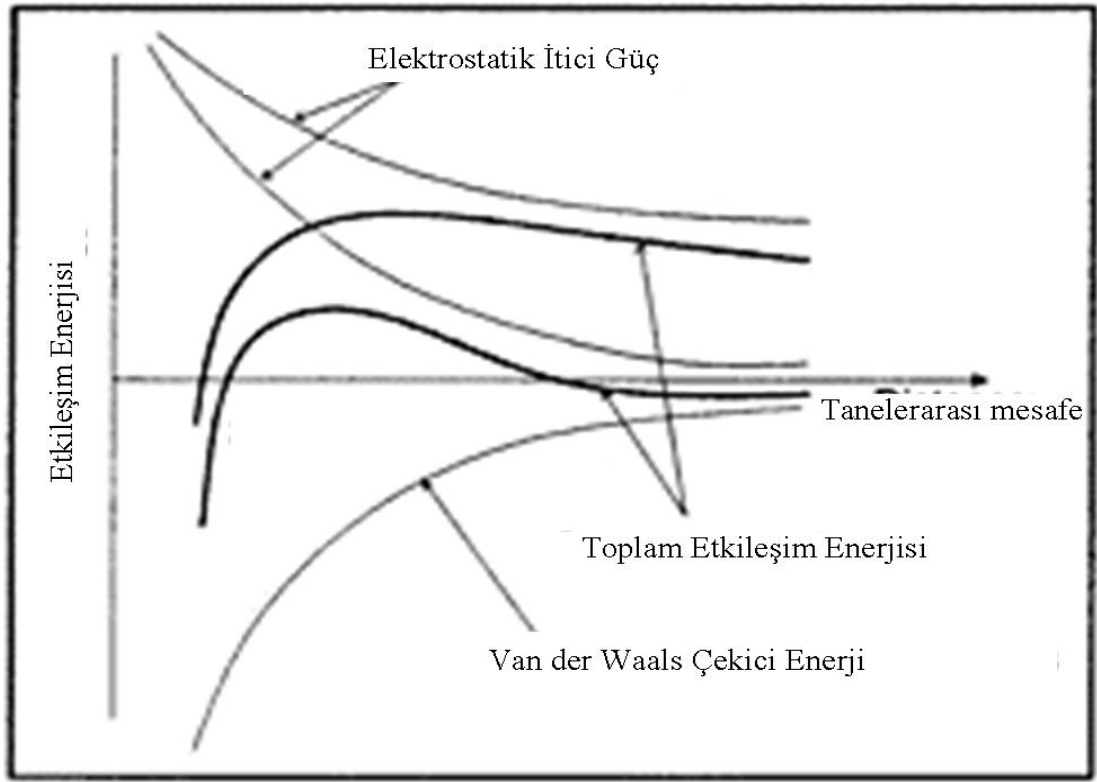
1. **Keesom Kuvvetleri:** Devamlı dipollere sahip moleküller o şekilde yönelirler ki ortalama olarak bir çekim kuvveti yaratılır.
2. **Debye Kuvvetleri:** Dipol moleküller, dipol olmayan moleküller etrafındaki elektron bulutunu saptırarak bu moleküller de dipol oluşturabilir.
3. **London Kuvvetleri:** Polar olmayan (non-polar) moleküllerde de çekici kuvvetler ortaya çıkabilir. Eğer bir moleküldeki elektron bulutu, üzerinde dönerse, bu elektron bulutları üzerinde dipol oluşumuna yol açabilir ve bu da çekici kuvvetlerin oluşumuna sebep olur [D. J. Shaw, 1992].

1.4.2. İtici Kuvvetler

İki partikül birbirine yaklaştığı zaman, elektriksel çift tabaka etkileşiminden dolayı birbirlerini elektrostatik olarak iterler. Buna, polimer katkısıyla birlikte sterik etkinin eklenmesiyle elektrosterik olarak da itme gerçekleşir [Emel Geçkinli, 1992].

1.4.3. DVLO Teorisi

Deryagin-Landau ve Verwey-Overbeek birbirinden bağımsız olarak, iki partikülün bir araya gelmesi sonucu meydana gelen enerji değişikliklerini ifade eden kantitatif bir teori geliştirmişlerdir. Teori, partiküllerin bir araya yaklaşması ile elektrik çift tabakadan dolayı itici enerji ve van der Waals çekici enerjinin partiküller arası mesafe ile değişiminin (toplam etkileşim enerjisi) hesaplanması ile ilgilidir. Böylelikle koloit ya da süspansiyonların kararlılığı etkileşim enerji-partiküller arası mesafe eğrisinin şekli ile yorumlanabilir. Şekli 1.5’de etkileşim enerjisi ve taneler arası mesafe grafiği görülmektedir [D. J. Shaw, 1992].



Şekil 1.5. Etkileşim enerjisi-Tanelerarası mesafe grafiği.

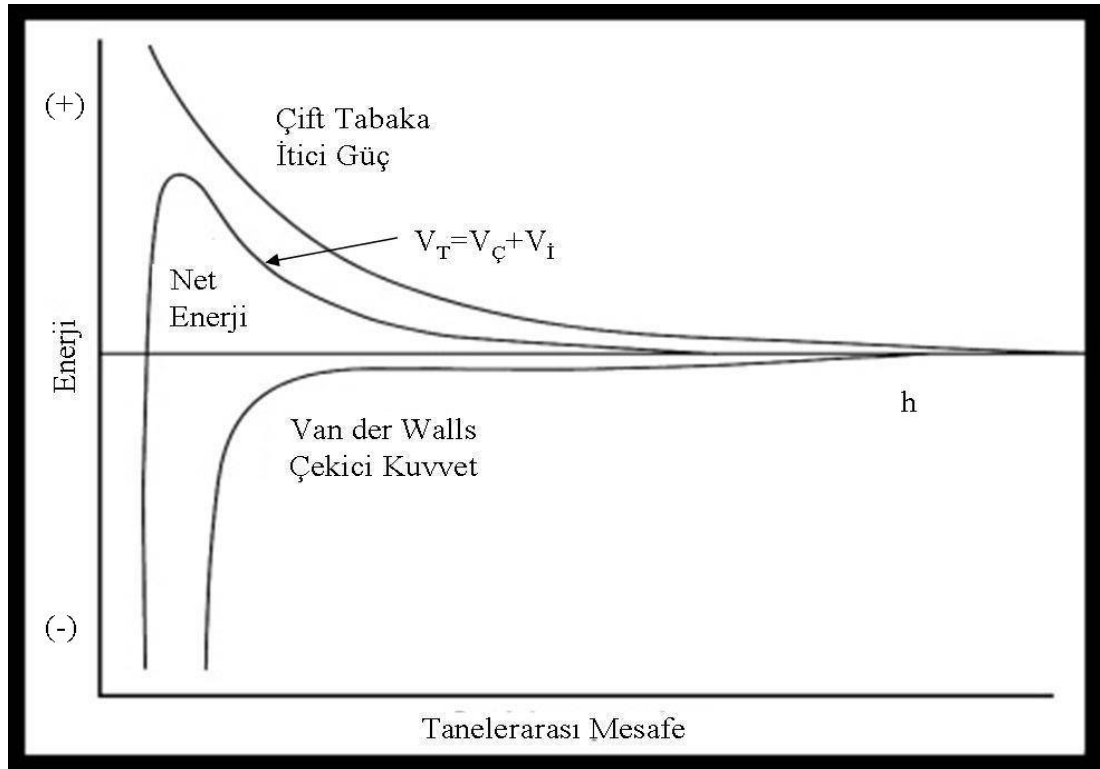
Partiküller arası potansiyel enerji bariyeri, termal enerji (kT) bariyerinden büyükse sistem kararlıdır. Aksi halde koagulasyon meydana gelir. Brownian hareketinden dolayı partiküllerin kinetik enerjileri $10\ kT$ civarındadır ve 20°C 'de kararlılık için $20\ \text{mV}$ gereklidir [D. J. Shaw, 1992].

1.4.4. Toplam Etkileşim Enerjisi

Toplam etkileşim enerjisi, çekici Van der Waals etkileşim enerjisi ve itici elektrostatik etkileşim enerjisinin toplamıdır.

$$V_T(h) = V_\zeta(h) + V_I(h) \quad (1.7)$$

Şekil 1.6'da iki kürenin toplam etkileşim enerjisi şematik olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, itici ve çekici güçlerin toplamı, V_T olarak gösterilmiştir. Toplam etkileşim enerjisi, partiküllerin birbirinden yeterince uzak mesafelere ayrılması sonucu etkisini yitirir ve önemsiz hale gelir [T. A. Ring, 1996].



Şekil 1.6. Toplam etkileşim enerjisi grafiği.

Ayrıca, partiküller birbirlerine yeterince yaklaştıkça, birbirlerini itmek için gerekli etkileşim mesafesine erişilmiş olur, fakat birbirlerini çekmek için gerekli olan minimum mesafeye de ulaşılmış olur. İtici güç için gerekli minimum mesafe önemlidir, çünkü partiküller için çarpışma, aktivasyon enerjisidir ve yapışma etkisini ya da koloit kararlılığını belirler [T. A. Ring, 1996].

Çekici van der Waals enerjisi değişen tuz konsantrasyonlarından etkilenmez. Bunun yanı sıra, tuz konsantrasyonundaki artışla elektrostatik etkileşim enerjisi büyüklük olarak azalmaktadır. Esasen tuz konsantrasyonundaki artış, çift tabaka kalınlığını azaltır. Bazı düşük tuz konsantrasyonlarında toplam etkileşim enerjisi tuz konsantrasyonundaki artışla büyüklük olarak azalarak pozitif (itici) maksimumu gösterir [T. A. Ring, 1996].

Seramik süspansiyon için toplam etkileşim enerjisi, pH'a ve tuz konsantrasyonuna bağlıdır. Bu yüzden partikülü yükleyen spesifik iyon adsorpsiyonunu ve bunun elektrostatik etkileşim enerjisi üzerindeki etkisi dikkate alınmalıdır [T. A. Ring, 1996].

1.5. Kararlılığı Etkileyen Katkı Maddeleri

1.5.1. Çözücü

Seramik süreçlerde kullanılan temel sıvı sudur ve belli kalitede olması istenir. Bu yüzden suyun prosese bağlı olarak istenilen kaliteye çıkarılması için rafine edilmesi gerekir. Saf su polar H_2O molekülleri H_3O^+ ve OH^- iyonları içerir, pH'ı 7'dir.

Su polar bir sıvı olduğundan dolayı diğer organik sıvılara kıyasla daha yüksek dielektrik sabiti (80) ve yüzey gerilimine ($\gamma=72.8$ dyne/cm) sahiptir. Bu yüzden, su içindeki elektrik yüklü partiküllerin birbirlerine karşı olan çekim kuvveti zayıftır. İyonize olabilen birçok tuzlar bu sayede suda çok iyi çözünürler. Polar ve iyonik bileşikler için iyi bir çözücüdür. $-OH$ ve $-COOH$ grupları içeren maddelerle su ile

hidrojen bağı oluşturabilir ve eğer molekül çok büyük değilse polimerize olmuş alkoller ve karbonhidratlar su içinde çözünürler [J. S. Reed, 1995].

1.5.2. Yüzey Aktif Maddeler (Surfaktanlar)

Yüzey aktif maddeler, bir sıvının yüzey gerilimini azaltmak ya da tane yüzeyi ile sıvı arasındaki ara yüzey gerilimini azaltmak amacıyla ve böylelikle sıvının ıslatma ve dağıtıcı özelliğini arttırmak için kullanılabilirler.

Polar gruplar polar sıvı moleküllerini çeker ve liyofilik (sıvı seven) grup olarak adlandırılır. Hidrokarbon ($-C_xH_y$) zinciri gibi polar olmayan (non-polar) gruplar ise liyofobik (sıvı sevmeyen) grup olarak adlandırılırlar. Sulu ortamda bu tür gruplar hidrofilik ve hidrofobik olarak adlandırılırlar [D. J. Shaw, 1992].

