

**DOĞAL MALZEMELER KULLANILARAK ÜÇ EKSENLİ PORSELENLERİN
HAZIRLANMASI VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mehmet TAŞYAĞAN

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ertuğrul İZCİ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Nisan 2022

ÖZET

DOĞAL MALZEMELER KULLANILARAK ÜÇ EKSENLİ PORSELENLERİN HAZIRLANMASI VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet TAŞYAĞAN

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nisan 2022

Danışman: Doç. Dr. Ertuğrul İZCİ

Bu çalışmada doğal mineraller kullanılarak üç eksenli elektriksel porselen hazırlanmış olup, porselen yapının faz gelişimini artırmak için üleksit minerali farklı konsantrasyonlarda katılanmış olup katkı sonucu kristal yapıdaki değişimler incelenmiş ve bu değişimlerin farklı sinterleme sıcaklıklarının malzemenin dielektrik özelliklerine ne gibi katkıları olduğu incelenmiştir.

Hazırlanan numunelerin yapıları XRD, SEM ve EDX spektroskopisi yöntemleri ile karakterizasyonu yapılmış olup, XRD kırınım analizinden alınan veriler Rietveld Refinement yöntemi kullanılarak faz geçişleri incelenmiştir. Farklı sinterleme sıcaklıklarında hazırlanan numuneler empedans spektroskopisi yöntemi ile analiz edilip, kristalleşmenin dielektrik kayıplara, AC iletkenliğe, dielektrik sabitine ve kapasitif özelliklere etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Dielektrik sabiti, Empedans, Elektro porselen, Kayıp tanjantı, Kondansatör.

ABSTRACT

PREPARATION OF TRIAXIAL PORCELAINS BY USING NATURAL MATERIALS AND EXAMINING THEIR DIELECTRIC PROPERTIES

Mehmet TAŞYAĞAN

Department of Physics

Programme in Atomic and Molecular Physics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, April 2022

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ertuğrul İZCİ

In this study, triaxial electrical porcelains have been prepared using natural clay minerals. In order to induce phase transitions, ulexite mineral has been doped with different concentrations to examine its effects on the crystal structure also pellets with the highest concentration of ulexite sintered at different temperatures to understand effect of crystallization on dielectric properties.

Prepared samples have been characterized using XRD, SEM and EDX spectroscopy techniques and phase transitions examined by using data obtained from XRD diffraction analysis in Rietveld Refinement method. Dielectric properties of the samples sintered at different temperatures analyzed using impedance spectroscopy method in order to understand effects of crystallization on dielectric loss, AC conductivity, dielectric constant and capacitive properties.

Keywords: Dielectric constant, Impedance, Electro porcelain, Loss tangent, Condensator.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleőmesinde her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim. Çalışma süresince desteğini ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç Dr. Ertuğrul İZCİ' ye minnetle teşekkür ederim.

Ayrıca XRD ve SEM ölçümlerinde bana çok yardımcı olan Salih ağrı ÖZER' e teşekkür ederim.

Mehmet TAŞYAĞAN



27/04/2022

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Mehmet TAŞYAĞAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
GÖRSELLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Seramik Malzemeler ve Porselen	1
1.2 Bentonit kili, kuvars (silika), feldspat ve üleksit	2
1.2.1 Bentonit kili	2
1.2.2 Kuvars (silika) minerali.....	5
1.2.3 Sodyum feldspat (Albit).....	6
1.2.4 Üleksit	7
1.3 Dielektrikler	8
1.3.1 Dielektrikler ve yalıtkanlar	8
1.3.2 Polarizasyon.....	9
1.3.3 Elektriksel polarizasyon çeşitleri	12
1.3.3.1 Elektronik ve atomik polarizasyon.....	12
1.3.3.2 İyonik polarizasyon.....	13
1.3.3.3 Yüzeyler arası (yerel yük) polarizasyon	13
1.3.3.4 Dipolar (yönelme) polarizasyon	14
1.3.4 Paralel plakalı kondansatör	14

1.3.5 Kayıp tanjantı, iletkenlik ve empedans	16
1.4 Amaç.....	18
2. NUMUNE HAZIRLAMA VE ÖLÇÜM İÇİN KULLANILAN SİSTEMLER.....	19
2.1 Numunelerin hazırlanması.....	19
2.1.1 Porselen ve seramikler	19
2.1.2 Üç eksenli sistemler	20
2.1.3 Öğütme	21
2.1.4 Kalsinasyon	22
2.1.5 Presleme	22
2.1.6 Sinterleme (katılaştırma).....	23
2.2 Empedans ölçüm sistemi	26
2.3 X ışını kırınımı ölçüm sistemi	26
2.4 Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope) ölçüm sistemi	26
3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	27
3.1 X-ışını kırınımı analizi (X-Ray Diffraction)	27
3.1.1 X-ışınlarının oluşturulması.....	27
3.1.2 Bragg kırınımı.....	30
3.2 Elektron mikroskobu	34
3.2.1 SEM için numune hazırlama.....	36
3.2.2 Sıçratma (sputter) yöntemi.....	36
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR	37
4.1 XRD sonuçları	37
4.2 SEM sonuçları	59
4.3 Empedans ölçümleri sonuçları.....	69
5. TARTIŞMA.....	76
KAYNAKÇA.....	78
ÖZGEÇMİŞ	

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Hazırlanan örneklerin mineral ölçekleri	22
---	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Montmorillonit yapısının polihedral (çok yüzlü) gösterimi	4
Şekil 1.2 Üleksit polihedral gösterimi	8
Şekil 1.3 Dielektrik polarizasyonun şematik gösterimi	10
Şekil 1.4 Elektrik dipol momentin şematik gösterimi	12
Şekil 1.5 Dielektrik kayıplı kondansatör	14
Şekil 1.6 Paralel plakalı kondansatör	15
Şekil 1.7 Empedans deneyi; tek bir frekansta sinüzoidal giriş voltajı ve buna karşılık gelen çıkış akımı	17
Şekil 2.1. Üç eksenli sistemler için eşitlik diyagram gösterimi.....	20
Şekil 2.2. Katkılanan eritken madde üleksit polihedral gösterimi.....	21
Şekil 2.3 Presleme yöntemi şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.1 X-ışını üreten tüpün şematik gösterimi	29
Şekil 3.2 X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımının gösterimi.....	30
Şekil 3.3 Birinci ve ikinci dereceden yansımaların gösterimi	33
Şekil 3.4. Elektron-katı etkileşimleri ve kullanılan elektron mikroskopları.....	35
Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.1 P0 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	38
Şekil 4.2 P0 numunesi için XRD grafiği	39
Şekil 4.3 P1 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	40
Şekil 4.4 P1 numunesi için XRD grafiği	42
Şekil 4.5 P2 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	43
Şekil 4.6 P2 numunesi için XRD grafiği	44
Şekil 4.7 P3 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	45
Şekil 4.8 P3 numunesi için XRD grafiği	46
Şekil 4.9 P4 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	47
Şekil 4.10 P4 numunesi için XRD grafiği	48
Şekil 4.11 P5 (1100) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	49
Şekil 4.12 P5(1100) numunesi için XRD grafiği	50
Şekil 4.13 P5(1050) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	51
Şekil 4.14 P5(1050) numunesi için XRD grafiği	52
Şekil 4.15. P5(1000) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği.....	53

Şekil 4.16	P5(1000) numunesi için XRD grafiği	54
Şekil 4.17	P5(950) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği	55
Şekil 4.18	P5(950) numunesi için XRD grafiği	56
Şekil 4.19	Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan (Cif) verilerin VESTA ile hazırlanmış polihedral gösterimleri	57
Şekil 4.20	Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan (Cif) verilerin VESTA ile hazırlanmış polihedral gösterimleri	57
Şekil 4.21	Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan (Cif) verilerin VESTA ile hazırlanmış polihedral gösterimleri	58
Şekil 4.22	P0 numaralı numunenin 500x ve 3000x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	59
Şekil 4.23	P1 numaralı numunenin 500x ve 2000x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	60
Şekil 4.24	P2 numaralı numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	61
Şekil 4.25	P3 numaralı numunenin 500x ve 2000x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	62
Şekil 4.26	P4 numaralı numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	63
Şekil 4.27	P5 numaralı 1100°C de sinterlenen numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	64
Şekil 4.28	P5 numaralı 1050°C de sinterlenen numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	65
Şekil 4.29	P5 numaralı 1000°C de sinterlenen numunenin 500x ve 2700x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	66
Şekil 4.30	P5 numaralı 950°C de sinterlenen numunenin 500x ve 5500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü	67
Şekil 4.31	P _{0.5} ve P ₅ (1100°-950°) numaralı numunelerin Fiji ImageJ programı kullanılarak oluşturulan yüzey görüntüsü	68
Şekil 4.32	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin permitivitelerinin reel fragmanın frekansa bağlı logaritmik değişimi	70
Şekil 4.33	Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin permitivitelerinin imajiner fragmanın frekansa bağlı logaritmik değişimi	71

Şekil 4.34 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin kayıp tanjantının ve ölçüm cihazından doğrudan alınan örneklerin sığasının frekansa bağlı logaritmik değişimi	72
Şekil 4.35 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin empedans Nyquist gösterimi ve faz açısı değişim grafiği	74
Şekil 4.36 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin hesaplanan iletkenlik değerlerinin frekansa bağlı logaritmik değişimi	75



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. P0, P1, P2, P3 ve P4 numunelerinin ölçekli görselleri.....	24
Görsel 2.2. 950°C, 1000°C, 1050°C ve 1100°C derecelerde sinterlenen P5 numunesinin ölçekli görselleri.....	25



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Alan
AC	: Alternatif akım
α	: Normal vektörün yüzey ile açısı
β	: Güç faktörü açısı
C	: Sığa
C_0	: Vakumun sığası
c	: Işık hızı
C_p	: Paralel sığa
D	: Elektrik akı yoğunluğu
d	: Yükler arası mesafe
Δ	: Yol uzunluğu farkı
δ	: Kayıp açısı
E	: Elektrik alan
e	: üssel sayı
ε	: Dielektrik ortamın geçirgenliği
ε^*	: Kompleks dielektrik sabiti
ε'	: Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı
ε''	: Kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı
ε_0	: Vakumun dielektrik sabiti
F	: Farad
f	: Frekans
f_{maks}	: Maksimum frekans

ϕ	: Faz açısı
G	: Kondüktans
h	: Plank sabiti
I	: Işın şiddeti
I_c	: Besleme akımı
I_l	: Sızıntı akımı
I_T	: Toplam akım
J	: Akım yoğunluğu
κ^*	: Kompleks bağıl dielektrik sabiti
κ'	: Kompleks bağıl dielektrik sabitinin reel bileşeni
κ''	: Kompleks bağıl dielektrik sabitinin imajiner bileşeni
L	: Kondansatör plakaları arası mesafe
λ	: Dalga boyu
λ_{kdl}	: Kısa dalga boyu limiti
λ_{min}	: Minimum dalga boyu
m	: Metre
μ	: Manyetik dipol moment
N	: Normal vektörü
n	: Yansıma mertebesi
Ω	: Ohm
P	: Polarizasyon
π	: Pi sayısı
Q	: Elektriksel yük
R	: Direnç

S	: Simens
s	: Yüzey yük yoğunluğu
σ	: İletkenlik
σ_{ac}	: AC iletkenlik
t	: Zaman
$\tan\delta$: Kayıp tanjantı
θ	: Bragg açısı
v	: Hız
ω	: Açısal frekans
Z^*	: Kompleks empedans
Z'	: Kompleks empedansın reel bileşeni
Z''	: Kompleks empedansın imajiner bileşeni
Z_A	: Empedansın mutlak değeri

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler, esas olarak iyonik ve/veya kovalent bağlarla birbirine bağlanan metalik ve metalik olmayan elementlerden oluşan inorganik, metalik olmayan malzemelerdir. Seramik malzemelerin özellikleri büyük ölçüde değişiklik gösterse de çoğu seramik malzeme, düşük tokluk (tokluk, kırılmaya karşı gösterilen direnç) ve süneklik (bir malzemenin şekil değiştirmeye yatkınlığını) göstermekte, ancak iyi elektriksel ve termal yalıtım özellikleri ile sert ve kırılığandır. Ayrıca, seramik malzemeler tipik olarak yüksek erime sıcaklıklarına ve yüksek kimyasal dayanıma sahiptir [1, 2].

En karmaşık seramik malzemelerden biri olan porselen, seramik kavramının temelini oluşturmaktadır. Kil, feldspat ve kuvars kompozisyonunun ısı işlem sonucu camsı ve kristal fazlarının oluştuğu bu karışım ile ilgili kayda değer birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, porselenin sahip olduğu kompleks yapı, özellikle doğal ve ham materyal kullanılarak hazırlanan malzemelerin, faz ve mikro yapılarının değişimleri ve bunların incelenmesinde kullanılacak yeni yöntemler, bu çalışma alanına yönelimleri teşvik etmektedir [2].

1.1 Seramik Malzemeler ve Porselen

Seramikler, geleneksel ve ileri teknik (mühendislik) seramikleri olarak iki ana gruba ayrılır. Geleneksel seramik malzemeler, genel olarak kil, feldspat ve silika (kuvarz) olmak üzere üç bileşenden yapılırken, ileri teknik seramikleri alüminyum oksit (Al_2O_3), silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (Si_3N_4) gibi saf veya safsızlık oranları çok düşük olan bileşiklerden oluşur. Geleneksel seramiklere örnek vermek gerekirse tuğlaları, fayansları ve elektriksel porselenleri verebiliriz. İleri Teknik (teknoloji) seramiklerin uygulamaları içinse yüksek sıcaklıkta gaz türbini motor bileşenleri için silikon karbür parçaları, süper alaşımları eritmek için zirkonyum dioksit potaları ve titanyumdan yapılmış yüksek performanslı bilyalı rulmanları ve bilezikleri verebiliriz [1,2,3].