Polar olmayan moleküler gruplar:

-metil ($-CH_3$)

-etil ($-C_2H_5$)

Polar moleküler gruplar:

-hidroksil ($-OH$)

-karboksil ($-COOH$)

-sulfonat ($-SO_3^-$)

-sülfat ($-OSO_3^-$)

-amonyum ($-NH_4^+$)

-amino ($-NH_2$)

-polioksietilen ($-CH_2OCH_2-$)

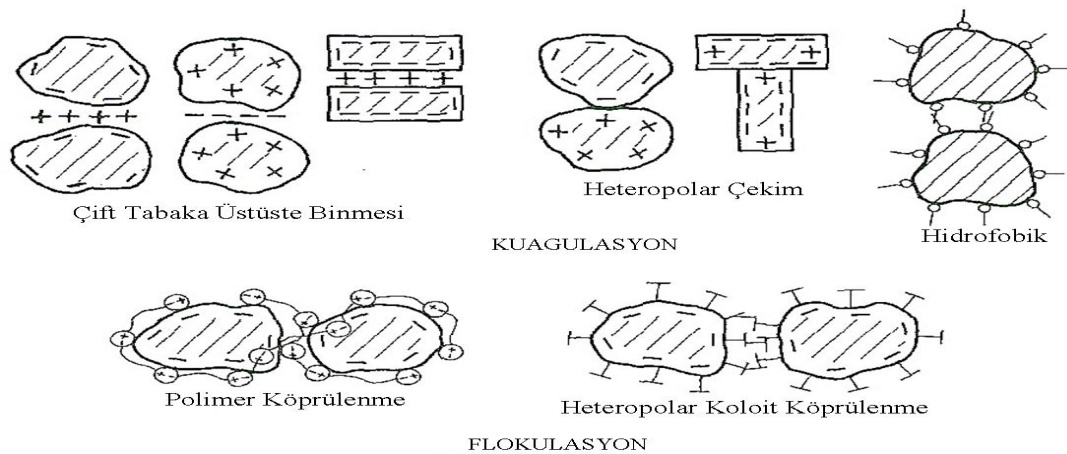
İyonik olmayan surfaktantlar polar ve polar olmayan uçlara sahip moleküllerdir ve sıvı içinde çözündüklerinde iyonize olmazlar. Anyonik surfaktantlar genelde uzun bir hidrokarbon zincirinden oluşan liyofobik grup ve molekülün yüzey aktif kısmını oluşturan negatif yüklü liyofilik gruptan oluşurlar. Katyonik surfaktantların yüzey aktif kısmı ise, pozitif yüklü liyofilik gruptan oluşur [T. A. Ring, 1996].

Surfaktantlar çok küçük konsantrasyonlarda kullanıldıklarında etkilidirler ve adsorpsiyon için gerekli miktardan fazla katıldıklarında surfaktant molekülleri topaklar (cluster) oluştururlar ki bu topaklar micelles olarak adlandırılır [T. A. Ring, 1996].

1.5.3. Koagulasyon ve Flokulasyon

Tanelerin bir araya gelerek oluşturduğu topaklanma yapısına *Flokulasyon* denmektedir ve geri dönüşümlüdür. Yani, fiziksel bir etki ile tekrar kararlı hale getirilebilir. Buna da *Deflokulasyon* denmektedir. Topakların daha yoğun bir yapı oluşturmalarına *Koagulasyon* denmektedir. Bu, geri dönüşümsüz bir yapı meydana getirir.

Eğer zeta potansiyeli 20 mV'un altında ise ve sterik etki yok ise, yavaş koagulasyon meydana gelir. Ancak pH'ın çok fazla artması ya da azalması durumunda iyon konsantrasyonu (OH^- ya da H_3O^+) yüksek olacağından çift tabakanın sıkışması sonucu, süspansiyon koagule olabilir. Tek değerlikli katyonların koagulasyona yol açma kabiliyetleri $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+$ ve iki değerlikli katyonların ise $\text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ba}^{+2}$ olarak sıralanır. Bu sıralama genelde Hofmeister serisi olarak adlandırılır ve yük/zıt iyon yarıçapı oranı ile ilgilidir. Bu oran küçükse koagulasyona yol açma kabiliyeti artar. Şekil 1.7'de koagulasyon ve flokulasyon davranışları şematik olarak gösterilmiştir [D. J. Shaw, 1992].



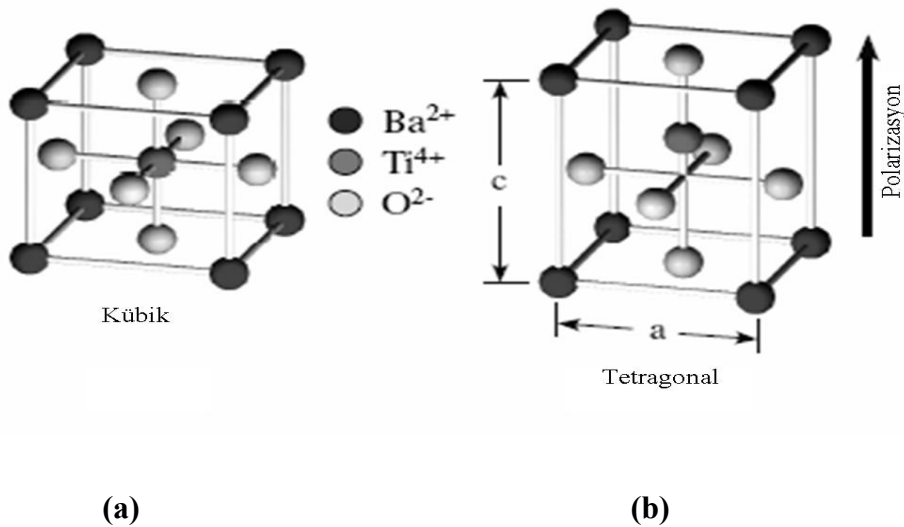
Şekil 1.7. Koagulasyon-Flokulasyon şekilsel gösterimi.

1.6. Baryum Titanat

Baryum titanat (BaTiO_3), çok katmanlı seramik kapasitörlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir dielektrik malzemedir. BaTiO_3 'ün piezoelektrik yük katsayısı (140 pC/N) oldukça yüksektir ve çok yaygın kullanıma alanına sahiptir [Rehrig *et al*, Jul 2000]. Transduserlerde, iletişim araçlarında, pikap iğnelerinde ve benzeri yerlerde kullanılırlar [K. Onaran, 1999].

1.6.1. Baryum Titanat'ın Kristal Yapısı

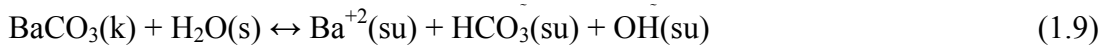
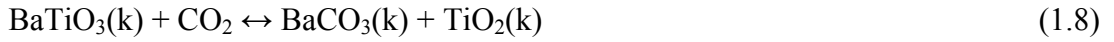
Kübik birim hücrenin köşelerinde birer adet Ba^{+2} iyonu, yüzeylerinde O^{2-} iyonları ve merkezde bir Ti^{4+} iyonu vardır. Titanyum iyonunun çapı yüzey merkezlerinde bulunan iki oksijen iyonu arasında kalan boşluktan biraz büyüktür. Polarizasyondan sonra, titanyum iyonu tam küpün merkezinde olmaz. Küpün merkezinden geçen bir yatay düzlem göz önüne alınırsa, Ti^{4+} iyonu düzlemin biraz üstünde, O^{2-} iyonları ise biraz altındadır. Bu nedenle artı yük merkezi ile eksi yük merkezi arasında 0,012 nm kadar bir mesafe vardır. Baryum titanat birim hücresinde iyonların bu şekilde asimetrik dizilişi sonucu sürekli bir elektriksel kutuplaşma oluşur. Şekil 1.8'de BaTiO_3 'ün kübik ve de tetragonal yapısı görülmektedir [K. Onaran, 1999].



Şekil 1.8. Baryum Titanat'ın kutuplama öncesi (a) ve sonrası (b) kristal yapısı.

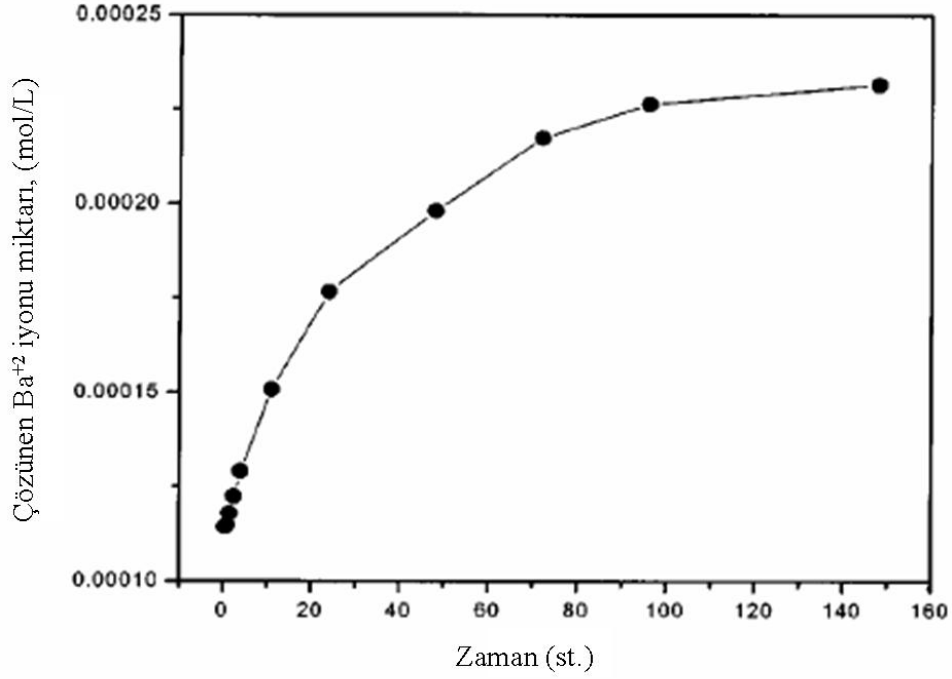
1.7. Baryum Titanat'ın Sulu Süspansiyonlarındaki Yüzey Kimyası

BaTiO₃ partiküllerinin, sudaki davranışlarında, CO₂ ve BaCO₃'ün rolü önemlidir. Termodinamik hesaplamalara göre, BaTiO₃ ve CO₂'nin havada reaksiyona girmesiyle BaCO₃ oluşur [J. S. Reed, 1976]. Bundan dolayı, Ba⁺²'nin çözünmesini etkileyen iki olası reaksiyon:



(1.8) ve (1.9) eşitliklerine göre, CO₂'nin kısmi basıncı çok düşük olmadıkça Ba⁺²'nin kayda değer çözünmesi beklenebilir [B.I. Lee *et al*, 2003]. Tersine, TiO₂(k)'nin genelde suda çözünmediği kabul edilir [J.H. Adair *et al*, 1990, K. Osseo-Asare, 1998]. Bu yüzden Ba⁺², BT yüzeyi TiO₂'ce zenginleşene kadar yüzeyden serbest kalır. Eşitlik (1.9)'da, düşük pH'la OH⁻ iyonları tükenir ki bu BaTiO₃'ün sudaki çözünürlüğünü arttırır, diğer bir değişle düşük pH reaksiyonu sağa doğru kaydıracaktır.

Şekil 1.9, Ba⁺²'nin pH=8'de ve zamanın bir fonksiyonu olarak oda sıcaklığında çözünme davranışını göstermektedir. Birkaç dakikada Ba⁺² iyonlarının suda çözünmesi anlık olarak artmış ve daha sonra pH 10 değerinde aşamalı olarak azalmıştır [A. Neubrand *et al*, 2000]. Bu davranışı Ba⁺² iyonlarının hidratlı BT yüzeyine tekrardan adsorblanması olarak yorumlamışlardır. Diğer taraftan, [M. C. Blanco-Lopez *et al*, 1997], 5 saatlik yaşlanma sonucunda başlangıçtaki anlık artışın ardından, pH 4 değerinde Ba⁺² iyonlarının suda çözünmesi aşamalı olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Ba⁺² iyonlarının suda çözünmesi pH 8, 10 ve 12'de anlık olarak gerçekleşmiş, 5 dakika içinde sabit bir noktaya gelmiştir, 5 dakikadan sonra Ba⁺² iyon konsantrasyonunda değişiklik olmamıştır [B.L. Utech, 1990]. Bu çelişkili sonuçların sebebi, farklı BT tozlarının kullanılmış olması ve de sudaki ve ortamda bulunan CO₂ konsantrasyonunun kontrol edilememesidir.

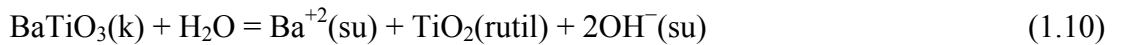


Şekil 1.9. pH=8 değerinde ve oda sıcaklığında çözünen Ba⁺² iyonu miktarı [B.I. Lee *et al*, 2003].

Ba⁺² iyon çözünmesinin miktarı ve oranı önemli ölçüde solüsyon pH'ına bağlıdır. Düşük pH değerlerinde daha fazla çözünme ve de çözünme oranında artış meydana gelmektedir [B.I. Lee *et al*, 2003].

1.7.1. Ba⁺² İyonunun Çözünmesi ve Yeniden Çökmesi

Suyla temas halindeki BaTiO₃ yüzeyindeki reaksiyonlar aşağıdaki gibi gerçekleşir [M.C. Blanco-Lopez *et al*, 1997]:



TiO₂ (rutil)'nin izoelektrik noktası farklı değerlerde tespit edilmiştir, fakat tipik olarak pH 4-7 aralığında bulunmuştur [G.A. Parks, 1965, E. Topoglidis, 2001]. pH

6'nın üzerinde, TiO_2 partikülleri negatif yüzey potansiyeli taşır, halbuki BaTiO_3 aynı pH aralığında pozitif potansiyel sergilemektedir [U. Paik, 2000]. Diğer yandan yaptığımız çalışmalarda, BaTiO_3 'ün zeta potansiyel ölçümlerinde aynı aralıkta negatif değer elde edilmiştir. Bu farklılık farklı tozların kullanılmasından kaynaklanmaktadır, konuyla ilgili yapılan birçok çalışma bunu göstermiştir. İstenmeyen çözünmenin sonucu olarak, Ba^{+2} 'nin BaTiO_3 yüzeyinden azalmasıyla, yüzeyin elektrokimyasal özellikleri TiO_2 fazına benzemeye başlar [U. Paik, 2000].