Seramik malzemelerden olan porselen adının Portekizce "Porcellana" kelimesinden geldiğine inanılıyor. Üretiminde çoğunlukla kil, kuvars ve feldspat kullanılan, porselen; seramik grubunun bir üyesidir ve çok çeşitli geleneksel ve teknik uygulamalara sahiptir [2, 3].

Porselenler üretiminde ağırlıklı olarak kullanılan kil minerali, porselen hamurunun kolayca yoğurulmasını ve şekillendirilmesini, kuvars ise iskelet yapıcı bir hammaddedir ve camı faz oluşumunu sağlayan feldspat içinde yüksek oranda çözünerek, porselen yapının sert olmasını, ısıya ve kimyasal tepkilere dayanıklı olmasını sağlar. Porselenler, cam ve kristal fazların bir karışımını oluşturmak için ısı işleme tabi tutulur. Üç eksenli porselen ifadesinin kullanılmasının temel nedeni, bu tip porselen yapıların kil, feldspat ve silika (kuvars) gibi üç ana bileşenden oluşmasıdır [3].

Elektrik-elektronik endüstrilerinde seramik malzemeler için elektrik yalıtkanları, kapasitörler ve yarı iletkenler olmak üzere üç temel uygulama alanı vardır. Ülkemizde üretilen teknik seramiklerin, yaklaşık %80'i porselen izolatör ve %15'i elektro-porselen ürünlerdir. Porselen izolatörler, elektro-porselen malzemeler ve ileri seramik malzemelerin üretimini içeren teknik seramik sektöründe, üretim yapan ülkemizde yedi firma vardır. Sektörün izolatör üretim kapasitesi 19.200 ton/yıl, elektro-porselen ve teknik seramik üretim kapasitesi ise 4.400 ton/yıl' dır. Türkiye'nin 2019 yılı teknik seramik ihracatı 1,0 milyon ABD doları, ithalatı ise 33,0 milyon ABD doları olarak gerçekleşmiştir. Bu alanlardaki ihtiyacın önemli bir kısmı ithal edilmektedir [3,4].

1.2 Bentonit kili, kuvars (silika), feldspat ve üleksit

1.2.1 Bentonit kili

Bu çalışmada kullanılan bentonit kili, montmorillonit (semektit) grubu kil minerallerindedir. Öncelikle kil nedir sorusuna cevap arayalım.

Genel olarak kil terimi; doğal, topraksı, ince taneli anlamına gelmekle birlikte yeterli miktarda su ile karıştırıldığında malzemenin plastikliğini geliştiren ve tane boyutu 2 µm' den küçük olan kimyasal bileşiminde alüminyum silikat ve magnezyum silikat olan materyal olarak ifade edilmektedir. Burada plastiklikle anlatılmak istenen, belirli basınç ve kuvvet altındaki nemli malzemenin deformasyona uğrayan şeklini değiştirmesi, baskı kalktıktan sonra tekrar eski şekline dönmesi kastedilmektedir. [5,6].

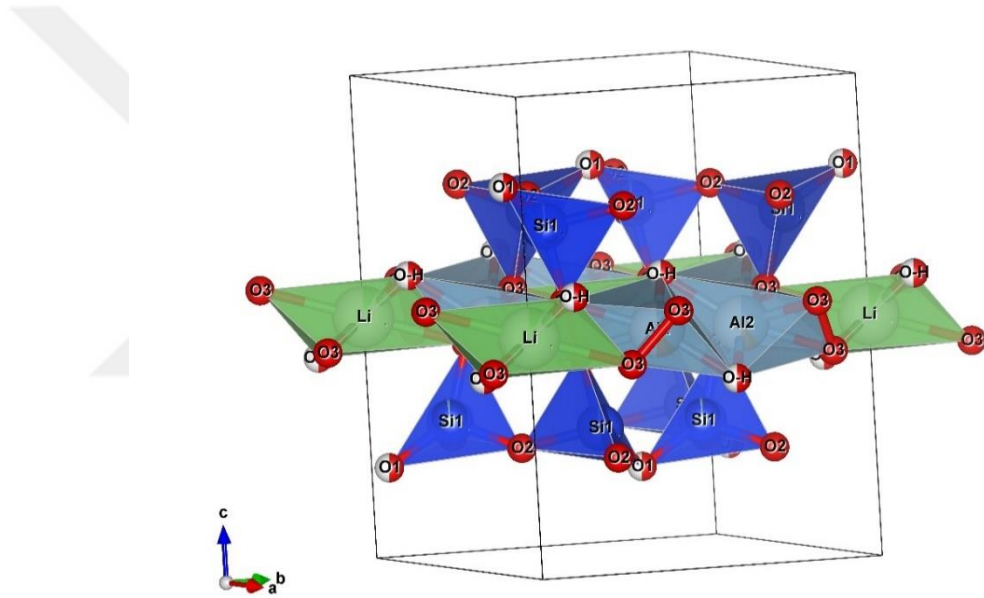
Kil' in bilimsel olarak araştırılması 1930'lu yılların ortalarında başlamıştır. Kil ve kil mineralleri, bol bulunmaları, masrafsız ve çevre dostu olmaları ile 21.yüzyılın materyali olarak tanınmaktadır [6].

Kil mineralleri, iki temel yapıtaşından oluşur. Bunlardan ilki, merkezinde alüminyum veya magnezyum gibi atomlardan biri, köşelerde ise merkezde olan atomda eşit uzaklıkta sekiz oksijen atomu ile çevrelendiği oktahedral (düzgün sekizyüzlü) yapıdır. Diğeri ise silisyum atomunun dört oksijen atomu ile çevrelendiği tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) yapıdır. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar oksijen atomları ile birbirlerine bağlanmaktadır. Paylaşılmayan oksijen atomları ise hidroksil formunda yapıların içerisinde bulunmaktadır. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların killerin büyük bölümünde gözlemlenmektedir. Örneğin kaolinit grubu killerde hem tetrahedral ve hemde oktahedral yapı birlikte görülmektedir. Fillosilikatlar ise iki tetrahedral tabakanın arasında bulunan bir oktahedral tabakadan oluşur. Killeri tanımlamak oldukça güç olmakla birlikte X-ışını kırınım analizlerinden yola çıkarak bir ölçüde sınıflandırmak mümkündür. Minerolojik özelliklerine göre killer, kaolin grubu, smektit (montmorillonit) grubu, mika grubu, klorit grubu, illit grubu ve attapulgit grubu kil mineralleri olarak gruplandırılırlar [1,7,9].

Bentonit kilinin içinde yer aldığı montmorillonit (semektit), temel olarak, iki silika tetrahedral tabakanın uçlarının merkezdeki alümina oktahedral tabakaya doğru yöneldiği üç tabakalı bir yapıya sahiptir. Bu yapı, montmorillonitin karakteristik yapı özelliğidir. Bu yapıda, tetrahedral ve oktahedral tabakalar içindeki benzer simetri ve boyutlar, tabakalar arası oksijen atomlarının paylaşımına izin verir. Her bir silika tetrahedronun ucu, oktahedronun hidroksil katmanlarından birisi ile ortak katman oluşturur. Bu oluşan ortak katmanda, her iki katmanın ortak atomları, hidroksil yerine oksijen atomlarını paylaşabilir. Bu şekilde üç tabakalı bir kil minerali olan montmorillonit için bir hücre oluşmuş olur. Tabakalar, *a* ve *b* eksenlerinde (yanal yönde) kendi kendilerini tekrarlarlar, *c* ekseninde ise bu birim hücre yapılarının istiflenmesi görülür. Bu tip, yapıya Hoffman yapısı adı verilir (Şekil 1.1) [8, 10,11].

Silika-alümin-silika birim düzeni, her bir oksijenin komşu tabakadaki oksijen ile bitişik olması, zayıf bağların kurulmasını ve bu nedenle düzgün bir tabaka ayırımının oluşumunu engellemektedir. Bu tabaka ayırımı (klevaj), montmorillonit minerallerinin en öne çıkan özelliklerindedir, bu özelliğinden dolayı, tabakalar, arasına su gibi polar moleküller ya da bazı organik moleküller girebilmekte ve *c* ekseninde genişlemeye de sebep olabilmektedir. Sonuç olarak, montmorillonit, (teorik formülü, “(OH)₄Si₈Al₄O_{20n}” dir) örgü yapısı içerisindeki değişikliklerden dolayı farklılık göstermektedir. Silisyum yerini fosfor ile değiştirip, tetrahedral tabakada yer alabilirken, alüminyum ise; magnezyum, demir, çinko, nikel, lityum vb. atomlarla yer değiştirerek, oktahedral tabakada yer alabilmektedir [8,11].

Bentonit adını ilk bulunduğu yer olan Ford-Benton (Wyoming, ABD) dan alır. Alüminyum ve magnezyumca zengin volkanik kül ve lavların ayrışmasından oluşan, montmorillonit grubu killere bentonit adı verilir. Bentonit oluşumunda montmorillonit (semektit) grubu kil mineralleri esastır. Smektit, Yunanca sabun anlamına gelen “smektos” ’tan türemiştir. Bu grup kil mineralleri, dioktahedral ve trioktahedral kil mineralleri olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar. Na- bentonit ve Ca- bentonit, beydelit ve Nontronit, dioktahedral semektit grubu içinde yer alırlar. Saponit ve hektoritde trioktahedral kil grubunda yer alır. Na- bentonitin kimyasal formülü, $(Al_{1,67}Na_{0,33}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$ ve Ca- bentonitin kimyasal formülü de $(Al_{1,67}Ca_{0,33}Mg_{0,33})Si_4O_{10}(OH)_2$ dir [10, 12].



Şekil 1.1 Montmorillonit yapısının polihedral (çok yüzlü) gösterimi [11]

Genellikle bentonitlerin sinterleşme sıcaklıkları 950-1100°C arasındadır. Bu sıcaklığın üzerinde ergime noktasına ulaşılırken, ısıtılan bentonitin kimyasal ve mineralojik yapısındaki değişimler görülür, bu değişim ile paralel olarak hemen hemen bütün fiziko-kimyasal özellikler değişir. 105 °C’de ısıtılan kil minerallerinin çoğu kurur, diğer bir ifade ile nem uzaklaşır. 120-145 °C arasında ise kil minerallerinin cinsine bağlı olsa da absorblanan gözenek suyu yapıdan uzaklaşır. Ayrıca kil minerali içerisinde $CaCO_3$ ve $MgCO_3$ gibi safsızlıklar varsa onlarda, 650- 850°C’de ayrışarak CO_2 gazı olarak yapıdan uzaklaşır. Yine kil mineralinin cinsine bağlı olarak 600 -750 °C

sıcaklık aralığında, yapıda bulunan OH^{+2} iyonlarının yapıdan uzaklaşmasıyla bir kütle kaybı ve hacimsel küçülme de meydana gelir. Bentonitin kimyasal bileşiminden çok fiziksel yapısı önemlidir. Bentonitin, kation değiştirme kapasitesi, viskozite, plastiklik indeksi, şişme kapasitesi, taneleri bağlama özelliği ve ağartma yeteneği gibi fiziksel özellikleri, kullanım alanlarını belirlemektedir. Fiziksel özellikleri, kimyasal bileşimden daha önemlidir. Bu nedenle bentonit; kation değiştirme kapasitesinden dolayı sentetik bentonit elde edilmesinde, ağartma yeteneğinden dolayı gıda sanayinde ağartma işlemlerinde, şişme kapasitesinden dolayı, yapı endüstrisinde, vizkozite özelliklerinden dolayı sondaj çamuru katkı maddesinde, taneleri bağlama özelliğinden dolayı, döküm kumu bağlayıcısı ve pelet yapımında, ilaç, kâğıt ve plastik sanayinde katkı maddesi olarak, hayvan yemi katkısı ve kedi altlığı gibi çok değişik alanlarda kullanılmaktadır. Dünyadaki en önemli bentonit yatakları, Wyoming (ABD), Ponza (Sardunya adası-İtalya), Milos (Yunanistan), Bavyera (Almanya) ve Almeria (İspanya)dır. Yurdumuzdaki bentonit yatakları ise Reşadiye (Tokat), Kalecik (Ankara), Kurşunlu, Eldivan, Ilgaz ve Çerkeş (Çankırı), Sungurlu (Çorum), Kepsut (Balıkesir), Enez (Edirne), Fatsa ve Ünye (Ordu), Giresun, Trabzon ve Konya'da bulunmaktadır [9,10,12].

1.2.2 Kuvars (silika) minerali

Kuvars (silika) minerali, silikat minerallerinin çatı yapılı grubunun bir üyesidir. Zincir yapılı silikatlar (örneğin asbest türü minerallerin yer aldığı amfiboller), halka yapılı silikatlar (örneğin beril minerali), tabakalı silikatlar (örneğin kil mineralleri ve mikalar), çatı yapılı silikatlar (örneğin zeolit mineralleri, feldspatlar ve kuvars) gibi yapılarına göre gruplandırılan silikat minerallerinin hemen hemen tümü, tetrahedral bir yapıdadır (merkezinde silisyumun olacak şekilde oksijenin de dört köşeye yerleştiği ortak temel atomik yapı). Silikat minerallerinin bu tetrahedral dizilimleri, kristal ya da amorf yapılarda birbirlerinden farklılık göstermektedir [13, 14].