1.7.2. Baryum Karbonat'ın Çözünmesi

BaTiO_3 elde etmek için genelde üç farklı yöntem kullanılır; BaCO_3 ve TiO_2 arasında katı-hal reaksiyonu [J. S. Reed, 1976], karıştırılmış oksalat bozunması [M. D. Righetink, 1968] ve hidrotermal sentezlemedir [S.I. Hirano, 1987]. İlk iki teknikte sentezlenen BaTiO_3 'te genellikle artık BaCO_3 bulunmaktadır ve miktarı artan kalsinasyon sıcaklığıyla azalmaktadır [C. He'ard *et al*, 1995, M. C. Blanco-Lopez *et al*, 1999]. BaTiO_3 'ün sulu çözeltisinde BaTiO_3 yüksek pH ve yüksek Ba^{+2} iyonu konsantrasyonlarında termodinamik olarak kararlı olduğu görülmektedir [M. M. Lencka and R. E. Riman, 1993, K. Osseo-Asare *et al*, 23]. Aynı zamanda, BaTiO_3 'ün yüzeyinde, hava ya da sıvı ortamla temas sonucu BaCO_3 ya da Ba(OH)_2 oluşmaktadır [C. He'ard *et al*, 1995, K. Osseo-Asare *et al*, 23]. BaCO_3 , sulu çözeltide çözünür ve pH azaldıkça çözünürlüğü artar [W. F. Linke, 1958, E. Busenberg and L. N. Plummer, 1986]. Sıcaklığın artması da çözünürlüğü artırır [Chia-Chen Li and Jau-Ho Jean, 2002].

1.8. Baryum Titanat'ın Amonyum Poliakrilat Kullanılarak Dispersiyonu

BaTiO_3 'ün sulu süspansiyonuyla yapılan çalışmalarda $\text{pH} \sim 7$ [M.C. Blanco-Lopez *et al*, 1997 305±308], $\text{pH} \sim 3$ ve $\text{pH} \sim 4$ [J.H. Jean *et al*, 1998] gibi farklı izoelektrik noktalar tespit edilmiştir. Bazı araştırmacılar ise hiçbir izoelektrik nokta tespit edememiştir [Z.C. Chen *et al*, 1992].

Süspansiyona HNO_3 eklendiğinde, pH azalır ve H_3O^{+1} iyonları oluşur. Bu iyonlar BaTiO_3 'ün yüzeyindeki negatif yükleri etkisiz kılabilir. Yani zeta potansiyeli daha pozitif bir değer gösterir. Tersine şekilde, NH_4OH eklendiğinde pH artar ve OH^{-1} iyonları oluşmasıyla BaTiO_3 'ün yüzeyindeki pozitif yükleri nötralize ederek zeta potansiyelini negatif değere doğru artırır [Carlos Gomez-Yanez *et al*, 2000].

NH_4 -PAA'dan dağıtıcı olarak faydalandığında, BaTiO_3 'ün sulu süspansiyonu, 8 ya da daha fazla pH değerlerinde disperse olmuştur ve dağıtıcı konsantrasyonları 1.5×10^{-3} g. dağıtıcı/ g. toz ya da daha yüksek değerleridir. İzoelektrik nokta pH 2.5 civarlarındadır [Carlos Gomez-Yanez *et al*, 2000].

1.8.1. Çözünmüş Ba^{+2} İyonu ve PAA- NH_4 'ün Etkileşimi

Baryum iyonlarının pozitif yüklü olması ve ayrılmış PAA'nın negatif yüklü olması sebebiyle sulu süspansiyonlarda bu ikisi arasında etkileşim meydana gelir. Serbest Ba^{+2} iyonlarının varlığı ayrılmış negatif yüklü PAA'nın flokulasyonuna sebep olur ki, bu da PAA- NH_4 'ün disperse edici etkisini azaltmaktadır. Şu halde, serbest Ba^{+2} iyonlarının artışına rağmen koloidal olarak kararlı bir BaTiO_3 sulu sistemi için yüksek konsantrasyonlarda PAA- NH_4 'e ihtiyaç vardır [Chia-Chen Li and Jau-Ho Jean, 2002].

1.9. Baryum Titanat'ın Polietilemine Kullanılarak Dispersiyonu

Konsantre süspansiyonlarda, BaTiO_3 partiküllerinin pH>10-11'de çok düşük negatif zeta potansiyel değerleri vardır. Bu koşullar altında, PEI gibi katyonik polimerin adsorpsiyonunun pozitif yüklü yüzeyde gerçekleştiği gözlemlenmiştir, çünkü zeta potansiyelinin büyüklüğü daha yüksektir. Bu da gösteriyor ki, bazik pH'da bulunan BaTiO_3 partiküllerinin yüzeyinde adsorbe olan polietilemine, elektrostatik kararlılığın sağlanması için yeterli miktarda enerji bariyeri oluşturamıyor.

pH 4’de polimer ve BaTiO₃ partikül yüzeyi pozitif olarak yüklenmişlerdir ve partikül yüzey ile polimer arasında elektrostatik bir itici güç bulunmaktadır. Bununla birlikte, polimer adsorpsiyonu seyreltilmiş süspansiyonda bulunan partiküller için hala oluşmaktadır ki, bu da zeta potansiyel değerlerindeki değişimlerden gözlemlenebilir. Azalan pH’la birlikte, katyonik polimerin adsorpsiyonunda da elektrostatik itmeye bağlı olarak azalma gerçekleşir. Sonuç olarak, katyonik polimerler düşük pH’larda sterik kararlılığı sağlayamamakta ve de elektriksel yüklenmenin artırılması da yeterli olmamaktadır [M.C. Blanco Lopez *et al*, 2000].

1.10. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, BaTiO₃’ün sulu süspansiyonlarının kararlılığının, polimerik dağıtıcılar kullanılarak araştırılması üzerinedir.

Polielektrolitlerin, adsorbe polimer veya solüsyonda ayrıca bulunan polimerin hareketlerine karşı taneler arası güçleri düzenlemeye yetenekleri vardır. Bu amaçla, benzer yükleme yoğunluğuna ve farklı karakterli (anyonik ve katyonik) aktif gruplar içeren, iki farklı suda çözünebilen polimer (NH₄-PAA ve PEI) test edilmiştir ve etkileri pH’ın fonksiyonuyla karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır.

Bu çalışmada, pH’ın etkileri farklı polielektrolit konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Kararlılık için gerekli olan polimer konsantrasyonu, pH ile değişebilir olduğu için polimer konsantrasyonunun etkileri farklı sabit pH değerlerinde çalışılmıştır.

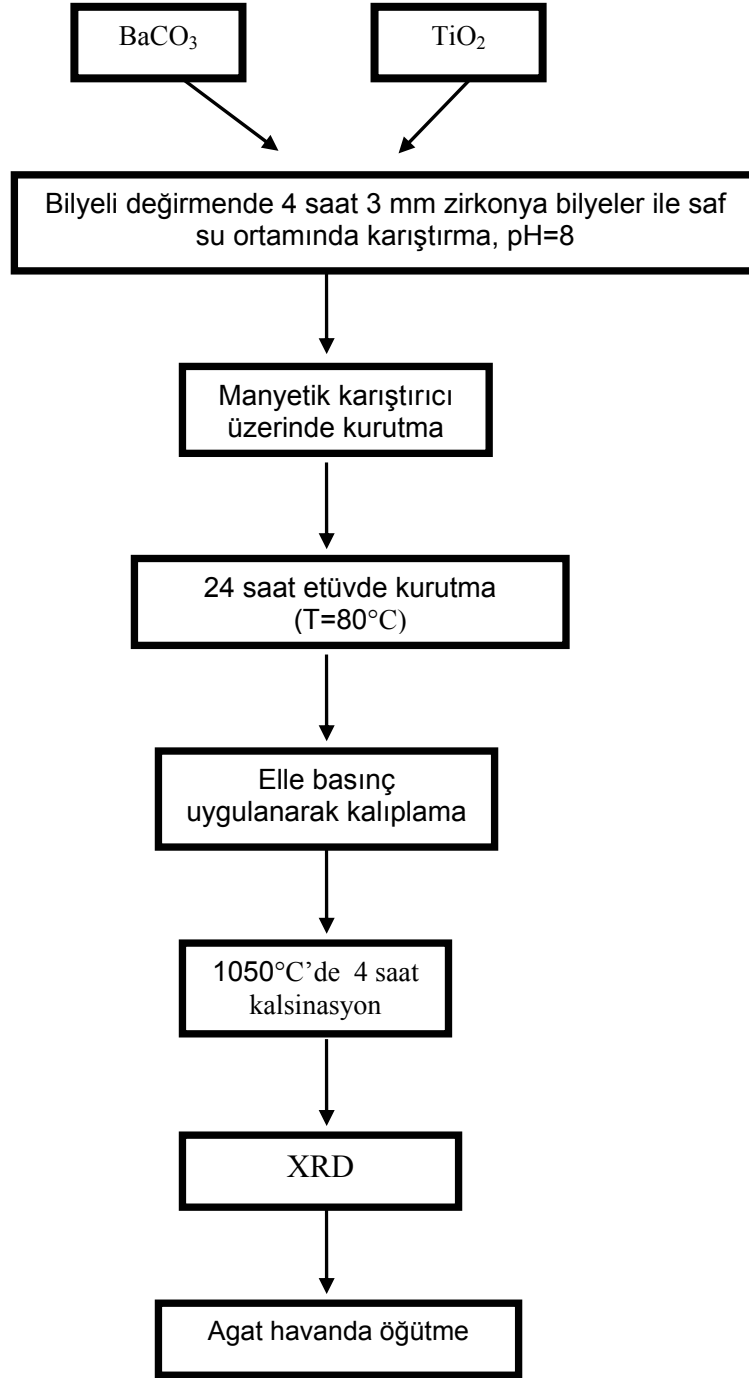
Yüzey yüklerinin kararlılığa olan etkisi, süspansiyonun viskozitesi ölçülerek karşılaştırmalı olarak çalışılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, TiO_2 (%99, Merck, Almanya), BaCO_3 (Merck, Almanya) tozları kullanılmıştır. Bu tozlar, BaTiO_3 sentezlenmesinde kullanılmıştır. Daha sonra, sentezlenen ana bileşikten, polimer katkılı kompozisyonlar üretilmiştir. Kompozisyonların oluşturulmasında kullanılan polielektrolitler, Davran 821A (R.T. Vanderbilt Company, Inc.) ve PEI 10000 (Wako)'dir.

2.1. BaTiO_3 Sentezi

BaTiO_3 , “katı hal sentezleme” olarak bilinen yöntemle üretilmiştir. BaTiO_3 üretimi için uygun oranda BaCO_3 ile TiO_2 tozları, pH 8'e ayarlanarak, 3 mm zirkonya bilyeler ve saf su ortamında 200 rpm'de 4 saat Nalgene™ kutu içerisinde bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Bu işlem ile başlangıç toz boyutunda küçültme ve homojen bir karıştırma hedeflenmiştir. Daha sonra karışımdan bilyeler ayrılarak manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında suyun uçurulması sağlanmıştır. Ardından yaklaşık 80°C'de etüv'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Karışım, 40×50 mm boyutlarında kalıp kullanılarak dikdörtgen şeklinde elle basılmış ve daha sonra 1050°C/4 saat kalsinasyona tabii tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi sırasında ısıtma hızı 10°C/dak olacak şekilde ayarlanmıştır. Kalsinasyon için, Nabertherm model kutu fırın kullanılmıştır. Kalsine edilen BaTiO_3 , agat havanda dövülüp, öğütülmüştür. Faz oluşumu tespiti için Rigaku model X-ışını kullanılmıştır. Toz üretim süreci Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. Toz üretim süreci.

2.2. Zeta Potansiyel Ölçümü

Zeta potansiyeli ölçümleri için, ağırlıkça belli oranlarda iki farklı polimer kullanılarak iki farklı seri BaTiO₃ süspansiyonu hazırlandı. BaTiO₃'ün zeta potansiyel ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano ZS modeliyle yapılmıştır. Hazırlanan serilerden ilki, hacimce %2 BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça % 0.5, 1, 2 ve 3 oranlarında Davran 821A'nın yaklaşık 15 saat 200 rpm'de bilyeli değirmene koyulması sonucu elde edilmiştir. Diğeri ise, hacimce %2 BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça % 0.5, 1, 2 ve 3 oranlarında PEI 10000'in yaklaşık 15 saat bilyeli değirmende dönmesi sonucu elde edilmiştir. Belirtilen kompozisyonların listesi Tablo 2.1'de görülmektedir. Her bir oran için ayrıca saf suda seyreltilmiş karışımları hazırlanmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri seyreltik çözeltilerle yapılabilmektedir. Daha sonra, her iki seri için de farklı pH değerlerinde toz partiküllerinin hareketliliği ölçülmüştür. Karışımlar, her ölçümden önce, ultrasonik banyoda 10 dk. kadar bekletilip, ardından hava kabarcığı kalmadığından emin olmak için manyetik karıştırıcıda 5 dk. karıştırılmıştır. Her bir veri için üçer ölçüm alınarak hata payı en aza indirgenip, ölçümlerin güvenilirliği sağlanmıştır. pH ayarı, istenen pH değeri elde edilinceye kadar HNO₃ veya NH₄OH eklenerek yapılmıştır.