Kuvars mineralinin formülü SiO_2 olup, saf halde %46,5 Si ve %53,3 O_2 içerir ve yer kabuğunda bol miktarda bulunur. Kuvars minerali, genel olarak renksizdir, ancak pembe kuvars, amatist ve sitrin kuvarlarında olduğu gibi çok farklı renklerde de görülebilmektedir. Renkli oluşumlar CO_2 , NaCl, H_2O ve rutil gibi kapaımlardan kaynaklanır [14, 15].

Kuvars minerali asitlere ve kimyasallara dayanıklıdır. Kuvars mineralini çözen tek asit hidroflorik asittir. Kuvars minerali, sıcaklık değişimleriyle kristal formdan amorf veya camı formlara geçiş yapabilmektedir. Bu geçişler aynı zamanda terslenebilir. Yaklaşık 573°C

sıcaklığında tridimit ve 250 °C sıcaklığında kristobalit formları oluşmaktadır. Bu geçişler, Si-O bağları kopmadan gerçekleşir. Yapısal etkiler tetrahedral yapının dönmesiyle oluşmaktadır. Si-O bağları, uzun süre 1470 °C gibi yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı takdirde kırılabilir. Bu noktadan sonra süreç terslenemez. Kuvars mineralinin ergime sıcaklığı 1785 °C dir [13, 15].

Düzgün ve saf kuvars kristali, takı olarak kullanıldığı gibi yaygın olarak optik ve elektronik sanayinde frekans kontrol osilatörlerinde ve frekans filtrelerinde de kullanılır. Kuvars minerali hem kimyasallara hem de ısıya dayanıklı olduğu için dökümhane kumu olarak kullanılır. Ateşe dayanıklı tuğlalar genellikle kuvars mineralinden yapılır. Ayrıca, bazı kuvars çeşitleri de (süt kuvars ve camı kuvars gibi) öğütme ve cevher hazırlama işlemlerinden geçirilerek, özellikle cam, detarjan, boya, seramik, metalürji, kauçuk sanayilerinde aşındırıcı ve dolgu maddesi olarak kullanılır [13, 14, 15].

Kuvars minerali en çok magmatik kayalarda bulunur. Sedimentasyon yoluyla veya metamorfizmayla da kuvars minerali oluşabilir. Ancak fay ve çatlaklarda damarlar halinde oluşmuş kuvars kristalleri veya amorf oluşumlar ekonomik değere sahiptir [13].

1.2.3 Sodyum feldspat (Albit)

Sodyum feldspat, alümino silikatlar grubunun bir üyesi olan feldspatlar içinde yer alır. Feldspatlar kayaç minerallerin en çok bulunanı olup yer kabuğunun %60- 65'ini oluştururlar. Feldspatların, genel formülü, $XAl_{(1-2)}Si_{(3-2)}O_8$ şeklindedir (X : Na, K veya Ca). İçeriğinde %10' dan fazla K_2O değeri varsa, K-feldispat, %7' den fazla Na_2O varsa Na-feldispat olarak isimlendirilirler. Feldispatlar; silikatlar grubuna dahil olup, susuz alümina-silikatlar olarak da tanımlanırlar. Feldspat içerisinde, potasyum, sodyum veya kalsiyum ya da ikisi birlikte kısmen veya tamamen yer değiştirebilirler. Sodyum ve kalsiyum yaklaşık olarak aynı atomik yarıçapa sahip olduklarından, daha büyük yarıçapı olan potasyuma göre daha kolay yer değiştirme kabiliyetlerine sahiptir. [13, 16, 17].

Feldspatlar, yaygın olarak cam, seramik, boya, plastik sanayilerinde ve kaynak elektrotları üretiminde kullanılmaktadır.

Feldispat grubu minerallerine albit ($NaAlSi_3O_8$), oligoklas ($(Na,Ca)AlSi_3O_8$) andezin ($(Na,Ca)AlSi_3O_8$), labrador ($(Na,Ca)AlSi_3O_8$), bitovnit ($(Na,Ca)AlSi_3O_8$), anortit ($CaAl_2Si_2O_8$),

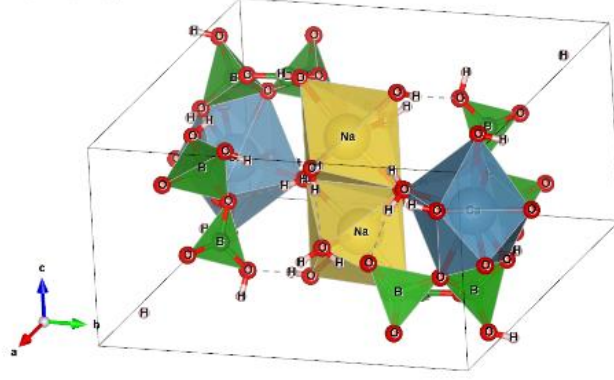
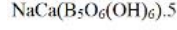
mikroklin (KAlSi_3O_8), sanidin (KAlSi_3O_8) ve ortoklas (KAlSi_3O_8) mineralleri örnek olarak verilebilir [16, 18].

Sodyum Feldspat; yaygın olarak alkali özelliğinden dolayı ergitici (flaks, eritici özellik) olarak seramik ve cam sanayinde kullanılmaktadır. Karışımın ergime sıcaklığını azaltarak ısı tasarrufu sağlaması ve alümina kaynağı olarak ucuz olması sodyum fekspatın tercih edilmesinin en önemli nedenlerindedir. Belirli bir sıcaklıktan sonra silika ile bağ oluşturarak, silikanın yapısında değişikliğe neden olur [16, 17, 18].

1.2.4 Üleksit

Üleksit, bor mineral grubu içerisinde yer alan bir mineraldir. Bor elementinin kimyası gereği bitmeyen çeşitlilikte basit fakat fazlasıyla karmaşık moleküler yapılar ve çeşitli oksijen bileşikleri oluşturmaktadır. Boratlar, B_2O_3 içeren veya yapısında bulunduran bileşikler olarak tanımlanır. Çok sayıda mineral borik asit içermekte olup bunların arasında üç önemli mineral; boraks ($\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), üleksit $\text{NaCa}(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve kolemanit ($\text{Ca}(\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$) dir. Bor bileşikleri büyük çeşitlilikte kristal yapılar sahtirler. Bu mineraller doğada 3 farklı formda bulunmaktadır; genellikle silikat ve demir oksitlerden oluşan skarm, denizsel sedimanlarla ilişkili magnezyum oksitler ve karasal sedimanlar ile volkanik aktivite kaynaklı sulu sodyum ve kalsiyum boratlardır [19].

Üleksit yapısı üç ana grup altında sıralandığında kendi içlerinde çapraz hidrojen bağları oluşturan; pentaborat polyanyon, Ca-düzenli polyhedra ve Na-düzenli oktahedral zincirlerden oluşmaktadır. Buradaki iki zincir Na-düzenden farklı olarak, Ca-düzen polyhedra zincir oluşturmak için köşelerini kullanmaktayken, pentaborat polyanyonlar ise benzer iki zincirin arasına sıkışarak birbirine bağlanmaktadır. Her iki tür zincir de c eksenine paralel ilerleyip, üleksitin önemli bir özelliği olan doğal optik lif eksenini oluştururlar [20].



Şekil 1.2 Üleksit polihedral gösterimi [20]

1.3 Dielektrikler

Dielektrikler günlük hayatta önemli bir rol almaktadırlar. Özellikle her elektronik devre, devreyi tamamlayabilmek için dielektrik bir ortama ihtiyaç duymaktadır. Yüksek frekanslarda çalışan elektronik devrelerdeki malzemelerin çalışma yetileri, o malzemenin dielektrik özelliklerine dayanmaktadır. Yüksek frekansta çalışacak cihazlar tasarlamak için; dielektrik sabiti, permitivitenin reel ve kompleks bileşenleri ve kayıp tanjantı özelliklerini anlamak önem arz etmektedir [21].

1.3.1 Dielektrikler ve yalıtkanlar

Maxwell' in iki alan denklemi (Ampere' in ve Faraday' ın yasaları), elektrik alanının zamana bağlı değişiminin manyetik alanın zamana bağlı değişimi tarafından eşlik edildiğini niceliksel olarak tanımlamaktadır. Bu iki alan, maddenin içerisinde enerjinin depolanmasına ve enerjinin dağılımına sebep olabilmektedir. Dielektriğin elektromanyetik enerjinin taşıyıcısı olarak tanımlanması için bu iki parametre önem arz etmektedirler [22].

Dielektrik malzeme ya da dielektrik, bir elektrik alan uygulandığında polarize olan yalıtkan materyal olarak tanımlanmakta olup, bu gerçekleşen kavram ise elektriksel polarizasyon olarak ifade edilmektedir [21].

Ayrıca dielektrik, elektrik alan oluşturabilmek için gerekli olan enerjinin tamamının ya da bir kısmının elektrik enerjisi formunda geri kazanılması için gerekli olan karakteristik özelliklere sahip ortam olarak da tanımlanmaktadır. Vakum, tek mükemmel dielektriktir ve iletkenliği sıfırdır [13].

Yalıtkanlar, kusurlu dielektrikler olup, bir elektrik alan uygulandığında; yüklerin yer değişimi, soğurma ve elektrik akımının geçişi söz konusu olmaktadır. Diğer bir deyişle, yalıtkan ifadesi, elektrik enerjisinin geçişine etki eden ölçülebilir kayıplara sahip materyaller için kullanılmaktadır. Aralarında ayırıcı bir nitelik olmamakla birlikte, dielektrik terimi başlıca fizikçiler tarafından ifade edilirken, yalıtkanlar tanımı daha çok mühendislik alanlarında kullanılmaktadır [13].

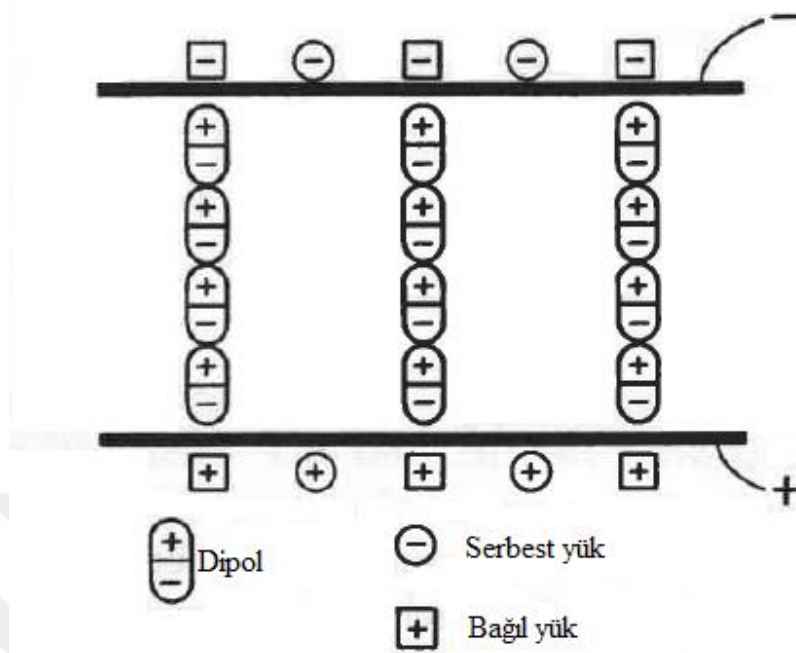
Bir dielektrik materyal analiz edildiğinde şu iki temel karakteristik özellikleri gelmektedir; permitivite (ϵ) ve iletkenlik (σ). Bu nicelikler sıcaklığın, zamanın ve AC açısal frekansın (ω) fonksiyonları şeklinde belirlemektedirler. Permitivite ve iletkenlik, analiz edilen materyalin sırasıyla, elektrik enerjisini depolayabilme ve elektrik yüklerinin taşınabilmesi yetkinliklerini belirleyen başlıca iki parametreleridir. Bir materyal dielektrik olarak tanımlanıyorsa, bu materyalin kapasitif akımı (faz dışı), resistif akımını (eş fazlı) geçtiği ifade edilmektedir. İdeal bir dielektrik hiçbir serbest yüke sahip olmaz ve elektrik enerjisini depolayabilme özelliğine sahiptir [23].

Dielektrik analizi, materyalin iletkenlik ve permitivite özelliklerini birleştirip kompleks permitivitenin parametresi şeklinde ele almaktadır. Kompleks permitivite iki parametreden oluşup, reel permitivite ve permitivitenin sanal (imajiner) bileşeni olarak sırasıyla dielektrik sabiti (ϵ') ve kayıp faktörü (ϵ'') olarak tanımlanırlar. ϵ' dipollerin dizilimini temsil eden enerji depolama bileşeni, ϵ'' ise iyonik iletim bileşeni olarak tanımlanmaktadır. Bu sebeple dielektrik malzemenin elektriksel davranışı bir paralel (RC) devresi gibi gözlenmektedir [22, 23].

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.1)$$

1.3.2 Polarizasyon

Bir kondansatör içerisinde bulunan dielektrik malzeme, elektrot yüzeylerinde biriken yükleri nötrleyerek depolama kapasitesini artırmaktadır. Aksi durumda dışarıda oluşan alana katkı sağlaması gerekmektedir. Dielektrik polarizasyon olarak tanımlanan bu hadiseyi ilk tanımlayan Faraday olmuştur. Bu durum, uygulanan alan altında ve karşıt yüklerin serbest uçları ile metal yüzeylere bağlandığı dipol zincirlerinin hareketi olarak özetlenmektedir [22].



Şekil 1.3 Dielektrik polarizasyonun şematik gösterimi [22]

Bir kondansatöre uygulanan voltaj;

$$V = \frac{Q}{\kappa'} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (1.2)$$

şeklinde tanımlanırken, Q toplam yük, $\kappa' = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$ bağlı dielektrik sabiti, (Q/κ') serbest yükü ifade ederken, dielektriğin polarizasyonu tarafından nötrlenen bağlı yük; $Q(1 - \frac{1}{\kappa'})$ olarak tanımlanmaktadır [22].

Bu kavramı daha açmak gerekirse, bir kapasitör içerisindeki toplam yük, metal elektrotların yüzey alanına (A) yayılmış olup, s yoğunluğa sahip dağılan yükler;

$$Q = \int_A s \, dA \quad (1.3)$$

eşitliği ile verilmektedir. Toplam yük yoğunluğu, (D) elektrik akı yoğunluğu veya diğer adıyla elektrik deplasman vektörü ile verilip, yüzey yük yoğunluğu deplasmanın normal bileşenine denk olacaktır;

$$s \, da \equiv D \cos\alpha \, dA \equiv D \cdot N \, dA = D_N \, dA \quad (1.4)$$

α , D 'nin yüzey ile yaptığı açı olup da difransiyel kesit alanı ifade etmektedir. D ve n vektörlerinin skalar çarpımının pozitif değeri pozitif yükü ifade etmektedir. Serbest yük yoğunluğu (s/κ'), elektrik alan (E) ve ϵ_0 boşluğun permitivitesi cinsinden verilmek üzere;

$$\frac{s}{\kappa'} da \equiv \epsilon_0 E \cdot N dA = \epsilon_0 E_N dA \quad (1.5)$$

oluyorsa buna benzer olarak bağlı yük yoğunluğu, polarizasyon (P) ile;

$$s \left(1 - \frac{1}{\kappa'}\right) da \equiv P \cdot N dA = P_N dA \quad (1.6)$$

ifade edilir. (1.4) ve (1.5) ifadelerinden elektrik akı yoğunluğu ve elektrik alan ilişkisi;

$$D = \epsilon' E \quad (1.7)$$

ile gösterilmek üzere (1.4) ve (1.6) ifadelerinden;

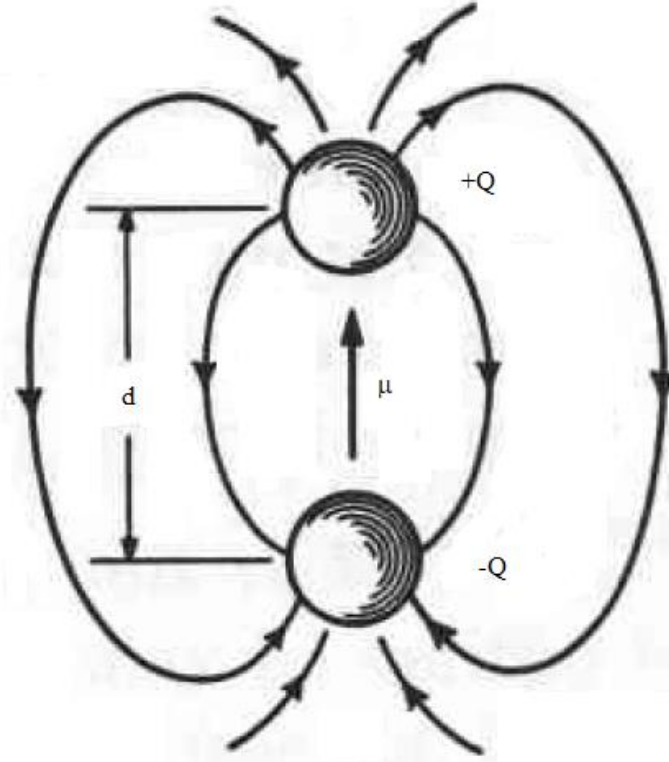
$$P = D - \epsilon_0 E = (\epsilon' - \epsilon_0) E \quad (1.8)$$

ilişkisi elde edilebilmektedir [22,23].

d mesafesi ile ayrılmış farklı kutuplu iki elektrik yükü arasında bir dipol moment oluşmakta ve;

$$\mu = Qd \quad (1.9)$$

eşitliği elektrikselsel dipol momenti temsil etmekte ve negatif kutuptan pozitif kutba doğru yönlü bu vektörel niceliğin büyüklüğü $|\mu|$ ifadesi ile verilmektedir. Elektrot yüzeyinde dielektrik tarafından kutuplanan yüzey yüklerinin yoğunluğu, P vektörünün büyüklüğüne karşılık gelmekte olup, yönü uygulanan alanın yönünü işaret etmektedir. Dielektrik materyalin hacim başına elektrik dipol momenti, polarizasyonu vermektedir [22, 23].



Şekil 1.4 Elektrik dipol momentin şematik gösterimi [22]

1.3.3 Elektriksel polarizasyon çeşitleri

İncelenen materyale uygulanan elektrik alanın frekansına bağlı olarak, polarizasyon çeşitlilik göstermektedir. Polarizasyon, THz frekans bölgesinde elektronik ve atomik ölçekte elektron bulutlarının çok küçük mesafelerdeki yer değiştirmesi, $kHz-MHz$ frekans aralığında daimî polar moleküllerin rotasyonel momentiyile oluşan yönelimsel veya dipolar deplasmanı ve $Hz-kHz$ aralığında iyonların birbirlerine istinaden yer değiştirmeleri şeklinde gerçekleşmektedir [23].

1.3.3.1 Elektronik ve atomik polarizasyon

Elektronik polarizasyon, elektronların atom çekirdeğine istinaden yer değiştirmesiyle gerçekleşir ve $\sim 10^{15} Hz$ gibi yüksek frekanslarda relaksasyon durumuna geçer. Atomik polarizasyon komşu pozitif ve negatif iyonların uygulanan elektrik alan altında gerinimleri ile oluşur. Yapısında

su moleküllerinden yoksun birçok katı için, elektronik ve atomik polarizasyonların her ne kadar gerçek rezonansı yüksek frekanslarda gerçekleşse de bu tip yapılar için mikro dalga frekans bandında da baskın bir şekilde rezonansın oluştuğu görülmektedirler. Rezonans frekans aralığında oluşacak osilasyonların genliği, rezonans frekansının dışındaki tüm frekanslardakinden çok daha yüksektir. Burada gerçekleşecek olan osilasyonlar, (ϵ^*) kompleks permitiviteye olan etkisi ve (ϵ^*)'nin maksimum absorpsiyon piki ile tanımlanıp, bu frekans aralığının üzerinde oluşan katkılar yok denecek kadar azdır ve kayıp olarak görülmektedirler [21].

1.3.3.2 İyonik polarizasyon

İyonik polarizasyon iyonik malzemelerde oluşur. Uygulanan elektrik alan anyonları ve katyonları farklı yönler öter. Negatif ve pozitif iyonların birbirlerine karşı yer değiştirmesi ile gerçekleşir. 10^9 ile 10^{11} Hz frekans aralığında gerçekleşip, 10^{12} ile 10^{13} Hz frekans aralığında relaksasyon durumana geçerler. Bir molekül veya kristal yapı içerisindeki farklı atomlar pozitif ve negatif yükleri oluştururlar. Bu yüklerin merkezleri değiştirilebilir. Merkezlerin yer değişimi, dağılım simetrisini etkilemektedir. Merkezler uyum sağlayamadığında polarizasyon moleküller arasında gerçekleşmeye başlar. Bu hadise iyonik polarizasyon olarak tanımlanır [21].

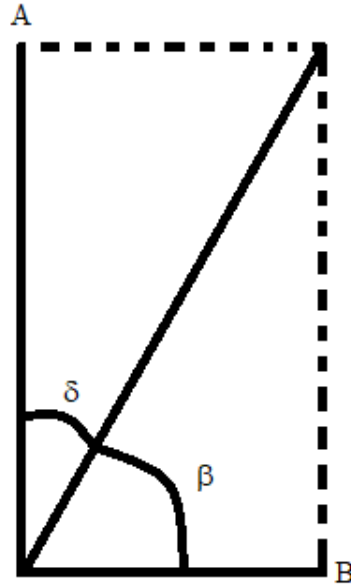
1.3.3.3 Yüzeyler arası (yerel yük) polarizasyon

Elektronik, atomik ve dipolar polarizasyonlar, yükler yerel olarak atoma veya moleküle bağlı olduğunda gerçekleşmektedir. Yük taşıyıcıları, düşük frekanslarda bir elektrik alan uygulandığında materyal içerisinde göç edebilmektedirler. Belli mesafeleri kat etmeye çalışan yüklerin hareketi, materyalin yüzeyleri arasında kısıtlanıp engellenmektedir. Hareketi kısıtlanan yükler elektrot yüzeyinde hareket edemez hale gelip değarjını gerçekleştiremediğinde yük birikimine ve dolayısıyla yüksek kapasitans etkisine yol açar. Yüzeyler arası gerçekleşen bu durum yerel yük polarizasyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu tip polarizasyon çoğunlukla heterojen malzemelerde 10^{-2} Hz frekans civarında meydana gelir [21].

1.3.3.4 Dipolar (yönelme) polarizasyon

Su gibi bazı moleküller asimetrik yapılarından dolayı dipol momente sahiptirler. Dipolar polarizasyon sadece kendiliğinden kalıcı momente sahip olan malzemelerde görülür ve bu kalıcı dipol momentler, elektrik alan etkisiyle moleküllerin ısı hareketlerinin düzenlenmesi ile ortaya çıkar [21].

1.3.4 Paralel plakalı kondansatör



Şekil 1.5 Dielektrik kayıplı kondansatör, $A = I_c = j\omega CV$ ve $B = I_l = GV$, güç faktörü açısı $\beta < 90^\circ$ ve δ kayıp açısı [22]

C_0 vakumun kapasitansı olup, plakalar arası bir ortamla doldurulduğunda kapasitans;

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 \kappa', C_0 = \frac{A}{L} \epsilon_0 \quad (1.10)$$

şeklinde ifade edilmektedir.

$$\omega = 2\pi f \quad (1.11)$$

açısız frekanslı,

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (1.12)$$

sinüzoidal voltaj kaynağına bağlı bir kondansatörün dielektriği vakum ise toplam yük;

$$Q = C_0 V \quad (1.13)$$

ve besleme akımı,

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = j\omega C_0 V = I_0 e^{j(\omega t + \frac{\pi}{2})} \quad (1.14)$$

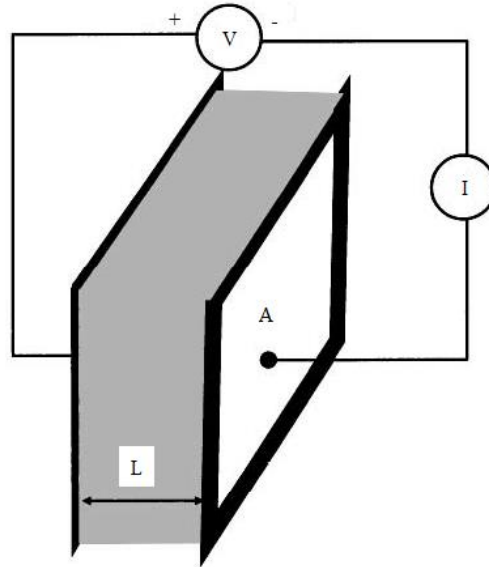
90° faz açısı ile voltaja öncülük etmektedir. Plakalar arasında dielektrik materyal bulunan kondansatör için besleme akımına ek olarak kayıp (sızıntı) akımı da oluşmakta olup;

$$I_l = GV \quad (1.15)$$

voltaj ile eş fazlı, (G) dielektriğin kondüktansını ifadesi ile verilmektedir. O halde kondansatörden geçen toplam akım;

$$I_T = I_c + I_l = (j\omega C + G)V \quad (1.16)$$

olacak şekildedir [22].



Şekil 1.6 Paralel plakalı kondansatör [23]

1.3.5 Kayıp tanjantı, iletkenlik ve empedans

Paralel (RC) devresi davranışı gösteren bir dielektrik malzemenin parametrelerini frekansa bağlı değişimi kayıp akımı ile besleme akımının oranı ile ifade edilebilmekte ve bu oran dağılım faktörüne veya kayıp tanjantına eşit olmaktadır;

$$\tan\delta = \frac{I_l}{I_c} = \frac{1}{\omega RC} \quad (1.17).$$

Toplam akımı kompleks permitivite ifadesi ile tanıştıracak olursak;

$$I_T = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} V = j\omega C_0 \kappa^* V \quad (1.18)$$

burada kompleks bağıl permitivite;

$$\kappa^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \kappa' - j\kappa'' \quad (1.19)$$

şeklinde gösterilmektedir. Öyleyse kayıp tanjantı;

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\kappa''}{\kappa'} \quad (1.20)$$

şeklinde ifade edilebilmektedir [22].