Tablo 2.1 Zeta potansiyeli ölçümleri için hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları.

Kısaltma	Kompozisyon
C1	%2 BT + %0 Polimer
C2	%2 BT + %0,5 PAA-NH ₄
C3	%2 BT + %1 PAA-NH ₄
C4	%2 BT + %2 PAA-NH ₄
C5	%2 BT + %3 PAA-NH ₄
D1	%2 BT + %0,5 PEI 10000
D2	%2 BT + %1 PEI 10000
D3	%2 BT + %2 PEI 10000
D4	%2 BT + %3 PEI 10000

2.3. Tane Boyutu Dağılımı Ölçümleri

Tane boyutu ölçümleri, her bir numune için zeta potansiyel eğrisi üzerinde seçilen süspansiyonun kararlı olduğu asidik ve bazik olmak üzere iki nokta ve süspansiyonun izoelektrik noktası olmak üzere seçilen toplam üç ayrı noktadaki pH değerlerinde yapılmıştır. Hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları, polimer oranı da belirtilerek Tablo 2.2’de gösterilmiştir. Tane boyutu ölçümleri, Malvern Zetasizer Nano ZS modeliyle yapılmıştır.

Tablo 2.2. Tane boyut dağılımı ölçümleri için hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları.

Kısaltma	Kompozisyon
E1	%1 BT + %0 PAA-NH ₄
E2	%1 BT + %0,5 PAA-NH ₄
E3	%1 BT + %2 PAA-NH ₄

2.4. Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümü için, iki seri hazırlanmıştır. İlkinde, hacimce %20, 30 ve 35 oranlarında BaTiO₃ ve ağırlıkça sabit %1 oranında Davran 821A’dan oluşan karışımlar hazırlanmıştır. İkincisinde ise, bu sefer %20 oranında sabit BaTiO₃ ve ağırlıkça % 0, 0.5, 1 ve 2 oranlarında Davran 821A’dan oluşan karışımlar hazırlanmıştır. Her bir karışım pH 8 olacak şekilde ayarlanmıştır ve 15 saat 200 rpm’de bilyeli değirmende döndürülmüştür. Bilyeli değirmen işleminden sonra pH değerleri tekrar kontrol edilerek, pH’ın aynı değeri koruduğu kontrol edilmiştir. Viskozite ölçümü için, Brookfield marka viskozimetre kullanılmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında (25°C) ve 1.5, 3, 6, 12, 30, 60, 100 rpm değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir ölçüm, 1 dakika sürmüştür.

2.5. Sedimentasyon Deneyleri

Sedimentasyon deneyi için, iki seri hazırlanmıştır. İlkinde, hacimce %20, 30 ve 35 oranlarında BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça sabit %1 oranında Davran 821A’dan

oluşan karışımlar hazırlanmıştır. İkincisinde ise, bu sefer %20 oranında sabit BaTiO_3 ve ağırlıkça % 0, 0.5, 1 ve 2 oranlarında Davran 821A'dan oluşan karışımlar ball mill yapılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımlar 10 ml. miktarında sedimentasyon tüplerine konulmuştur ve çökelme davranışları gözlemlenmiştir. Hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları, Tablo 2.3'de gösterilmektedir.

Tablo 2.3 Viskozite ve sedimentasyon deneyleri için hazırlanan kompozisyonlar ve kısaltmaları.

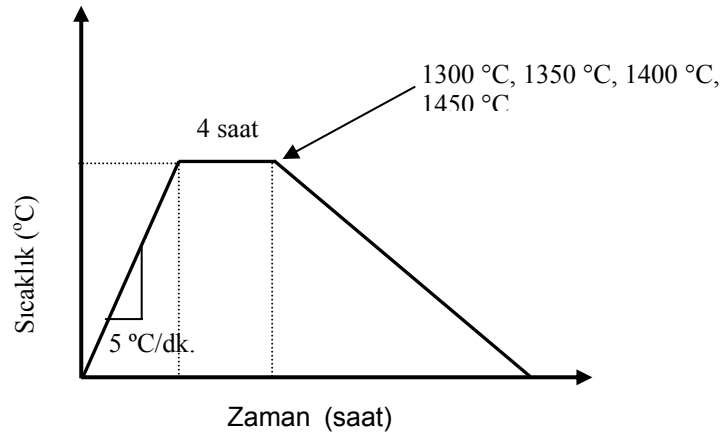
Kısaltma	Kompozisyon
A1	%20 BT + %1 PAA-NH ₄
A2	%30 BT + %1 PAA-NH ₄
A3	%35 BT + %1 PAA-NH ₄
B1	%20 BT + %0 PAA-NH ₄
B2	%20 BT + %0,5 PAA-NH ₄
B3	%20 BT + %1 PAA-NH ₄
B4	%20 BT + %2 PAA-NH ₄

2.6. Yaş Numune Üretimi

Numuneler, asıltı döküm yöntemiyle şekillendirilmiştir. A1, A2, A3, B1, B2, B3 ve B4 kodlu karışımlar asıltı döküm uygulandıktan sonra oda sıcaklığında (25°C) belli bir süre bekletilerek bünyedeki suyun uçması sağlanmıştır. Daha sonra numuneler, 60 °C sabit sıcaklıktaki etüvde bekletilerek bünyede hala mevcut bulunan nemin uçurulması sağlanmıştır.

2.7. Sinterleme

Her kompozisyon serisi (A1, A2, A3, B1, B2, B3, B4), farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığı olarak 1300, 1350, 1400 ve 1450 °C seçilmiştir. Sinterleme zamanı olarak 4 saatlik sabit süre denenmiştir. Fırının ısıtma hızı tüm kompozisyon serileri için 5 °C/dk. olarak uygulanmıştır. Sinterleme için, Carbolite model tüp fırın kullanılmıştır. Şekil 2.2'de uygulanan sinterleme rejimi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Sinterleme Rejimi.

2.8. Yoğunluk Ölçümleri

Sinterleme sonrası numunelerin yoğunlukları, Arşimet tekniği ile ölçülmüştür. Sonrasında literatürdeki teorik yoğunluk (6.02) ile karşılaştırılmış ve numunelerin ne kadar yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Numunelerin yoğunluğu aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [x].

$$Yoğunluk = \frac{Katının\ kuru\ ağırlığı}{Katının\ ıslak\ ağırlığı - Katının\ sıvıdaki\ ağırlığı} \times Sıvının\ yoğunluğu$$

$$\%Görelî\ Yoğunluk = \frac{Sinterleme\ sonrası\ ölçülen\ parçanın\ yoğunluğu}{Malzemenin\ teorik\ yoğunluğu} \times 100$$

2.9. Elektrolama

Numunelerin elektrik özelliklerinin ölçülebilmesi için yüzeylerinin iletken hale getirilmeleri gerekmektedir. Numunelerin homojen bir elektrik alanda kutuplanabilmesi için elektrolama gereklidir. Numunelerin üzerine ince bir katman

halinde gümüş kaplama yapılmıştır. Gümüşün numune yüzeyine iyi tutunabilmesi için 10^0C/dk. ısıtma hızında, 900^0C' de 30 dakika ısıtılma tabi tutulmuştur.

2.10. Polarizasyon Ölçümleri

Tüm numunelerin, uygulanan elektrik alanı sonucunda gösterdikleri polarizasyon, Radiant-Precision marka cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Numunelere 1–20 kV/cm arasında elektrik alan bipolar üçgensel dalga ve periyod <5 sn. olacak şekilde uygulanmıştır.

2.11. Kutuplama

Elektrotlanmış parçaların kutuplama işleminde, uygulanacak elektrik alan şiddetleri; $2E_c$ (coercive field)'nın şeklinde seçilmiş ve 120^0C' deki silikon yağı banyosunda 15 dakika süresince uygulanmıştır.

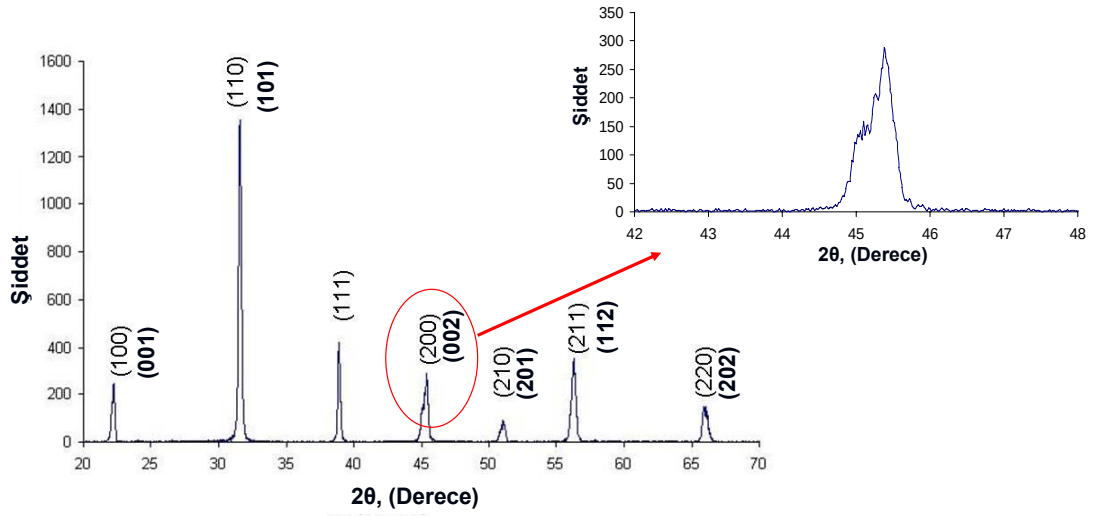
2.12. Piezoelektriklik Yük Katsayısı (d_{33}) Ölçümleri

Numunelerin piezoelektriklik yük katsayısı (d_{33}) ölçümleri, Pennebaker marka Piezo d_{33} Test cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler, kutuplama yapıldıktan 24 saat sonra alınmıştır. Bu amaçla numunelerin yüzeylerinden dörder ölçüm alınarak, ortalamaları alınmıştır.

3. SONUÇLAR ve İRDELEME

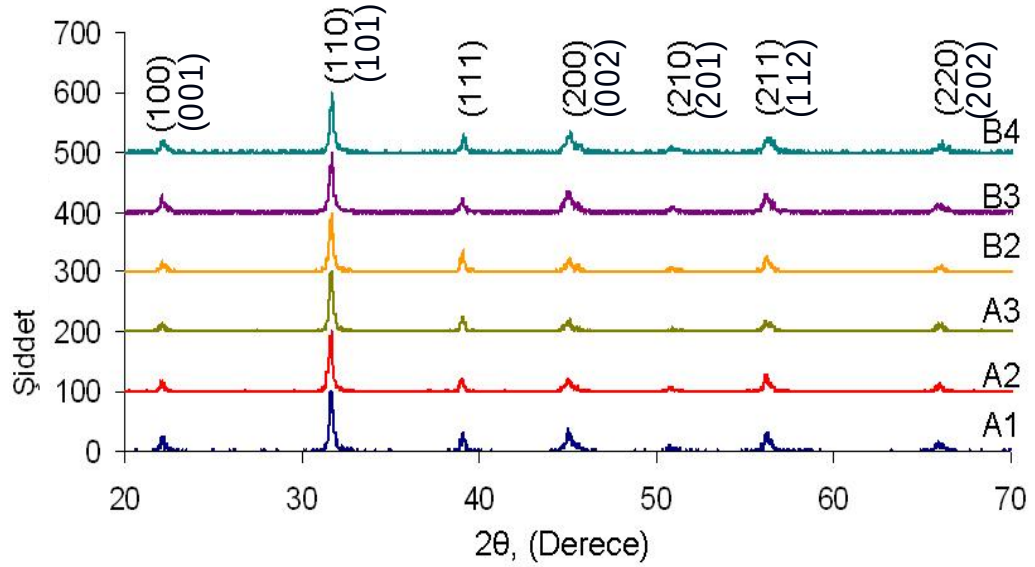
3.1. X-ışını Kırınımı Sonuçları

Sentezlenen BaTiO_3 tozunun X-ışını kırınım deseni aşağıdaki şekilde verilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. BaTiO_3 tozunun X-ışını kırınım deseni.