Vakumun sığası C_0 olan bir kondansatörden geçen akım yoğunluğu;

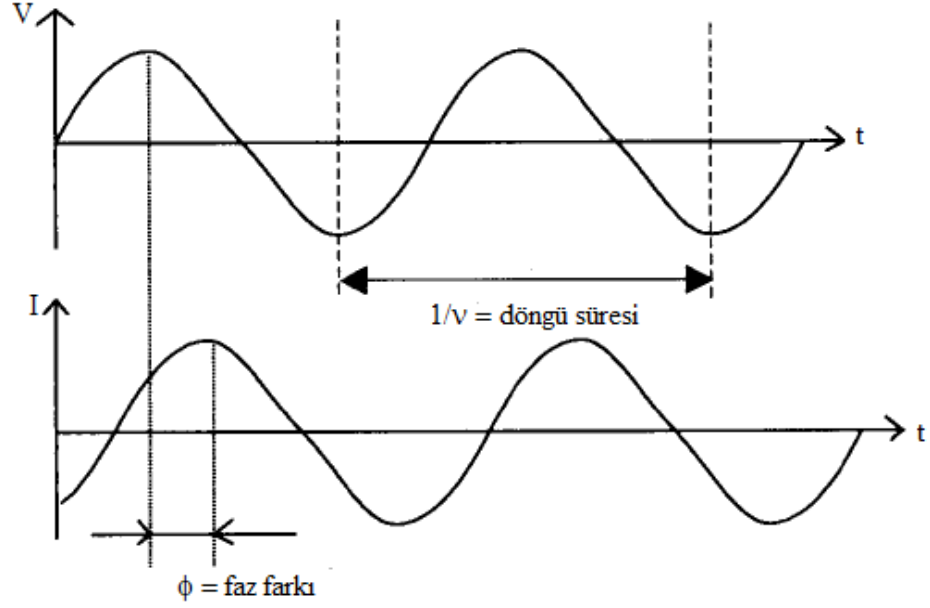
$$J = (j\omega\varepsilon' + \omega\varepsilon'')E = \varepsilon^* \frac{dE}{dt} \quad (1.21)$$

şeklinde olacaktır ve bu ifadeden dielektrik iletkenlik;

$$\sigma = \omega\varepsilon'' \quad (1.22)$$

açısal frekans ve dielektrik kaybın ürünü olarak verilmektedir [22].

Elektriksel empedans konsepti ilk olarak 1880'li yıllarda Oliver Heaviside tarafından öne sürülmüş olup genel kavramında giriş voltajı ile çıkış akımı arasındaki faz farkını ele almaktadır. Empedans, voltaj ve akım arasında bir oran olup; reel empedans bileşeni, elektrik akımının geçişine direnç göstermekte ve empedansın sanal bileşeni, elektrik enerjisinin depolanmasını yöneterek bir devre gibi davranış göstermektedir [23,24].



Şekil 1.7 Empedans deneyi; tek bir frekansta sinüzoidal giriş voltajı ve buna karşılık gelen çıkış akımı [23]

Elektriksel empedans ölçümleri deneysel durumlarda küçük genlikli açıl frekansa sahip AC voltaj sinyali (V_A) uygulanarak yapılmaktadır. Uygulanan voltaj zamanın bir fonksiyonu olacak şekilde;

$$V(t) = V_A \sin(2\pi vt) = V_A \sin(\omega t) \quad (1.23)$$

ile ifade edilmektedir. Lineer veya gerçeküstü bir sistemde, sistemin karakteristiğine bağlı olarak giriş voltajı ile çıkış akımı arasında ($\pm\phi$) faz farkı oluşmaktadır. Bu fark çıkış akımındaki kapasitif ve resistif bileşenlerin oranı ile tayin edilmektedir. Faz farkı ϕ olan ve zamanın fonksiyonu olacak şekilde AC voltaja karşılık gelen akım;

$$I(t) = I_A \sin(\omega t + \phi) \quad (1.24)$$

şeklinde gösterilmektedir. Resistif bileşeni R olan bir materyalin kompleks empedansı Ohm yasasından ($R = \frac{V}{I}$, $J = \sigma E$) yola çıkarak;

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \phi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (1.25)$$

$Z_A = |Z|$ mutlak empedansı tanımlarken, büyüklük cinsinden ifade edilmektedir [23].

Euler' in denklemini kullanarak ($e^{j\phi} = \cos\phi + j\sin\phi$) zamanın fonksiyonu olan voltaj ve karşılık gelen akım;

$$V(t) = V_A e^{j\omega t}, I(t) = I_A e^{j\omega t - j\phi} \quad (1.26)$$

şeklinde yazılırsa kompleks empedans;

$$Z^* = \frac{V}{I} = Z_A e^{j\phi} = Z_A (\cos\phi + j\sin\phi) = Z_{Reel} + jZ_{Sanal} \quad (1.27)$$

ile gösterilebilmektedir. Öyle ise;

$$\tan\phi = \frac{Z_{Sanal}}{Z_{Reel}}, \phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{Sanal}}{Z_{Reel}}\right) \quad (1.28)$$

şeklinde ifade gösterilebilmektedir. ($Z_{Reel} = Z'$) ve ($Z_{sanal} = Z''$) ile verildiğinde;

$$Z^* = Z' + jZ'' \text{ ve } |Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (1.29)$$

sırasıyla empedansın kompleks ve mutlak değerleri daha sade bir şekilde ifade edilmektedir [23, 24].

1.4 Amaç

Bu tez çalışmasında doğal mineraller kullanılarak hazırlanan üç eksenli elektriksel porselenlerde üleksit katkısının kristalleşmeye ve faz değişimlerine etkisi araştırılmış olup, %5 katkılı örneklerin sinterleme sıcaklıklarının artışı ile elektriksel özelliklerin değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. NUMUNE HAZIRLAMA VE ÖLÇÜM İÇİN KULLANILAN SİSTEMLER

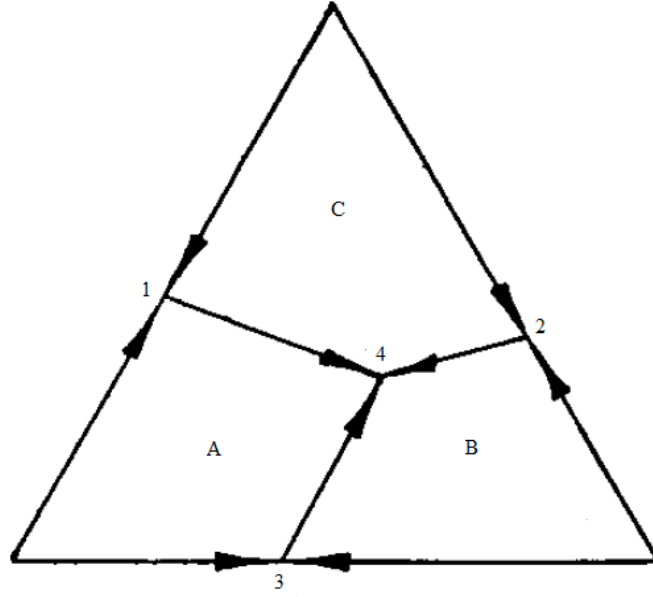
2.1 Numunelerin hazırlanması

2.1.1 Porselen ve seramikler

Seramikler birbirine kimyasal olarak (iyonik ve kovalent bağlarla) bağlı olan kompleks bileşikler ve metal ve metal dışı elementlerin ikisini de içeren malzemelerdir. Sahip oldukları özelliklerden dolayı (sertlik, kırılabilirlik, düşük elektriksel ve ısı iletkenlik vb.) birçok endüstriyel kullanım alanına sahiptirler. Porselen ise genellikle silik, kil ve feldspat içeren üç eksenli seramik malzeme olarak tanımlanır. Çeşitli elektriksel özelliklere sahip seramik malzemelerin oluşmaları için kil gibi yoğunlaştırıcı plastik özellikleri geliştiren plastik killer adını verdiğimiz, doğal malzemelere hemen hemen ihtiyaç yoktur. Ancak, sinterleme öncesi yaş seramik kütlenin şekillendirilmesi için organik plastik yapıcılara gerek duyulmaktadır. Bu durumda yoğunlaşma (densifikasyon) süreci, silisli porselenlerde olduğu gibi yüksek miktarlarda eriyebilir fazlara bağlı olmayacaktır. Bunun yerine yoğunlaştırmanın gerçekleşmesi, sıvı faz sinterlenmesi, katı hal difüzyon sinterlenmesi veya bunların kombinasyonları gibi mekanizmaları tetikleyecek az miktarda sıvı faza/fazlara ihtiyaç olacaktır [25].

Elektriksel porselenlerin yoğunlaştırılması, ana bileşeni olan feldspatik mineraller gibi eritken maddelerden geliştirilen camsı fazların formasyonlarına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu süreç genel olarak sinterleme (fırınlama diğer adıyla ateşleme) süreciyle gerçekleşir. Sinterleme sıcaklığında oluşturulan camsı faz katı fazın yüzeyini ıslatır. Vitral faz boyunca daima sıkışmış gazların oluşturduğu poroziteler mevcuttur. Yüzey gerilim kuvvetleri parçacık kütlelerini bir araya getirip porozitenin büyük bir bölümünü camsı faz ile doldurur. Yalıtımın önemli olduğu elektriksel porselenler gibi malzemeler için bu oluşan camsı fazlar bir hayli önem arz etmekte olup, bu fazlar oluşabilecek dielektrik kayıplarını doğrudan etkilemektedir [25].

2.1.2 Üç eksenli sistemler

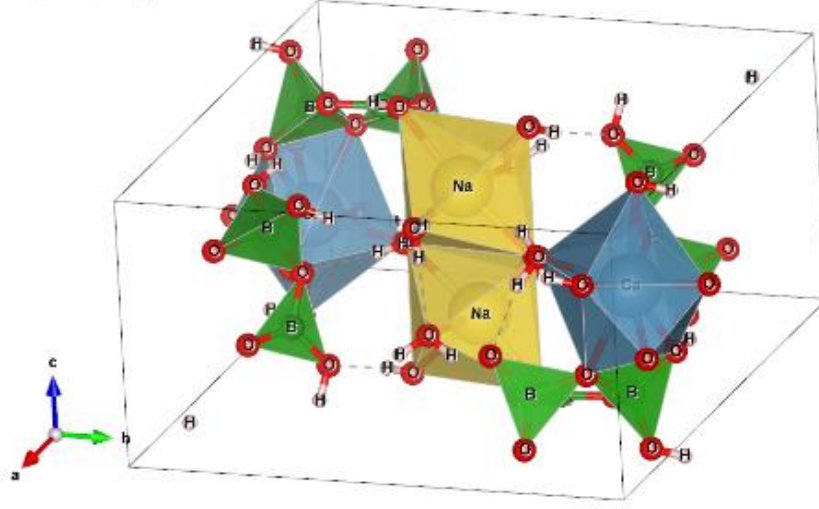
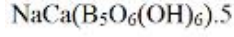


Şekil 2.1. Üç eksenli sistemler için eşitlik diyagram gösterimi [13]

Üç eksenli porselenler düşük elektrik kayıpları ve yüksek dirençlerinden dolayı uzun yıllardır güç iletimi ve dağıtım hatları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Tercih edilmelerinin muhtelif sayıda sebebi olmasıyla birlikte öne çıkan özelliği sıcaklık, nem ve korozyona uğratabilecek ortamların etkisi altında mekaniksel dayanımlarını uzun süre koruyabilmeleridir [26].

Elektriksel porselenler genel olarak kuvars, feldspat ve bir kil minerali kullanılarak oluşturulurlar. Bu minerallere sahip kompozisyonlar ısı işlem gördüklerinde camsı bir yapıya dönüşmektedirler. Oluşacak yapı, elektriksel özellikleri doğrudan etkileyeceği için TiO_2 ve Fe_2O_3 gibi metal oksit konsantrasyonlarının az olduğu uygun malzemelerin seçimi bir hayli önem arz etmektedir [26].

Bu çalışmada üç eksenli oluşturacak yapılar, kil minerali montmorillonit grubundan Sodyum Bentonit (Mario Pilato Blat SA, İspanya), silikat guruplarından Kuvars (Kaltun madencilik) ve Sodyum Feldspat (Kaltun madencilik, ürünün adı: Ceratun) ve eritken madde olarak Borat minerallerinden Üleksit (Mario Pilato Blat SA, İspanya) seçilmiştir.



Şekil 2.2. Katkılanan eritken madde üleksit polihedral gösterimi [20]

2.1.3 Öğütme

Öğütme işlemi parçacık boyutlarını küçültmek için yapılmakta olup ateşleme sürecinde oluşabilecek bileşik formasyonlarını ve komşu parçacıkların birbirleri ile etkileşim ve difüzyon sürelerini doğrudan etkilemektedir [25].

Bu çalışmada (Tablo 2.1) her örneğin hazırlanması için kullanılacak minerallerin miktarları, Sartorius marka CP225D model terazi kullanarak tartıldı. Hazırlanan örnekler, RETSEM marka MM400 model değirmen kullanılarak 8 saat boyunca 20 Hz frekansta etanol ile karıştırılarak öğütüldü. Öğütme, değirmenin haznesine konulan 2 adet zirkonyum bilye ile yapıldı. Öğütme işlemi tamamlandıktan sonra, çamur halinde bulunan örneklerin (etanol karışımının) kurutulma işlemi için ısıtma işlemi yapıldı. Örnekler, NÜVE marka FN400 model etüv içerisinde 22° C dan 110° C ye kadar ısıtıldı. Numuneler, bu sıcaklıkta, 2 saat boyunca ısıtma işlemine maruz bırakılarak kurumaları sağlandı ve sonra da oda sıcaklığına kadar soğumaları için etüvde bırakıldılar. Oda sıcaklığındaki örnekler, agat havanda öğütülerek toz haline getirildi.

Tablo 2.1 Hazırlanan örneklerin mineral ölççekleri (g)

Örnek No	Na-Bentonit	Kuvars	Na-Felspat	Üleksit
P0	2,5	1,25	1,25	0
P1	2,5	1,25	1,2	0,05
P2	2,5	1,25	1,15	0,1
P3	2,5	1,25	1,1	0,15
P4	2,5	1,25	1,05	0,2
P5	2,5	1,25	1	0,25

2.1.4 Kalsinasyon

Kalsinasyon bileşenlerin iyonları ile iç difüzyon etkileşimlerini sağlamakta ve sinterleme sürecinde homojen bir yapı elde edebilmek için buradaki difüzyon süresinin kısılmasına yardımcı olmaktadır. Bu sebeple kalsinasyon öğütme ve karıştırma sürecinin bir parçası olarak da görülmektedir. Kalsinasyon koşulları sinterleme esnasında oluşabilecek olan hacimsel küçülmelerin kontrolünde önemli bir rol üstlenmektedir. Tam olarak istenen son ürün bu sürecin hedefi olmamakla birlikte kalsinasyon süreci sonrasında elde kalan yeni ürün sinterleme sonrası edinilmek istenen kararlı ürüne yardımcı olmaktadır [25].

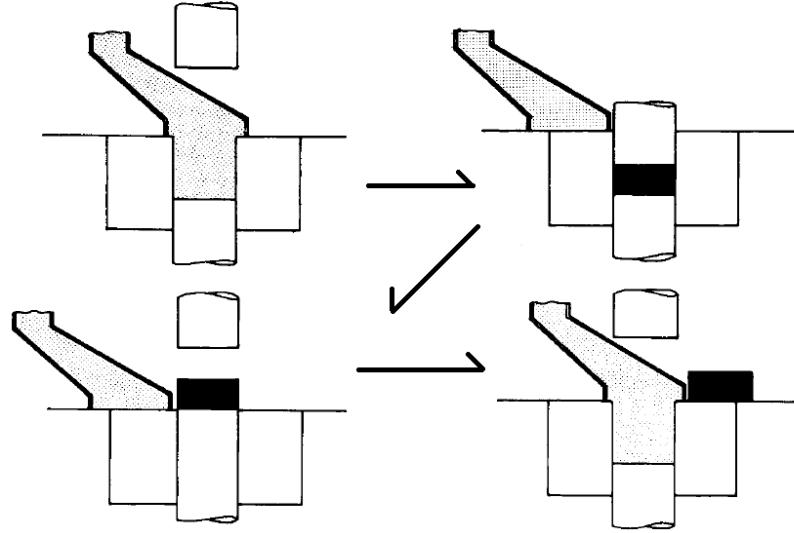
Bu çalışmada hazırlanan P₀₋₅ numaralı numuneler porselen kurozelerin içerisine yerleştirilip 20° C den 800° C a kadar dakikada 10° C artacak şekilde 2 saat boyunca Nabertherm marka Controller B 170 model fırın içerisinde kalsinasyona tabii tutuldular. Daha sonra fırın kapatılarak, numuneler, fırın içerisinde oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakıldılar.

2.1.5 Presleme

Kuru presleme, kalıp içerisinde hareket edebilen, aralarına toz örnek konulan, alt ve üste bulunan iki silindirden üst silindire pres mekanizmasının basınç uygulamasıyla yapılır [25].

Kalsinasyonu tamamlanan kümelenmiş kütleler agat havanda öğütülerek toz numune formuna getirildi. Her preslenecek örnek için 0,25 g tartıldı ve örnekler, 490 MPa (5000 kg/cm²) basınç

altında 3 dakika boyunca Space marka Atlas model manuel pres ile silindir tabletler formuna getirildiler.



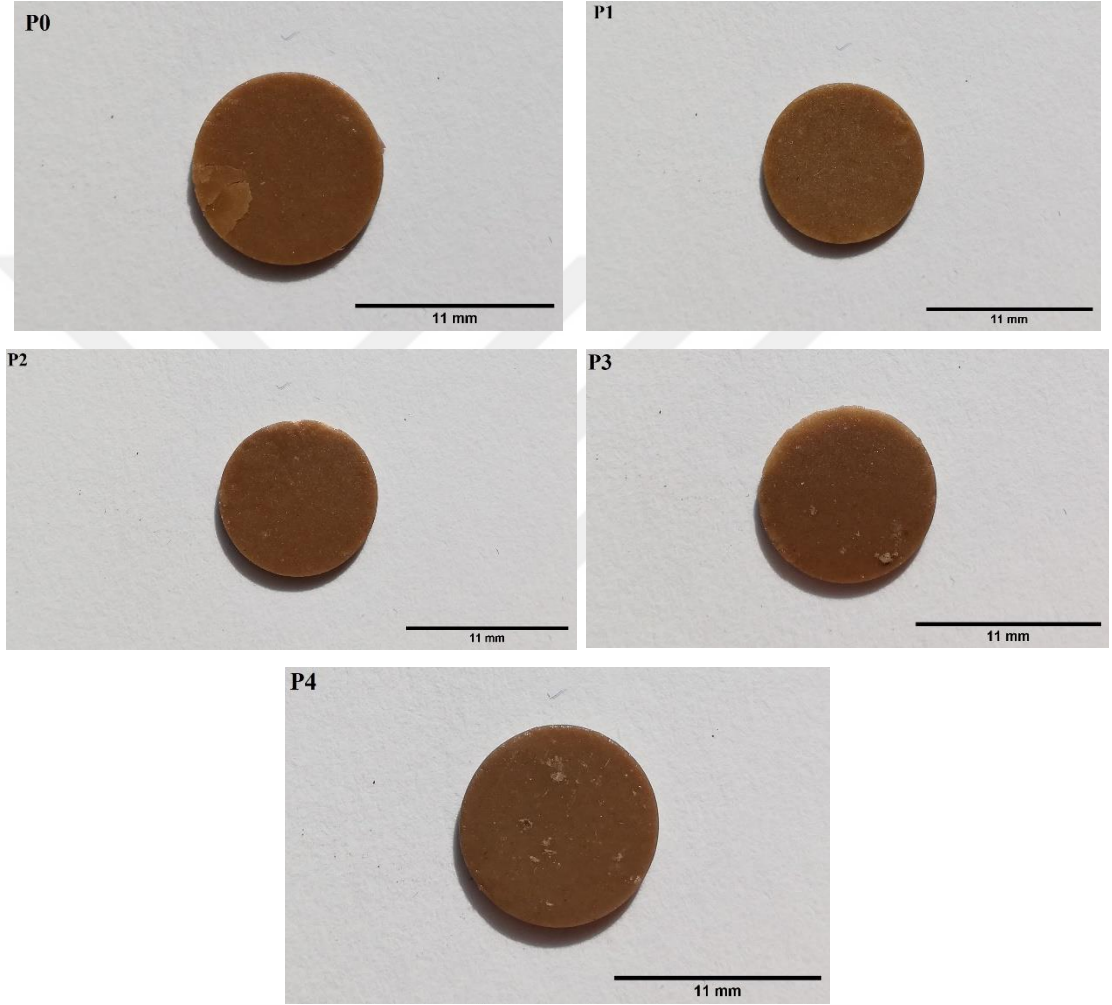
Şekil 2.3 Presleme yöntemi şematik gösterimi [25]

2.1.6 Sinterleme (katılaştırma)

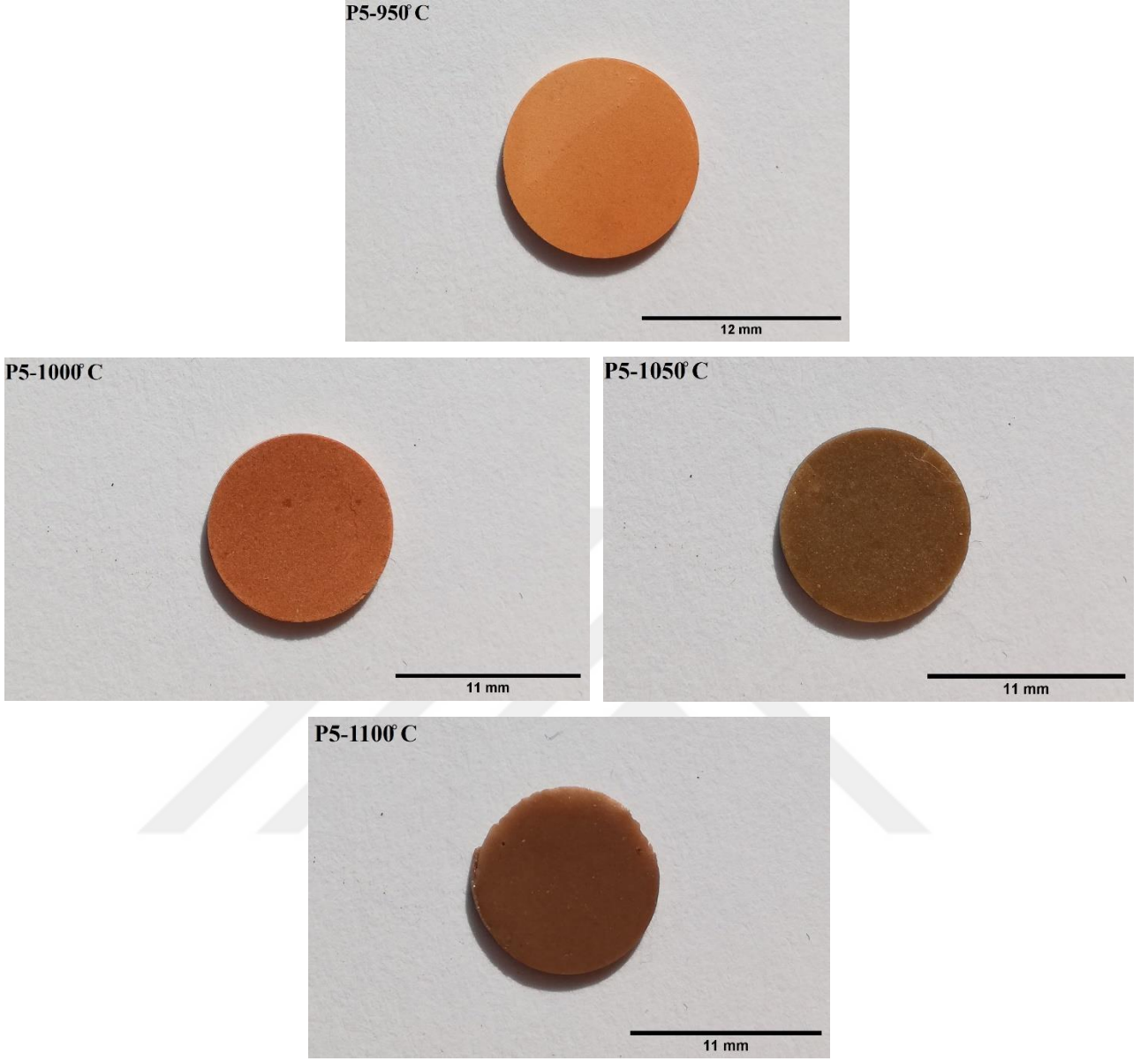
Sinterlenme katı yapıların tamamen eritilmeden uyumlu bir şekilde yeniden kristalleşmesi şeklinde açıklanabilmektedir. Yeniden kristalleşme sürecinde, kristal atomları bulduklarından çok daha dengeli konuma geçmektedirler. Sıcaklık bunun gerçekleşmesi için bir hayli önem arz etmekte olup parçacıkların temas yüzeylerini artırmaktadır. Bu süreç ince parçacıkların yığılmalarını yoğunlaştırıp, tanecik sınırlarını genişletmeyi ve büyütmeyi amaçlamaktadır. Büyüme esnasında altı ve altıdan fazla kenara sahip tanecikler genişleyip, altıdan az kenara sahip olanlar ise küçülmeye başlayacaklardır. Tanecik büyümesini porozite ve ikincil oluşacak fazlar etkilemektedirler. Yekpare tanecik boyutlu yeniden kristalleştirilmiş bir kütlenin mukavemeti önceki formundan daha yüksek olmaktadır. Fakat oluşabilecek ikinci fazlar sinterleme süresinin uzamasına ve tanecik büyümesine engel teşkil etmektedirler [13].

Bu çalışmada kalsinasyon sürecinde kullanılan aynı ısı mekanizması kullanılıp, preslenen silindir numuneler $P_{0.5}$ $20^{\circ} C$ den $1100^{\circ} C$ ye kadar dakikada $5^{\circ} C$ artacak şekilde ısıtılıp 2 saat bu

sıcaklıkta bekleyip soğumaya bırakılmıştır. Şekil 2.4 ve 2.5’ de elde edilen numunelerin görselleri görülmektedir. Kalsine edilmiş P₅ numaralı numuneden daha önceden hazırlanan tabletlerle aynı şekilde yeni kütleler oluşturulup aynı artış miktarı ve süre boyunca fakat farklı sıcaklıklarda sırsıyla 1050° C, 1000° C ve 950° C sinterlenmiştir.