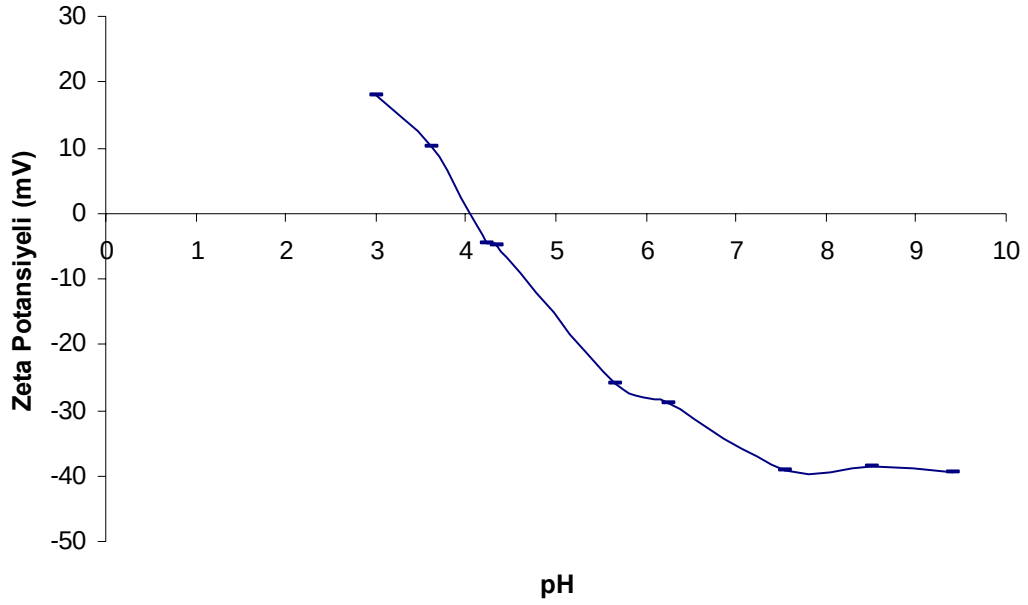
X-ışını kırınım deseninden kompozisyonların tetragonal fazda olduğu saptanmıştır. Tetragonal fazın en önemli karakteristiklerinden biri $\{002/200\}$ piklerin görülmesidir. Şekil 3.2’de elde edilen tüm serilerin X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. Sentezlenen tozların hepsi tek faz ve tetragonal kristal yapısındadırlar.



Şekil 3.2. Tüm seriler için X-ışını kırınım deseni.

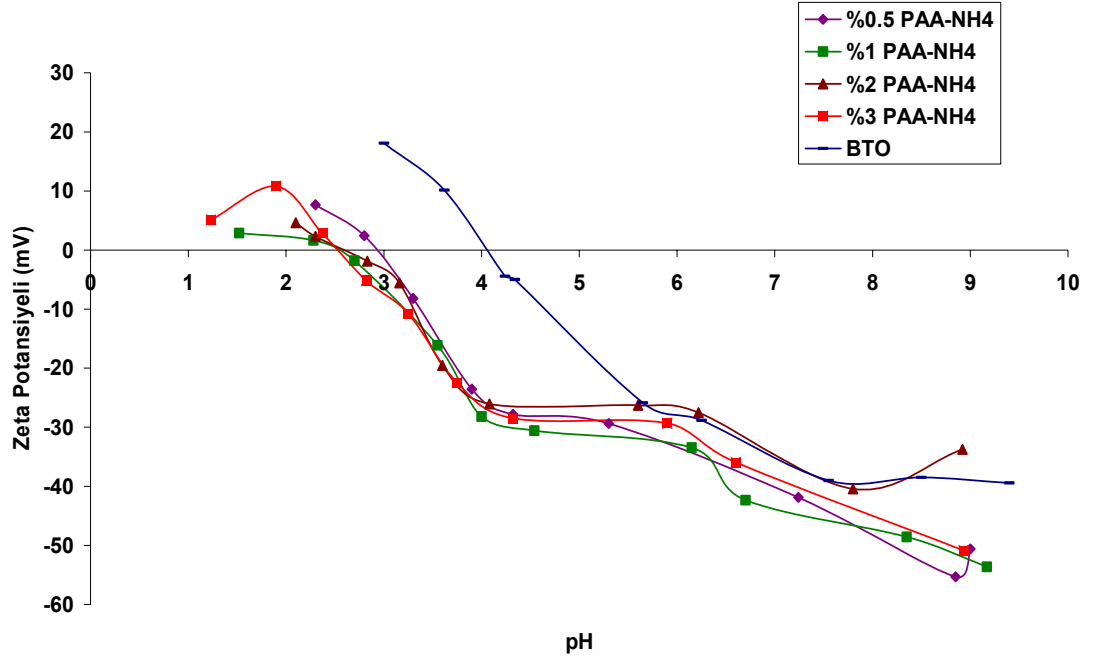
3.2. Zeta Potansiyeli Ölçüm Sonuçları

Yapılan zeta potansiyeli ölçümlerinin amacı, süspansiyon içindeki tozların kararlılığı ve toz yüzeyinin elektrik yükü üzerine seçilen dağıtıcıların etkisini görmektir. Sisteme eklenen dağıtıcının etkisini anlayabilmek için ilk önce BaTiO_3 'ün pH'a bağlı olarak nasıl bir yüzey yük davranışı gösterdiğini belirlenmiştir. Şekil 3.3'de de görüldüğü gibi, BaTiO_3 'ün zeta potansiyel ölçüm sonucunda, BaTiO_3 'ün izoelektrik noktası yaklaşık pH 4.1 civarında bulunmuştur. BaTiO_3 'ün sulu süspansiyonuyla yapılan çalışmalarda pH~7 [U. Paik *et al*, 2002] ve pH~4 [G.A. Parks, 1965] gibi farklı izoelektrik noktalar tespit edilmiştir. Bazı araştırmacılar ise hiçbir izoelektrik nokta tespit edememiştir [Carlos Gomez-Yanez *et al*, 2000]. Farklı bulunan bu izoelektrik noktaların sebebi, farklı BaTiO_3 tozlarının kullanılmış olması ve de suda ve ortamda bulunan CO_2 konsantrasyonunun kontrol edilememesidir [B.I. Lee *et al*, 2003].

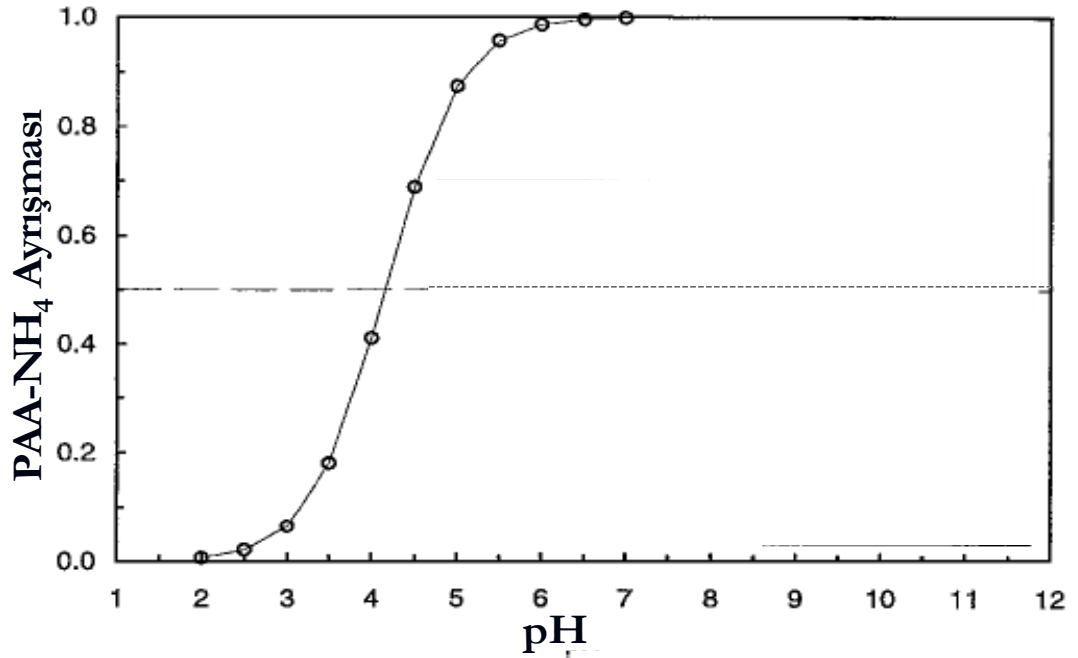


Şekil 3.3. BaTiO₃'ün zeta potansiyeli ölçümü.

Şekil 3.4'de görüldüğü gibi, hacimce %2 BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça % 0.5, 1, 2 ve 3 oranlarında PAA-NH₄ ile hazırlanan süspansiyonların zeta potansiyel ölçümleri gösterilmiştir. Dağıtıcı olarak PAA-NH₄'ün kullanılmasıyla BaTiO₃'ün izoelektrik noktası, pH 2.5 civarına yani daha asidik bölgeye doğru kaymıştır. Bunun sonucu olarak, toplam PAA-NH₄ konsantrasyonunu arttırmak bu etkiyi kuvvetlendirmiştir. PAA-NH₄'ün çözünmesiyle, yüzey negatif yüklenir. Bunun sonucunda da, izoelektrik nokta asidik bölgeye kayar. Şekil 3.5'de PAA-NH₄'ün pH'a bağlı olarak çözünmesi görülmektedir. PAA-NH₄ bazik bölgede %100 ayrıışmış olur. PAA-NH₄ ilavesiyle, BaTiO₃ süspansiyonunun kararlı olduğu bölge, pH 4'ten itibaren geçerli olan bazik bölgede bulunmuştur. Bazik bölgede zeta potansiyel değeri 20 mV ve üzerine kadar çıkmıştır. Yani bazik bölge kararlı süspansiyonlar hazırlamak için uygundur [S. Vallar *et al*, 1999].



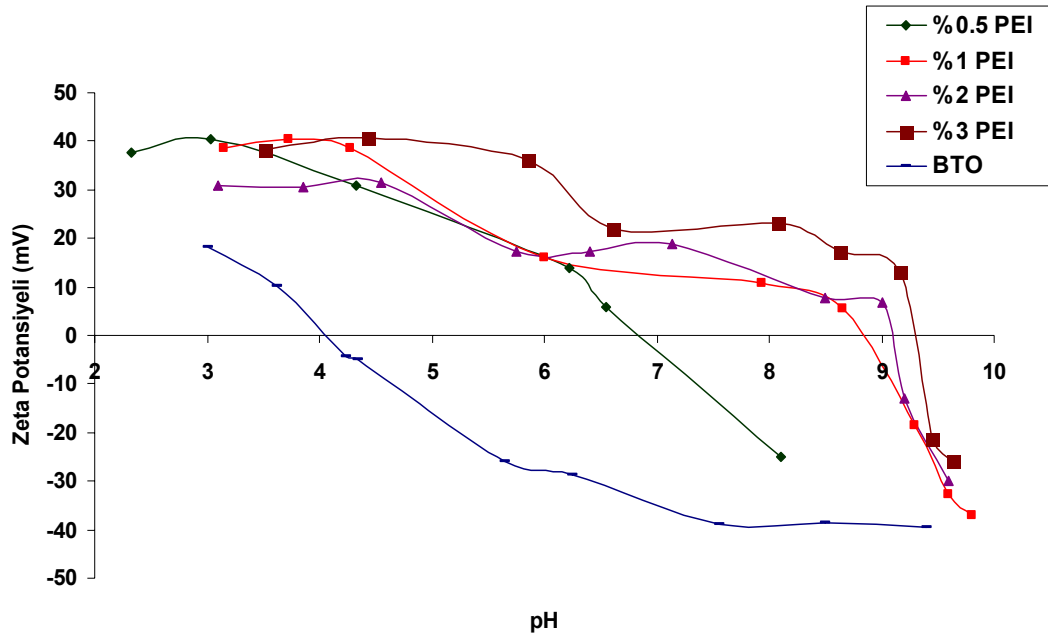
Şekil 3.4. BaTiO₃'ün dağıtıcı olarak çeşitli oranlarda (ağ. % 0.5, 1, 2, 3) PAA-NH₄ kullanılarak hazırlanan sulu süspansiyonunun zeta potansiyeli ölçümleri.



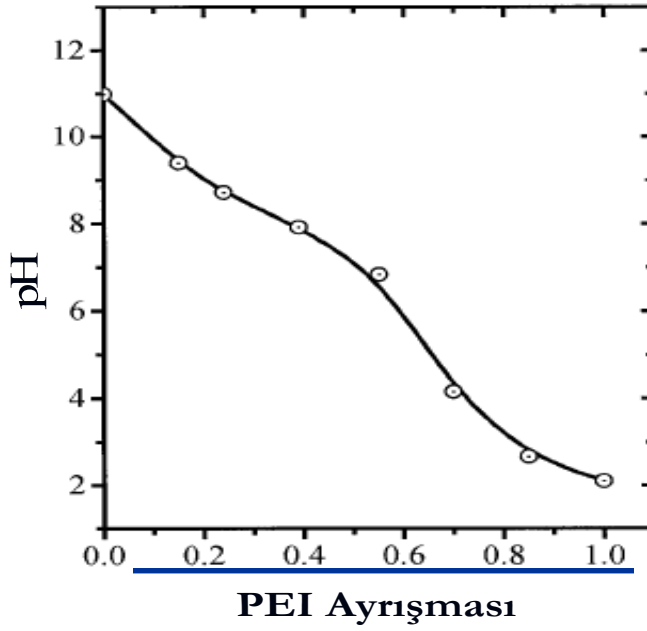
Şekil 3.5. PAA-NH₄'ün pH'a bağlı olarak çözünmesi [Alf Petterson *et al*, 2000].