Görsel 2.1. P0, P1, P2, P3 ve P4 numunelerinin ölçekli görselleri



Görsel 2.2. 950°C, 1000°C, 1050°C ve 1100°C derecelerde sinterlenen P5 numunesinin ölçekli görselleri

2.2 Empedans ölçüm sistemi

Empedans ölçümleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer cihazı ile 16451B dielektrik test aparatını kullanarak $1\text{ kHz} - 1\text{ Mhz}$ frekans aralığında $|Z|-\phi$ ve $|Z|-C_p$ (paralel kapasitans) olacak şekilde işlenmemiş verileri alınmıştır.

2.3 X ışını kırınımı ölçüm sistemi

Örneklerin XRD analizleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği bölümünde bulunan Rikagu Miniflex 300/600 serisi cihaz ($\text{CuK}\alpha$ 1,54060 Å, 15 mA, 40 kV, tarama hızı $1,2024^\circ/\text{dakika}$) ile $3^\circ \leq 2\theta \leq 74,98^\circ$ Bragg kırınım açısı aralığında işlenmemiş verileri alındı.

2.4 Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope) ölçüm sistemi

SEM ölçümleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimleri ve Mühendisliği bölümünde bulunan 5000X büyütme gücü bulunan Gemini marka ZEISS Supra 50 VP model taramalı elektron mikroskobu ile geri saçılan elektron yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bölgesel yük birikmesini önlemek için örnekler Sputter yöntemi kullanılarak altın ile kaplanmıştır.

3. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

3.1 X-ışını kırınımı analizi (X-Ray Diffraction)

XRD, yıkıcılığı ve zararı en az olan kullanılabilir en yaygın karakterizasyon yöntemidir. Yöntemde kullanılan kısa X-ışınları akışkan, toz ve kristal gibi birçok türde yapının analiz edilmesinde olanak sağlamaktadır. Kimya, jeoloji, katı hal ve bir takım mühendislik dallarında çalışan bilim insanları materyallerin kristal yapılarının ve simetrilerinin tayini için bu yöntemi kullanmaktadır [27].

X-ışınları ilk olarak 1895 yılında Wilhelm C. Röntgen tarafından Almanya’ da keşfedilmiş olup 1901 yılında ilk Nobel fizik ödülüne nail olmuştur. Elektromanyetik yayınımla alakalı deneyler yaparken kazara oldukça küçük dalga boyulu olan bu ışınları keşfedip, bilinmeyen anlamına gelen X ışını (diğer adıyla Röntgen ışını) olarak tanımlamıştır [27].

X-ışınlarının bulunduğu dalgaboyu aralığı oldukça geniş olup, $10^{-2} - 10^1$ nm ölçeği arasında bulunmaktadır. Diğer bir deyişle X-ışınları dalga boyu; UV ışınlarından kısa, γ -ışınlarından da uzundur [27].

3.1.1 X-ışınlarının oluşturulması

X-ışınları elektromanyetik dalgalardır ve bütün elektromanyetik dalgalar, kendi dalga boyu veya frekansı kullanılarak ya tanecik karakteri (foton tanecik) ya da dalga karakteri ile karakterize edilir. Bu ışınlarda elektromanyetik polarizasyon gerçekleşmektedir. x -ekseninde yol alan bir monokromatik veya tek bir X-ışınının y -ekseni boyunca etkisi olan bir E elektrik alanı ve buna dik olan z -eksenindeki H manyetik alanı olacaktır. xy -düzleminde yol alan bu dalga düzlemsel polarize olmuştur denir [28].

Düzlemsel kutuplanmış bu dalganın elektrik alanı E , $+y$ ve $-y$ ekseninde maksimumlarına ulaşmakta olup herhangi bir $t = 0$ anında, A genlikli f frekanslı;

$$E = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - ft \right), \lambda = \frac{c}{f}, c = 2,99 \times 10^8 \left(\frac{m}{s} \right) \quad (3.3)$$

olacaktır [28].

X-ışını gibi bir elektromanyetik radyasyon, enerji taşımaktadır ve dalganın hareket yönüne dik olan birim yüzeyden geçen enerji akış oranı I şiddet (yeğinlik) olarak tanımlanmaktadır. Şiddetin ortalama değeri genliğin karesi ile orantılıdır. Mutlak değerler ölçeğinde I şiddet birimi ($joules/m^2/s$) olarak verilmektedir. Fakat bu değişimin ölçümün tutarlılığı nadiren karşılaşıldığı için genelde keyfi veya ihtiyari birimler (arbitrary units “a.u.”) şeklinde ifade edilmektedir [28].

X-ışınları genel olarak kinetik enerjiye sahip elektrik yüklü parçacıkların ani şekilde yavaşlatılması ile oluşmaktadır. Bu işlem için genellikle elektronlar kullanılmakta olup X-ışınlarını oluşturacak olan kaynak ışın tüpü ve iki metal elektrottan oluşmaktadır. Elektrotlar arasında bir hayli yüksek voltaj oluşturulup yüksek hıza sahip elektronlar anoda çarptırılır. Çarpma noktasında X-ışınları oluşur ve her yöne doğru yayılıp, saçılırlar. Elektronun yükü e ($1,619 \times 10^{-19}$ coulomb) ve elektrotlar arası voltaj V , elektronun hızı v (m/s) ve elektronun kütlesi m ($9,11 \times 10^{-31}$ kg) olarak kabul edildiğinde çarpışma esnasındaki elektronların kinetik enerjisi KE;

$$KE = eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (3.4)$$

olacaktır. Çarpan elektronların kinetik enerjisinin yalnızca yüzde biri X-ışınlarına dönüşüp kalanın büyük bir bölümü ısıya dönüşmektedir [28].

Hedeften (anot) gelen ışınlar analiz edildiğinde farklı dalga boylarının bir karışımı olduğu ve bu değişimin tüp voltajına bağlı olduğu tanımlanmaktadır. Belirli bir dalga boyuna kadar şiddetin sıfır olduğu limit, kısa-dalga boyu limiti (λ_{kdl}) olarak tanımlanmaktadır. Tüp voltajı artırıldığında şiddet de artmakta ve kısa-dalga boyu limiti kısalmaktadır [28].

Elektrottaki atomlarla çarpışma esnasında tüm kinetik enerjisini aktarıp X-ışını oluşturan elektronların enerjisi, oluşan fotonun enerjisi cinsinden ve kısa dalga boyu limiti, voltajın bir fonksiyonu şeklinde yazılacak olunursa;

$$eV = hf_{maks} \quad (3.5)$$

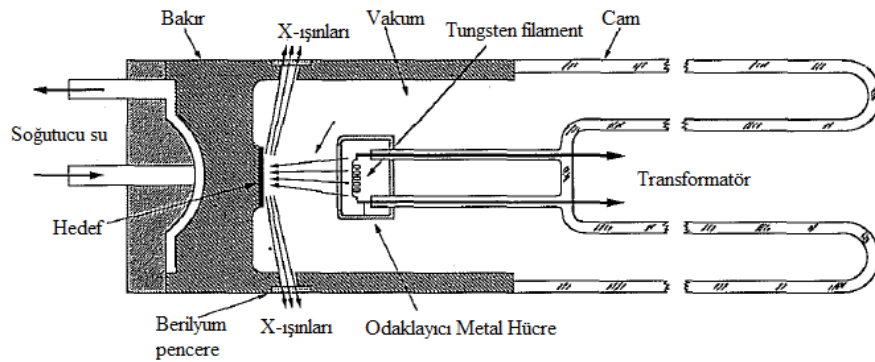
$$\lambda_{kdl} = \lambda_{min} = \frac{c}{f_{maks}} = \frac{hc}{eV} = \frac{(6,626 \times 10^{-34})(2,998 \times 10^8)}{(1,602 \times 10^{-19})V} = \frac{12,4 \times 10^3}{V} \quad (3.6)$$

dir [28].

Eğer bir elektron tam olarak durdurulamadıysa, yalnızca hızını yavaşlatacak bir çarpışmaya maruz kaldıysa, o halde enerjisinin küçük bir parçası yayınımla gerçekleştirir ve üretilen fotonun enerjisi hf_{maks} dan az olacaktır. Dalga hareket terminolojisiyle frekansı f_{maks} dan düşük ve dalga boyu λ_{kdl} den büyük olan X-ışınları sürekli spektrumu oluşturacaklardır [28].

Bir X-ışını demeti oluşturmak için gerekli olan üç temel bileşen; elektron kaynağı, yüksek voltaj kaynağı ve metal hedeftir. Elektron enerjisinin büyük bölümünün ısıya dönüştüğü göz önüne alındığında, soğutma sistemi erimeyi önlemek için sistemde bulunmalıdır [28].

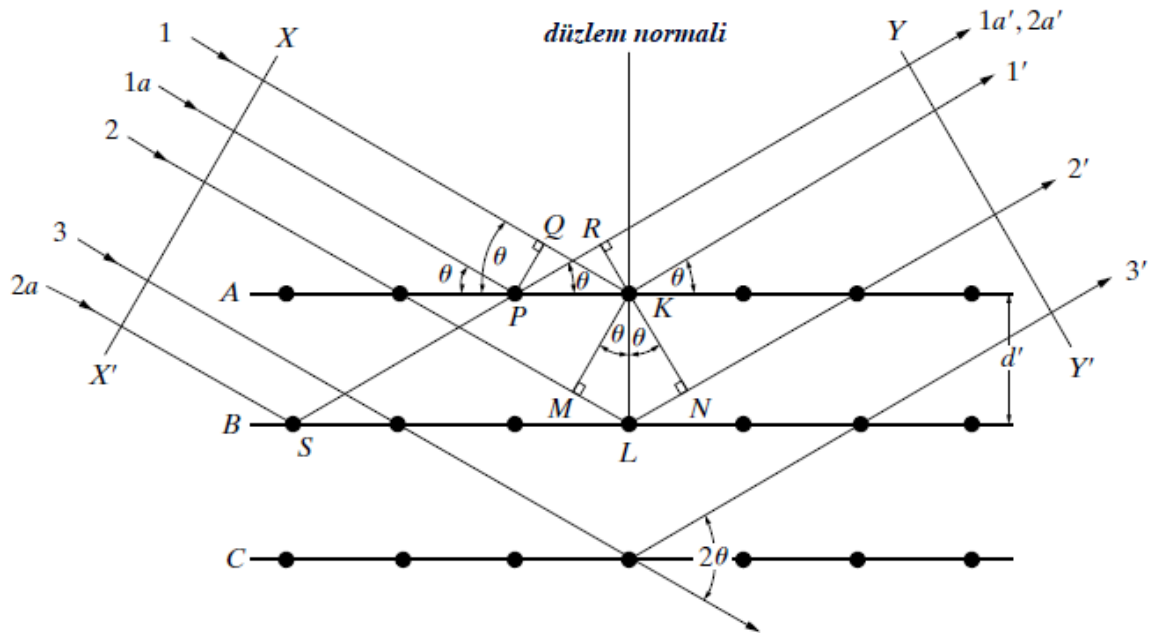
X- ışını tüpleri iki çeşittir: ilk defa Röntgen tarafından kullanılan ve günümüzde kullanılmayan gaz tüpleri ve filament tüpler. Filament tüpler; camdan bir tüp içerisinde, anot (hedef metal) ve katot (negatif yüksek potansiyel) elektrotların birbirinden vakum ile izole edildiği, katot tungsten filamentten ve anot su soğutmalı bakır bloktan oluşmaktadır. Yüksek voltajın bir ucu filamente diğer ucu ise toprağa bağlıdır. Anodun toprağı ise soğuma suyu üzerinden bağlanmaktadır. Üzerinden akım geçirilerek ısıtılan filament elektron saçmaya başlar ve elektronlar karşı tarafta bulunan hedefteki yüksek voltaj tarafından çekilirler. Filamenti çevreleyen, küçük metal hücre de aynı negatif yüksek gerilime sahip olup, oluşturulan elektronları itip hedefin dar alanına odaklar. Odak noktasından yayılan X-ışınları tüp içerisinde bulunan X-ışınlarının rahatça geçebildiği iki küçük pencereden çıkarlar [28].



Şekil 3.1 X-ışını üreten tüpün şematik gösterimi [28]

3.1.2 Bragg kırınımı

Kristal katıların atomik yapısı X- ışınları kırınım teknikleri kullanılarak belirlenebilir. X-ışınları difraktometreleri Bragg kırınım yasası temel prensipleriyle çalışmaktadırlar. W.L. Bragg ve W.H. Bragg a göre bir kristal içerisindeki atomlar paralel düzlemler halinde sıralanmış olup sıkıca ve düzgünce paketlenmiş halde bulunmaktadırlar. Bunun akabinde X-ışınlarının aynı ışıktaki olduğu gibi kırınım gerçekleştirebileceğini öne sürmüşlerdir. Şekil 3.2 de çizim düzlemiyle normal, atomları birbirine paralel olan A, B, C, D, \dots düzlemlerinde ve düzlemler arası mesafe (d') olacak şekilde sıralanmış bir kristalin parçasını temsil etmektedir. Dalga boyu λ olan mükemmel olduğu farz edilen bir monokromatik x-ışınları, *Bragg* açısı olarak adlandırılan, birbirine tamamen paralel olduğu farz edilen kristal düzlemine bir θ açısı yapan demet gelmektedir. Kırınım olayı; atom ile ışın arasında başlı başına bir etkileşim olmayıp, karşılıklı olarak birbirlerini güçlendiren çok fazla saçılmış ışıklardan oluşan bir demetin saçınımı durumudur. Atomlar üzerlerine gelen x-ışınlarını tüm yönlerde saçar, bunlardan tamamen eş fazlı olanları kırınan demetleri oluşturur [28].



Şekil 3.2 X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımının gösterimi [28]

Şekil 3.2 de gelen demetin (1) ve (1a) ışınlarını ele aldığımızda; birinci düzlemdeki K ve P atomlarına çarpmakta ve tüm yönlerde saçılmaktadırlar. Sadece (1') ve (1a') yönlerinde saçınan ışınlar tamamen eş fazlı; birbiri ile girişebilen demetlerin XX' ve YY' dalga cepheleri arasındaki yol uzunluğu farkı ($QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0$) sıfırdır. Benzer şekilde birinci düzlemdeki tüm atomlardan saçınan ve (1') yönüne paralel tüm ışınlar, kırınan demete katkıda bulunmaktadırlar. Diğer tüm düzlemler için de benzer şekilde geçerli olan bu duruma ek olarak farklı iki düzlemdeki atomların girişimleri söz konusu olduğunda; K ve L atomlarından saçınan, yol farkı (1K1') ve (2L2') ışınları için ($ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta$) olacaktır. Bu aynı zamanda S ve P den saçınan gösterilen yönde örtüşen ışınlarının da yol farkı olmasının yanı sıra, aynı düzlemde olan S ve L veya P ve K dan saçınan ışınlar arasında bir yol farkı olmayacaktır. Saçınmış (1') ve (2') ışınları tamamen eş fazlı olması halinde yol farkı n ($n = 1, 2, 3, \dots$, "kırınımın derecesi") sayıda dalga boyuna eşit olacaktır (Eşitlik 3.1) [28].

$$2 d' \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

Bu eşitlik ilk olarak W.L. Bragg tarafından formüle edilmiş ve Bragg yasası olarak bilinegelmiştir. Bu yasa kırınımın gerçekleşmesi için gereken koşulları ifade etmektedir. Kırınım derecesinin $\sin \theta$ ile denk alacağı herhangi bir integral değeri, toplam değeri geçmez ve komşu düzlemlerce saçınan ışınlar ile yol farkındaki dalga boylarının sayısına eşittir. Bu sebeple, $n = 1, 2, 3, \dots$ kırınım derecesine denk gelen, λ ve d' gibi sabit değerler için birden fazla gelen ışın açısı $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ olabilmektedir. Şekil 3.2' deki birinci dereceden yansımada ($n = 1$) saçınan (1') ve (2') ışınları yol uzunluklarında ve fazlarında "bir", (1') ve (3') ışınları "iki", (1') ve (4') ışınları "üç" ve bu şekilde devam ederek kristal düzlemleri boyunca dalga boyu cinsinden farklılık gösterirler. Böylece tüm düzlemlerdeki tüm atomlar tarafından saçınan ışınlar tamamen eş fazlı olur ve birbirlerine katkıda bulunarak girişken etkileşim (yapıcı girişim) gerçekleştirirler. Uzayın diğer tüm yönlerinde saçınan ışınlar ise faz dışı olup birbirlerini sönmeler ve yıkıcı etkileşim gerçekleştirirler. Kırınan demet aynı yönde kırınan tüm ışınların toplamına kıyaslandığında, dalgaların girişimi söz konusu olduğundan daha güçlüdür fakat gelen ışın ile karşılaştırıldığında kristalin gelen demetin enerjisinin küçük bir bölümünü saçtığı hesaba katıldığında son derece güçsüzdür [28].

İlk bakışta, X-ışınlarının kristallerdeki kırınımı, görünen ışığın aynadaki yansımalarıyla bir hayli benzerlik göstermektedir. Bu benzerlikten dolayı, atomların oluşturduğu düzlemler küçük birer ayna gibi davranmakta ve x-ışınlarını yansıtmaktadırlar. Fakat kırınım ve yansıma olayları temel kavramda farklılık göstermektedirler. Yansıyan görünen ışık, yalnızca yansıdığı yüzeyin yalnızca ince bir katmanında gerçekleşirken kırınan demet, gelen demetin güzergahındaki kristalin her

atomundan saçınan ışıklardan oluşmaktadır. Monokromatik x-ışınlarının kırınımı yalnızca Bragg yasasının koşullarını sağlayan belirli açılardaki etkileşimlerde gerçekleşmekte, görünür ışığın yansımaları herhangi bir açıda gerçekleşmektedir. Görünür ışığın iyi bir aynadan yansımaları durumunda neredeyse yüzde 100 verimlilik elde edilirken, kırınımına uğramış bir x-ışınının şiddeti gelen ışına kıyasla çok daha düşüktür. Bu farklılıklara rağmen kırıcı düzlemler ve kırınan demetler tanımlandığında yansıtıcı ve yansıyan demetler terimleri kullanılmaktadır. Kısaca özetlemek gerekirse, kırınım esas olarak, büyük sayılarda atomların iş birliğiyle gerçekleşen saçınma olayıdır [28].

İki geometrik gerçeği hatırlamakta fayda vardır, öyle ki; birincisi, kırınım düzlemine normal olan gelen demet ile kırınan demet daima aynı düzlemedir. İkincisi, kırınan demet ile iletilen demet arasındaki açı daima 2θ kadardır. Bu aynı zamanda kırınım açısı olarak bilinmekte ve deneysel ölçümlerde θ yerine daha çok bu açı kullanılmaktadır [28].

Kırınım genel olarak, dalga hareketinin dalga boyu saçınım merkezleri arasında tekrar edilen yolun büyüklüğüyle aynı katta olduğunda gerçekleşmektedir. Bu durumda $\sin\theta$ toplamdan küçük olacağı için,

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sin\theta < 1 \quad (3.2)$$

şeklinde gösterilebilir [28].

Böylece $n\lambda$, $(2d')$ ' den küçük olmak zorundadır. Kırınım için n ' nin en küçük değeri 1' dir. ($n = 0$) iletilen demet ile aynı yönde kırınan demete tekabül etmektedir ve bu gözlenemez. Bu sebeple gözlenebilecek her açı (2θ) için kırınım koşulu,

$$\lambda < 2d' \quad (3.3)$$

olmaktadır [28].

Birçok kristal düzlemleri için d , 3\AA ' un katı ya da daha küçüktür. Bu aynı zamanda λ ' nın 6\AA ' dan daha büyük olamayacağı anlamına gelmektedir. Bir kristalin yaklaşık 500\AA dalga boyuna sahip ultraviyole bir ışığı kırması mümkün değildir ve diğer bir yandan λ ' nın çok küçük olma durumunda kırınımın ölçümü çok özel ekipmanlar gerektirmektedir. O halde Bragg yasası şu şekilde,

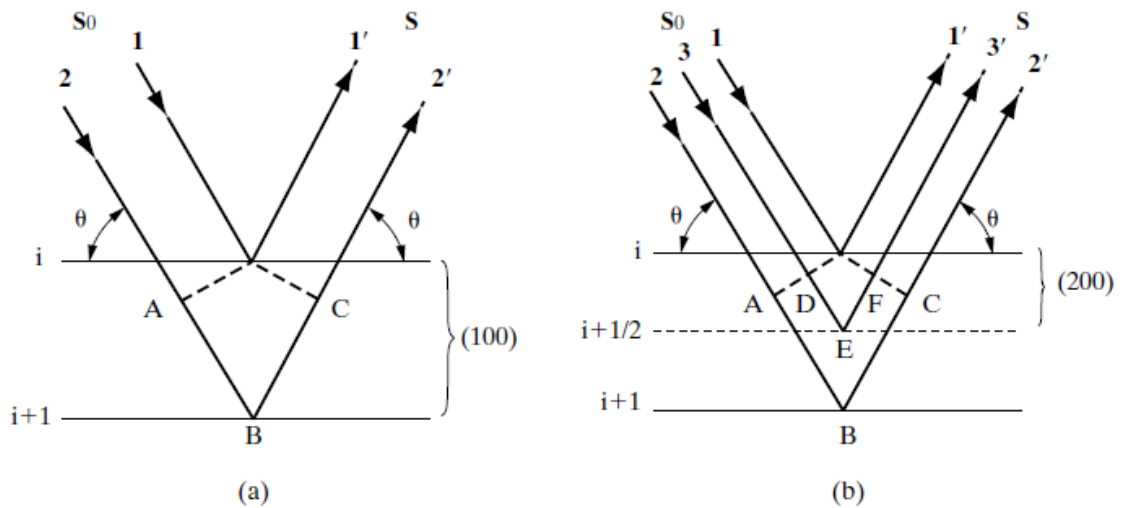
$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin\theta \quad (3.4)$$

Yazılabilir [28].

λ' nin kat sayısı tek olduğuna göre, aralarındaki boşluk bir öncekinin $1/n$ kadarı olan düzlemlerden gerçekleşen herhangi bir dereceden yansıma, birinci dereceden yansıma olarak düşünülebilir. Bu durumda $d = d'/n$ olarak tanımlandığında,

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.5)$$

şeklinde yazılabilmektedir [28].



Şekil 3.3 Birinci ve ikinci dereceden yansımaların gösterimi (a) ikinci derece 100 yansıması (b) birinci derece 200 yansıması, gelen ve kırınan demet sırasıyla S_0 ve S , i , $(i+1/2)$ ve $(i+1)$ düzlem katmanlarının sıralarını temsil etmektedir [28]

Basit kübik bir madde için şekil 3.3 (a)' da gösterilen ikinci dereceden 100 yansıması ele alındığında (100) düzleminde komşu olan i ve $i+1$ düzlemlerinden yansıyan, saçınan ışınlar arasındaki yol farkı ABC iki tam dalga boyuna tekabül edecektir. Basit kübik yapının kafes noktalarının hepsi, (100)' dan birinin üstünde ve aralarındaki mesafe $d = a/(1^2 + 0 + 0)^{0.5} = a'$ dir. Eğer şekil 3.3 (b) deki kesik çizgi ile belirtilen i ve $(i+1)$ düzlemleri arasında saçınım yapacak bir düzlem olsaydı, i ve $(i+1)$ düzlemlerindeki atomlardan faz dışı olan bir dalga boyu saçarlardı. O halde, i , $(i+1/2)$ ve $(i+1)$ düzlemleri, kırınan demetin eş fazlı konumlarıdır. İkinci dereceden 100 kırınımının bu periyodikliği, (" $a/2$ "), d_{200} ile belirtilmektedir. $h=2$, $k=0$ ve $l=0$ için d -aralığı formülü kullanıldığında $d_{200} = a/2'$ yi

vermektedir. (100)' in katları olan 300, 400, ... düzlemlerinin üçüncü, dördüncü dereceden yansımaları için de benzer durumlar geçerlidir. Genel haliyle, aralığı d' olan (hkl) ' nin n' inci derece kırınımı, aralığı $d = d'/n$ olan $(nh\ nk\ nl)$ ' nin birinci derece kırınımı olarak düşünülebilmektedir [28].

3.2 Elektron mikroskobu

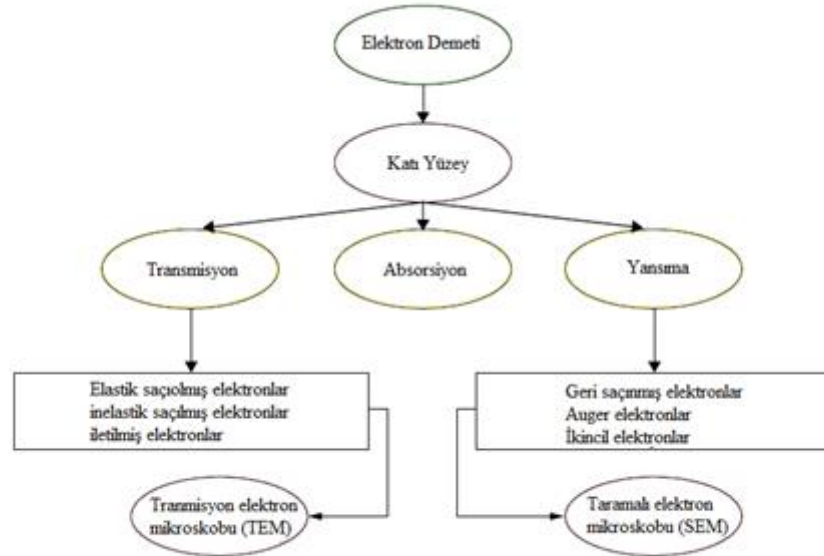
İlk elektron mikroskobu Ernst Ruska tarafından de Broglie' nin 1924 teki keşfinden dokuz yıl sonra yapılmıştır. Optik mikroskoplara kıyasla görünen ışığın kısıtlı dalga boyu skalası yerine elektron demetlerini görüntülemek için kullanan elektron mikroskopları bir görüntüyü 14 kat büyütebilmektedir. Yapılan deneylerde elektron mikroskoplarının optik mikroskoplardan 200 kez daha fazla büyütebilme özelliğine sahip olduğu görüldüğü belirtilmektedir [27].

Şekil 3.3 de elektronların katı yüzeyler ile etkileşimlerinin bir özeti gösterilmektedir. İletilen ve saçılan demetler kullanılarak muhtelif araçlar geliştirilebilmektedir. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) bugün kullanılan Auger yüzey analizör ve geri saçılımlı analizörler gibi birçok çeşit elektron mikroskobunun temelini oluşturmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) geri saçılan elektron prensibi ile çalışmaktadır [27].