Şekil 3.6’da görüldüğü gibi, hacimce %2 BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça % 0.5, 1, 2 ve 3 oranlarında PEI ile hazırlanan süspansiyonların zeta potansiyel ölçümleri göstermiştir ki, dağıtıcı olarak PEI’in kullanılmasıyla BaTiO₃’ün izoelektrik noktası pH 9.5 civarına yani daha bazik bölgeye doğru kaymıştır. PEI’in ayrışması sonucu yüzey pozitif yüklenir. Şekil 3.7’de PEI’in pH’a bağlı olarak çözünmesi görülmektedir. PEI, asidik bölgede %100 çözünmüş olur. Bunun sonucunda, izoelektrik nokta bazik bölgeye kayar.

PEI ile bazik bölgede kararlılık sağlanamaması (izoelektrik noktaya yakınlıktan dolayı) ve Ba⁺² iyonunun pH<8’de ayrışması sebebiyle bundan sonra yapılacak olan ölçümlerde PEI kullanılmamıştır.



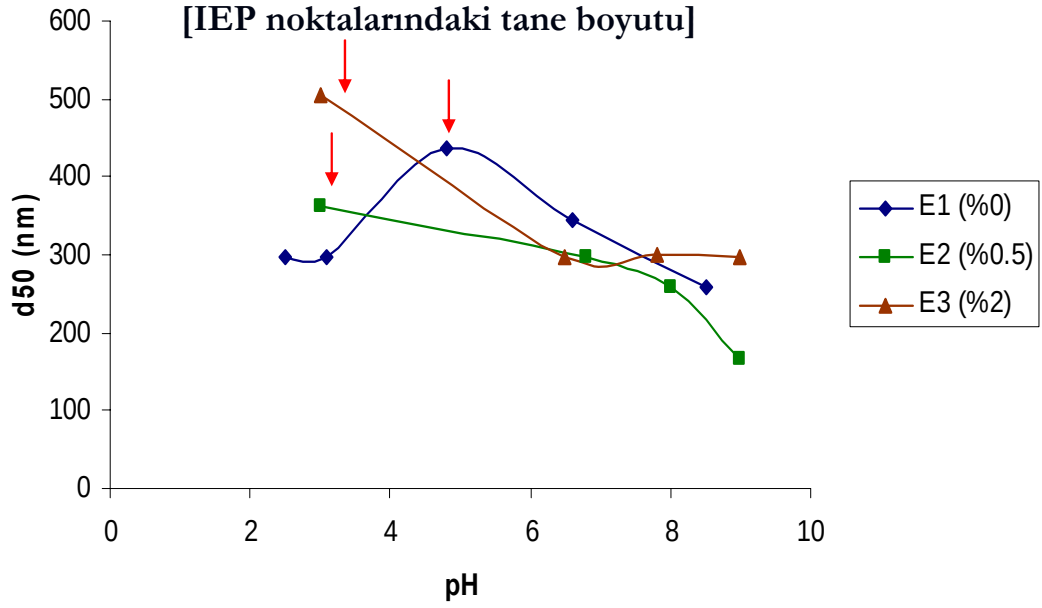
Şekil 3.6. BaTiO₃’ün dağıtıcı olarak çeşitli oranlarda (ağ. % 0.5, 1, 2, 3) PEI kullanılarak hazırlanan sulu süspansiyonunun zeta potansiyeli ölçümleri.



Şekil 3.7. PEI'nin pH'a bağlı olarak çözünmesi [J. of Coll. and Inter. Sci. 216, 436–439 (1999)].

3.3. Tane Boyut Dağılımı

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, hacimce %1 BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça % 0, 0.5 ve 2 oranlarında PAA-NH₄ ile hazırlanan süspansiyonların tane boyut dağılımları, zeta potansiyeli ölçümleriyle paralel olarak, polielektrolit oranındaki artışla birlikte pH değerine bağlı olarak, tane boyutunda değişme gözlemlenmektedir. %0.5 PAA-NH₄ süspansiyonu için, izoelektrik noktadaki (pH=3) tane boyutu, yaklaşık 380 nm civarında iken, kararlı pH'ta (pH=9) 190 nm civarında bulunmuştur. Bunun sebebi, izoelektrik noktada tanelerin yüzey yükünün süspansiyondaki iyonların etkisiyle nötrlenmesi sonucu birbirlerine yapışmasıdır. Kararlı bölgede ise, elektrosterik etki sonucu tanelerin topaklanmayarak hareket edebilmeleridir. Bu da, eklenen polimerin sterik etki yaratarak fiziksel olarak da tanelerin birbirine yapışmasını engellemesinden kaynaklanır. Her bir polielektrolit oranına ait zeta potansiyeli ölçümlerinde izoelektrik noktaların belirlendiği pH değerlerinde tane boyutunda artış gözlemlenmiştir. Diğer taraftan, kararlı bölgelerde yapılan ölçümlerde ise, tane boyutunun azaldığı görülmektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi, bu polimerin tanelerin birbirine yapışmasını engelleyerek bireysel hareketliliğini dolayısıyla da kararlılığını sağladığını göstermektedir.



Şekil 3.8. Sabit toz hacminde ve ağırlıkça değişen PAA-NH₄ oranlarında (%0-0.5-2) hazırlanan BaTiO₃'ün tane boyut analizi.

Kararlı bölgedeki polimersiz süspansiyonlarda, tane boyutu yaklaşık 300 nm civarında iken, eklenen polimerle tane boyutu 150 nm'ye kadar düşürülmüştür.

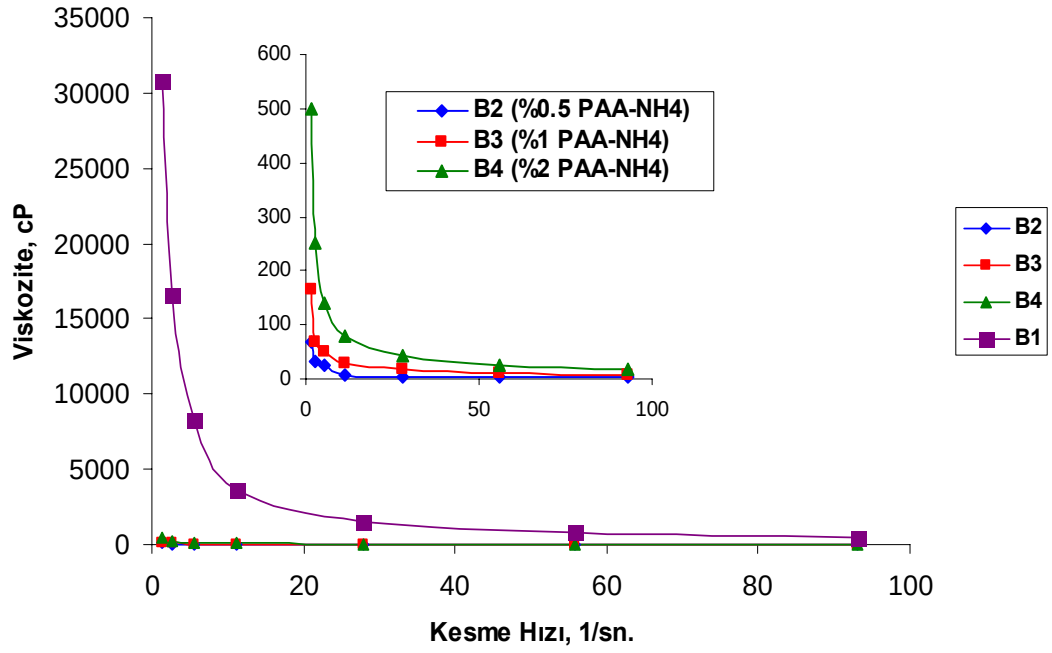
Bulunan sonuçlara göre, yüzey yükünün sıfır değerinden uzaklaştığı bölgelerde, değişen pH değerine bağlı olarak polielektrolitin tane yüzey yükünü değiştirmesiyle, taneler birbirinden daha uzak mesafelerde kararlı kalabilmişlerdir.

3.4. Viskozite Ölçüm Sonuçları

Uygun dağıtıcıyla, yüksek katı konsantrasyonuna sahip çamurların kararlılığı sağlanabilmektedir. Bu, bir taraftan çamurda düşük viskoziteye sebep olur. Diğer taraftan, belirli bir süre içinde tanelerin çökmemesini sağlar. Bütün tozlar için geçerli olan kesme hızı (shear rate) artışıyla birlikte, kesme incilmesi (psöydoplastik) davranışı gözlenmiş ve bu da viskozite de azalmaya sebep olmuştur.

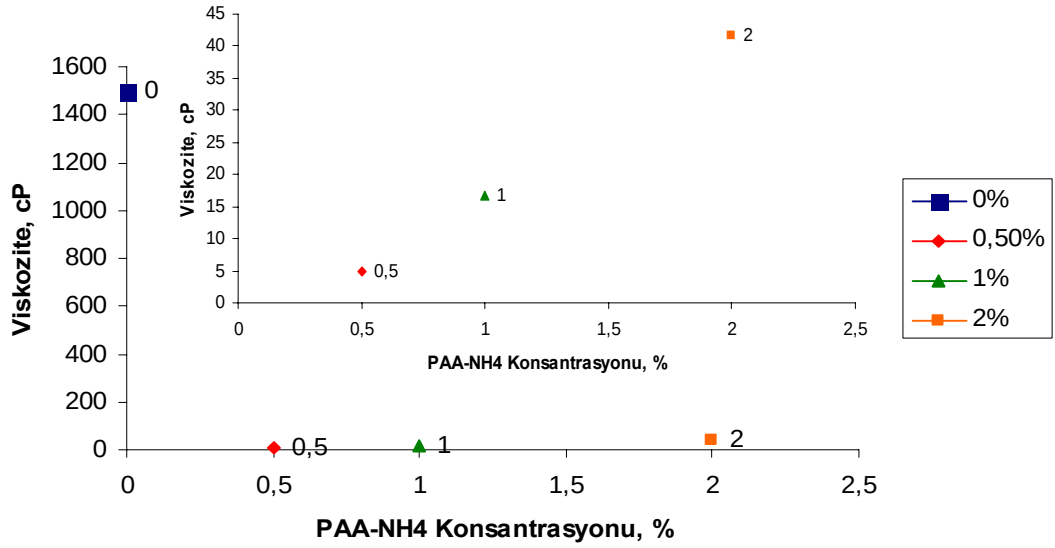
Şekil 3.9'da, aynı kesme hızı değerinde, viskozite artan dağıtıcı oranına bağlı olarak azalmaktadır. Dağıtıcı olarak NH₄-PAA'nın her bir ilave oranında, farklı kesme hızlarında elde edilen viskozite değerleri, kesme hızı ve elektrolit ilavesi

arttıkça süspansiyonun viskozitesi düşmektedir. Süspansiyonun viskozitesinin kesme hızına bağlı olarak değişim göstermesi, süspansiyonun psöydoplastik davranışa sahip olduğunu gösterir. Aynı şekilde yapılmış diğer çalışmalarda da benzer şekilde artan kesme hızı ve artan elektrolit miktarına bağlı olarak BaTiO_3 ve $\text{NH}_4\text{-PAA}$ ile yapılmış süspansiyonların psöydoplastik davranış gösterdikleri belirtilmiştir [U. Paik, 2000].



Şekil 3.9. Sabit toz miktarı, değişen dağıtıcı oranına sahip çamurların karşılaştırmalı viskozite ölçüm sonuçları.

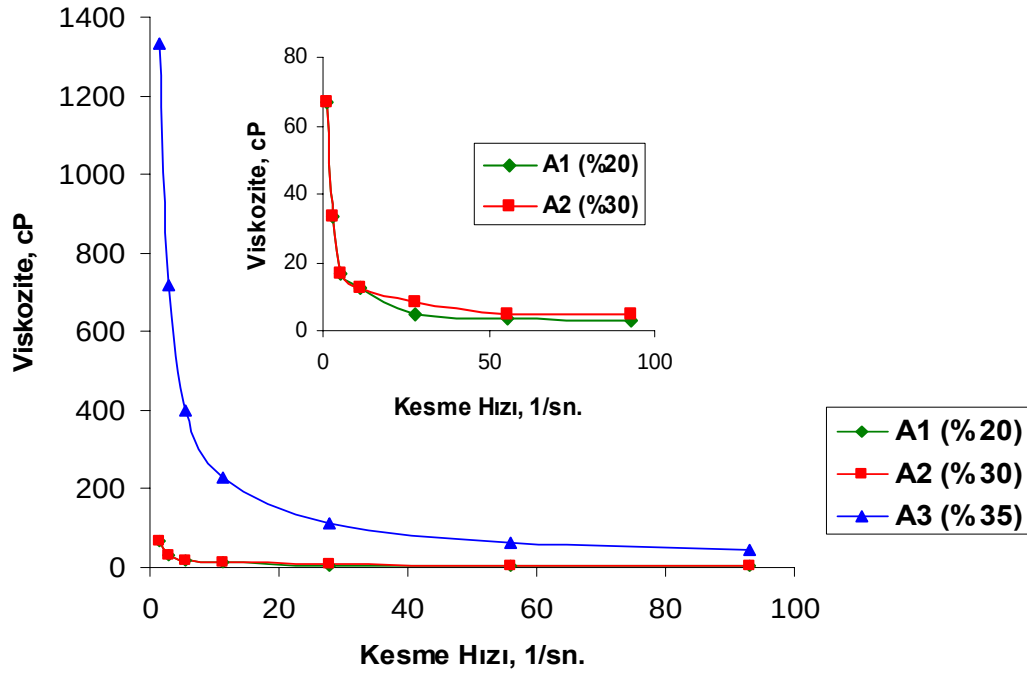
Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, artan polimer konsantrasyon oranıyla viskozitenin artışı görülmektedir.



Şekil 3.10. Sabit kesme hızında (25/s), PAA-NH₄ konsantrasyonuna bağlı olarak viskozite değerlerinin değişimi.

Polimersiz süspansiyonun viskozite değeri polimerli olanlara kıyasla çok yüksek bulunmuştur. 25/s. kesme oranı ve %0 polimer oranında viskozite değeri 1500 cP bulunmuştur. Polimer eklemesiyle birlikte viskozitede bir azalma gerçekleşmiştir. Fakat, artan polimer oranıyla ilk önce azalan viskozite daha sonra artmıştır. Yapılan diğer deneylerden de elde edilen sonuçlara göre, polimersiz BaTiO₃'ün kararlılığı, sadece pH'a bağlı olarak sağlanamamıştır. Farklı NH₄-PAA oranları için ölçülen viskozite değerleri ise birbirine yakın çıkarak, benzer akış özelliği göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında, % 0.5 ve 1 oranında NH₄-PAA ihtiva eden süspansiyonun optimum viskozite değerlerini yakaladığı tespit edilmiştir.

Şekil 3.11'de sabit dağıtıcı (%1) oranında, değişik miktarda katı yüklemesinin olduğu çamurların viskozite grafikleri gösterilmektedir. Kesme hızının artmasıyla parçacıklar arasında hapsolan sıvı serbest kalacak ve sistemin görünen viskozitesi azalacaktır. Sonuçlarda, %20 ve %30 katı ihtiva eden çamurların daha düşük viskoziteye sahip oldukları görülmektedir.



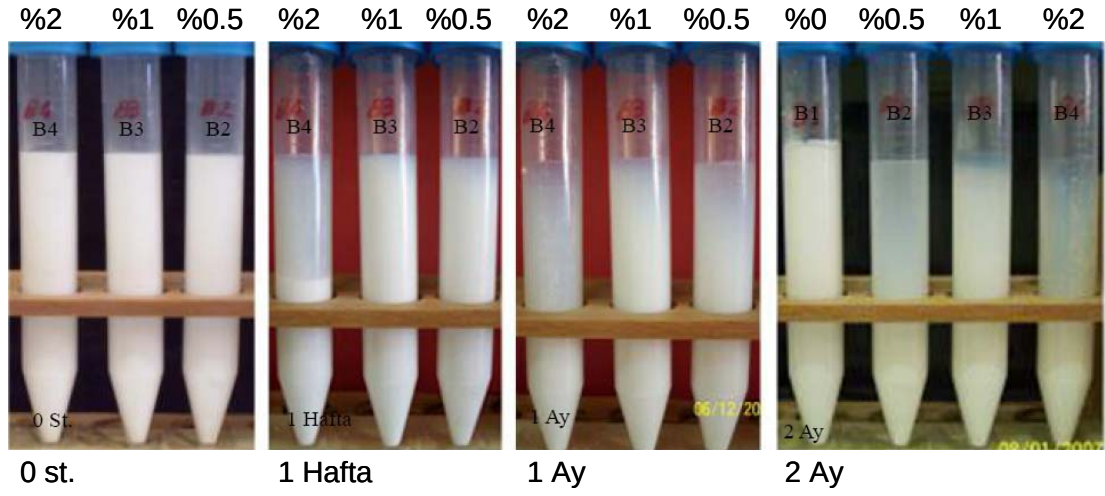
Şekil 3.11. Değişen toz miktarı, sabit dağıtıcı oranı (%1) oranına sahip çamurların karşılaştırmalı viskozite ölçüm sonuçları.

3.5. Çökelme Davranışı

Sedimentasyon deneyi için hazırlanan A serisi, hacimce %20, 30 ve 35 oranlarında BaTiO_3 ve toza göre ağırlıkça sabit %1 oranında PAA- NH_4 'dan oluşmaktadır. B serisi ise, %20 oranında sabit BaTiO_3 ve toza göre ağırlıkça % 0, 0.5, 1 ve 2 oranlarında PAA- NH_4 'dan oluşur. Farklı oranlarda dağıtıcı içeren asıtların çökelme davranışları 3 aylık bir süre zarfında gözlemlenmiştir.

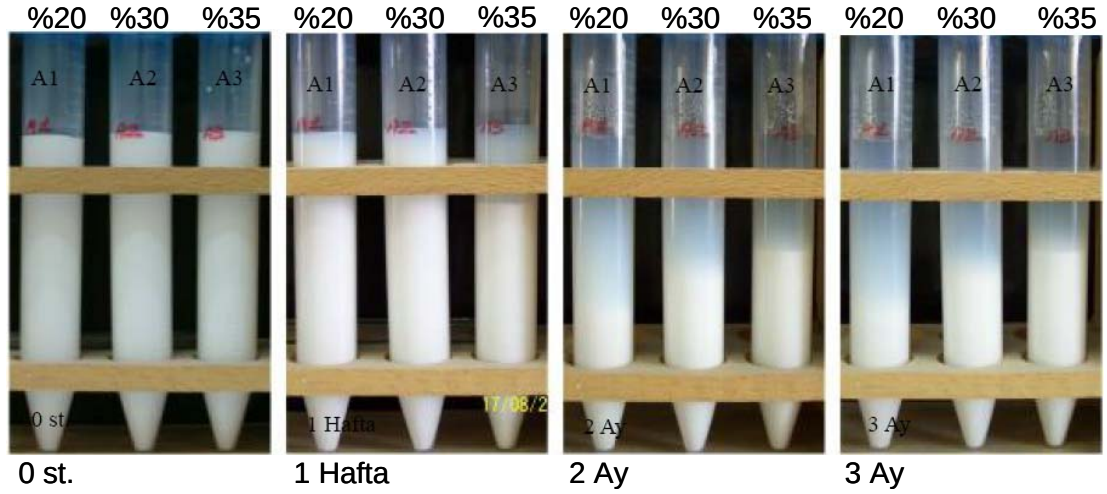
Burada sabit toz oranı kullanılarak dağıtıcı oranı artırılmıştır. Şekil 3.10'dan da görüldüğü gibi, her üç (B2, B3, B4) süspansiyon için de kararlılıklarını koruduklarını söylenebilir. Fakat iki aylık bir sürenin sonunda % 0.5 ve 1 dağıtıcı oranına sahip süspansiyonların kararlılığını daha iyi koruduğu, bulutumsu görüntü gözlemlenerek belirlenmiştir. Viskozite ölçümlerinden de görüleceği gibi (Şekil 3.12), %0.5 ve %1 oranlarına sahip süspansiyonların viskozitelerinin minimumda olduğu gözlemlenmiştir. B1 (%0 dağıtıcı) kompozisyonunda hiçbir şekilde kararlılık sağlanamamıştır. Sedimentasyon deneyi için, tüpe konulduğu andan itibaren

flokülasyona uğramıştır. Bundan yola çıkarak, A serisi sabit %1 oranında polimer kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 3.12. Sabit toz, artan dağıtıcı oranının zamana bağlı çökeltme davranışı.

Şekil 3.13’de, %1 oranında sabit dağıtıcıyla hazırlanmış % 20, 30 ve 35 katı oranına sahip süspansiyonların çökeltme davranışı görülmektedir. Şekil 3.11’den de görüleceği üzere, %35’lik toz oranına sahip süspansiyonda ilk hafta içerisinde çökeltme başlamıştır. Diğerleri ise kararlılıklarını bu süre zarfında korumuşlardır. Artan zamana bağlı olarak, hacimce toz miktarı düştükçe çökeltme hızı azalmaktadır. Bu da süspansiyonun daha uzun süre kararlılığını korumasını sağlamıştır. %30 toz oranına sahip A2’de daha belirgin bulutumsu görüntü olduğu tespit edilmiştir. Bu da bize, %30 oranında toz ve %1 oranında polimerin, tane yüzey alanı için gerekli optimum polimer konsantrasyonunun elde edildiğini göstermektedir.

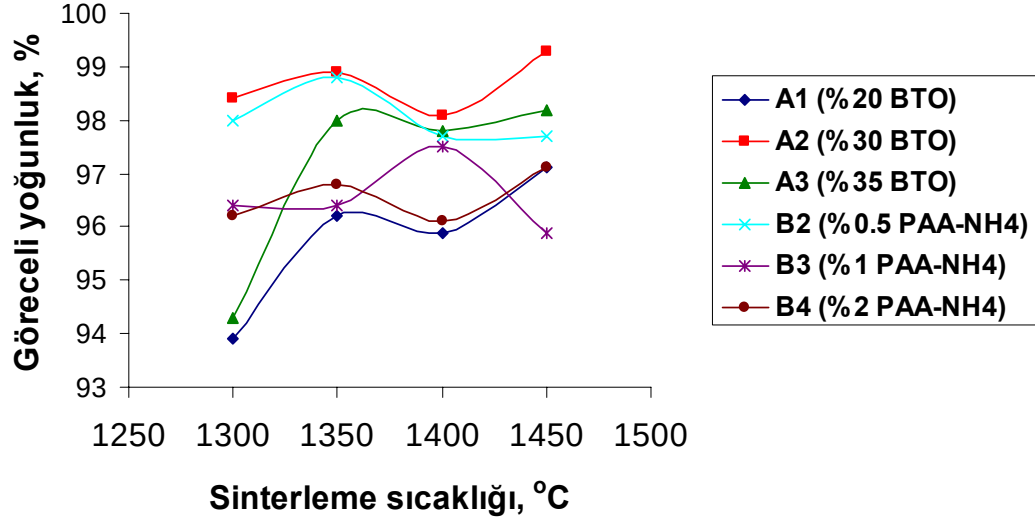


Şekil 3.13. Sabit dağıtıcı (%1), artan toz oranının zamana bağlı çökelme davranışı.

3.6. Sinterleme Sonuçları

Üretilen kompozisyonlar için uygun sinterleme sıcaklığı bulunmuştur. Sinterleme sıcaklığı tayini için 1300°C, 1350°C, 1400°C ve 1450°C'deki sıcaklıklar denenmiştir. Sinterleme süresi 4 saattir. Yapılan yoğunluk ölçümlerinden 1350°C'de sinterlenen numunelerin yoğunluklarının %95 civarı ve üzerinde olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklığın istenilen yoğunluğa ulaşmak için yeterli olduğuna karar verilmiştir.

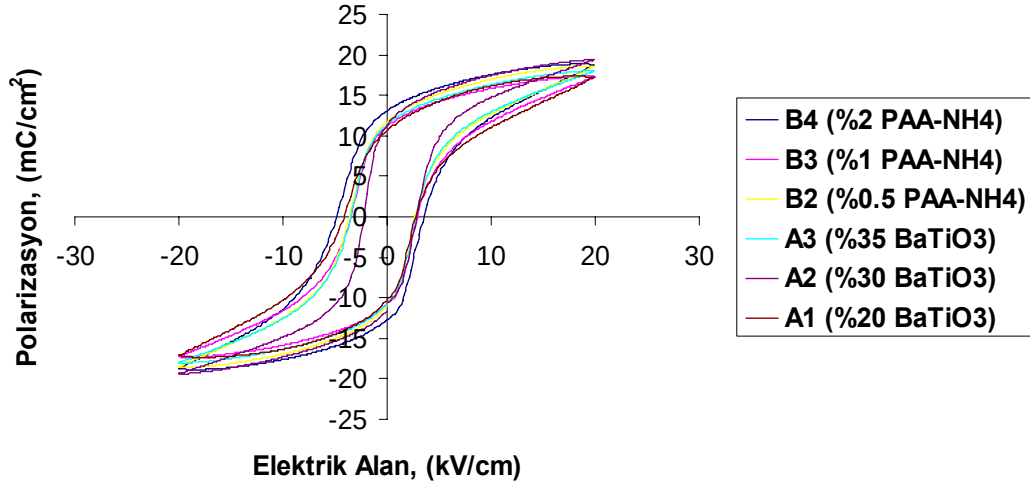
Şekil 3.14'de, hacimce %30 BaTiO₃ ve toza göre ağırlıkça %0.5 PAA-NH₄ varlığında en iyi yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Yapılmış olan zeta potansiyeli ve tane boyutu ölçümlerine de bakılacak olursa, %0.5 polielektrolit varlığı kararlı bir süspansiyon hazırlanması için optimum şartları sağlamaktadır. Bu da yüksek yoğunluklu ürün elde edilmesini olanak vermektedir.



Şekil 3.14. Sinterleme Sıcaklığı (°C)-Yoğunluk grafiği.

3.7. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

Şekil 3.15’de tüm seriler için 20 kV/cm’de ölçülen P-E (Polarizasyon-Elektrik Alan) histerisis döngüleri verilmiştir. Burada P-E histerisis döngülerinin doyuma (saturation) ulaştığı görülmektedir. Literatürdeki artan (remanent) polarizasyon (P_r) değeri, $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı (coercive) alan (E_c) değeri, 10 kV/cm olarak belirtilmiştir [H. Basantakumar Sharma, 1998]. Yapılan ölçümler sonucu yaklaşık olarak, $18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ remanent polarizasyon ve 5 kV/cm zorlayıcı elektrik alan değerlerine ulaşılmıştır. Bu farklılığın ve elde edilen sonuçların, en başta işlem süreçlerinin farklılığından ve de ölçüm alınan numunelerin yoğunluk farkından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.15. 20 kV/cm’de elde edilen histerisis döngüleri.

Tablo 3.1’de ise, tüm seriler için ölçülen piezoelektrik katsayısı (d_{33}) ölçümleri verilmiştir. Literatürde bulunan d_{33} değerleri, yaklaşık ~ 140 pC/N civarındadır [Moo-Chin Wang *et al*, 2002].

Tablo 3.1. BaTiO₃ numunelerinin d_{33} değerleri.

Numune	d_{33} (ort.)
A1 (%20 BaTiO ₃)	136 $\pm$ 5
A2 (%30 BaTiO ₃)	145 $\pm$ 5
A3 (%35 BaTiO ₃)	113 $\pm$ 5
B2 (%0.5 PAA-NH ₄)	95 $\pm$ 5
B3 (%1 PAA-NH ₄)	136 $\pm$ 5
B4 (%2 PAA-NH ₄)	140 $\pm$ 5

Ölçümler sonucunda elde edilen bu farklı değerlerin, sinterlenmiş numunenin boşluklu yapı oranına bağlı olarak değişim gösterdiği düşünülmektedir. Düşük d_{33} değerleri bulunan A3 ve B2 numunelerine bakacak olursak, sedimentasyon deneylerinden, kısa sürede flokülasyona uğramış oldukları görülebilir. Buradan da, yaş numunenin yapısında bulunan topaklanmaların sinterleme sırasında boşluk oluşumuna izin verdiği, bunun da elektriksel özellikleri olumsuz etkilediği görülmektedir.

4. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, baryum titanat (BaTiO_3)'ın sulu süspansiyonlarının polimer ve pH'a bağlı olarak koloit davranışı incelenerek ve sonrasında alçı kalıba asıltı döküm yöntemi kullanılarak, elektriksel ve yapısal özelliklerinin iyileştirilmesi açısından elde edilecek ürün için optimum üretim şartlarının belirlenmesi için çalışılmıştır.

Baryum titanat tozunun yüzey yük yapısını incelemek için yapılan zeta ölçümlerinde, anyonik polielektrolit $\text{NH}_4\text{-PAA}$ bazik ortamda ($\text{pH}>8$) yeterli süspansiyon kararlılığını sağlamak için kullanılabileceği bulunmuştur. Fakat diğer taraftan, yine zeta ölçümlerinde kullanılan katyonik polielektrolit PEI asidik ortamda ($\text{pH}<6-7$ gibi) istenen kararlılığı sağlamaktadır. Fakat bu aynı zamanda uygulama açısından istenmeyen bir sorunu ortaya çıkartmıştır. Şöyle ki, daha önce de belirtildiği gibi BaTiO_3 yüzeyinden pH 8 değerinin altında yüksek miktarda Ba^{+2} çözünmesi gerçekleşmektedir. Bu da TiO_2 açısından zengin bir yüzey oluşumuna sebep olarak, BaTiO_3 'ün yüzey özelliklerini değiştirir. Bu sebeptendir ki, Ba^{+2} iyonunun çözünme pH aralığı ile izoelektrik noktalarının çok yakın olmalarından dolayı, PEI kullanılarak BaTiO_3 'ün viskozite ve sedimentasyon ölçümleri yapılmamıştır.

Öncelikle alçı kalıba döküm yapılabilecek bir seramik asıltının hazırlanması için gerekli koşullar pH, viskozite ölçümleri, ve sedimentasyon deneyleri ile belirlenmiştir. Hazırlanan tüm asıltıların bazik karakterde olduğu ($\text{pH}>8$) ve psöydoplastik davranış gösterdiği gözlenmiştir. Hacimce %30 BaTiO_3 içeren asıltının ağırlıkça %1 $\text{NH}_4\text{-PAA}$ dağıtıcı ilavesi ile ideal viskozite ve döküm koşullarına ulaştığı saptanmıştır. Burada önemli bir nokta da ilave edilen elektrolit miktarının dikkatlice kontrol edilmesinin gerekliliğidir. Eğer gereğinden fazla elektrolit ilavesi yapılırsa bu partiküller arası çekim kuvvetlerini arttırmakta ve partiküllerin bir araya gelerek topaklanmasına ve süspansiyonun pıhtılaşarak kararlılığını koruyamamasına ve viskozitesinin tekrar artmasına sebep olmuştur. Dağıtıcı kullanılmayan süspansiyonların döküm yapılabilecek akışkanlığa sahip olmadığı ve pıhtılaştığı gözlenmiştir.

Alçı kalıba dökülen ve kurutulan parçalar 1350 °C’de 4 saat süre ile sinterlenmiş ve pişirme sonrası parçaların yoğun (>%95) ve az gözenekli bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Histerisis ölçümleri sonucunda 20 kV’de doyuma ulaşmış P-E döngüleri elde edilmiştir. Bu kompozisyonlar için bulunan yoğunluk ve polarizasyon değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu saptanmıştır.

İleriki çalışmalar olarak; Baryum titanat’ın literatürde farklı izoelektrik noktalarına sahip olmasından dolayı, bu farklılığı yaratan parametrelerin araştırılması üzerine yoğunlaşılabilir. Daha farklı anyonik ve katyonik polimerler kullanılarak BaTiO₃’ün yüzey kimyası araştırılabilir. Elektriksel özellikler tane boyutuna bağlı olduğu için, SEM analizi yapılarak, mikroyapısı incelenebilir. Ayrı bir araştırma konusu olarak, dağıtıcı miktarı ve pH’a bağlı olarak Ba⁺² çözünmesi incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Prof. Dr. Kaşif Onaran, “Malzeme Bilimi”, Bilim Teknik Yayınevi, 1999.
2. Prof. Dr. A. Emel Geçkinli, “İleri Teknoloji Malzemeleri”, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, 1992.
3. James S. Reed, “Principles of Ceramics Processing – Second Edition”, John Wiley & Sons, Inc., 1995.
4. Duncan J. Shaw, “Introduction to Colloid and Surface Chemistry”, Butterworth-Heinemann, 1992.
5. Terry A. Ring, “Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis”, Academic Press, Inc., 1996.
6. Malvern Instruments Ltd., “Zetasizer Nano series”, Worcestershire, U.K., 2003.
7. Rehrig, P.W. Trolier-McKinstry, S. Seung-Eek Park Messing, G.L., “Dielectric and electromechanical properties of barium titanate single crystals grown by templated grain growth”, Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on, Jul 2000, 895-902.
8. J. S. Reed, “Principles of Ceramic Processing, 2nd Ed.”; Ch. 3. Wiley-Interscience, New York, 1976.
9. B.I. Lee, M. Wang, D. Yoon and M. Hu, “Aqueous processing of barium titanate powders”, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 4, No. 1, pp. 17~24 (2003).

10. J.H. Adair, B.L. Utech, and K. Osseo-Asare, in The proceedings of the Fifth US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics (Kyoto, Japan, December 1990), p.11.
11. K. Osseo-Asare, F.J. Arriagada, and J.H. Adair, in Ceramic Transactions, Vol. 1, edited by G.L. Messing, E.K. Fuller Jr. and H. Hausner (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998), pp. 47-53.
12. A. Neubrand, R. Lindner, and P. Hoffmann, J. Am. Ceram. Soc. 83[4] (2000) 860.
13. M.C. Blanco-Lopez, B. Rand, and F.L. Riley, J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 281-287.
14. B.L. Utech, in The Effect of Solution Chemistry of Barium Titanate Ceramics, (M.S. Thesis in Solid State Science, The Pennsylvania State University, 1990), pp. 28-69.
15. G.A. Parks, Chem. Rev. 65 (1965) 177-198.
16. E. Topoglidis, A.E.G. Cass, B. O'Regan, J.R. Durrant, J. Electrochem. Soc. 517 (2001) 20-27.
17. U. Paik, V.A. Hackley, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2381-2384.
18. M. D. Rigterink, J. Can. Ceram. Soc., 37, LVI-LX (1968).
19. S. I. Hirano, "Hydrothermal Processing of Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., 66 [9] 1342-44 (1987).
20. C. He´rard, A. Faivre, and J. Lemarˆtre, "Surface Decontamination Treatments of Undoped BaTiO₃—Part I: Powder and Green Body Properties," J. Eur. Ceram. Soc., 15, 135-43 (1995).

21. M. C. Blanco-Lopez, G. Fourlaris, B. Rand, and F. L. Riley, "Characterization of Barium Titanate Powders: Barium Carbonate Identification," *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [7] 1777–86 (1999).
22. M. M. Lencka and R. E. Riman, "Thermodynamic Modeling of Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders," *Chem. Mater.*, **5**, 61–70 (1993).
23. K. Osseo-Asare, F. J. Arriagada, and J. H. Adair, "Solubility Relationships in the Coprecipitation Synthesis of Barium Titanate: Heterogeneous Equilibria in Ba-Ti-C₂O₄-H₂O"; see Ref. 8, pp. 47–53.
24. W. F. Linke, *Solubilities: Inorganic and Metal-Organic Compounds*, Vol. 1; pp. 327–30. American Chemical Society, Washington, DC, 1958.
25. E. Busenberg and L. N. Plummer, "The Solubility of BaCO₃(*cr*) (Witherite) in CO₂-H₂O Solutions between 0° and 90°C, Evaluation of the Association Constants of BaHCO₃_(*aq*) and BaCO₃ 0 (*aq*) between 5° and 80°C, and a Preliminary Evaluation of the Thermodynamic Properties of Ba²_(*aq*)", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 2225–33 (1986).
26. Chia-Chen Li and Jau-Ho Jean, "Dissolution and Dispersion Behavior of Barium Carbonate in Aqueous Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [12] 2977–83 (2002).
27. M.C. Blanco-Lopez, B. Rand, F.L. Riley, *Key Engineering Materials* 132±136 (1997) 305±308.
28. J.H. Jean, H.R. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (6) (1998) 1589±1599.
29. Z.C. Chen, T.A. Ring, J. Lemaitre, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (12) (1992) 3201±3208.

30. Carlos Gomez-Yanez, Heberto Balmori-Ramirez, Froylan Martinez, "Colloidal processing of BaTiO₃ using ammonium polyacrylate as dispersant", *Ceramics International* 26 (2000) 609±616.
31. Chia-Chen Li, Jau-Ho Jean, "Interaction between Dissolved Ba²⁺ and PAA-NH₄ Dispersant in Aqueous Barium Titanate Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 [6] 1449–55 (2002).
32. M.C. Blanco Lopez, B. Rand , F.L. Riley, "Polymeric stabilisation of aqueous suspensions of barium titanate. Part I: Effect of pH", *Journal of the European Ceramic Society* 20, (2000) 1579±1586.
33. U. Paik, Jeong-Gu Yeo, Moon-Hwan Lee, V. A. Hackley, Yeon-Gil Jung, "Dissolution and reprecipitation of barium at the particulate BaTiO₃-aqueous solution interface", *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 1623-1631.
34. S. Vallar, D. Houivet, J. El Fallah, D. Kervadec, and J-M. Haussonne: "Oxide slurries stability and powders dispersion: Optimization with zeta potential and rheological measurements", *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 1017 (1999).
35. Alf Petterson, Gonzalo Marino, Anti Pursiheimo, and Jarl B. Rosenholm, *Journal of Colloid and Interface Science* 228, 73-81 (2000).
36. *J. of Coll. and Inter. Sci.* 216, 436–439 (1999).
37. H. Basantakumar Sharma, H.N.K. sarma *Thin Solid Films* 330 (1998) 178-182.
38. Moo-Chin Wang, Fu-Yuan Hsiao, Chi-Shiung HSI, Nan-Chung Wu, "Crystal structure and ferroelectricity of nanocrystalline barium titanate thin films", *Journal of Crystal Growth* 246 (2002) 78-84.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul’da doğdu. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini tamamladı. 2004 yılında, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı.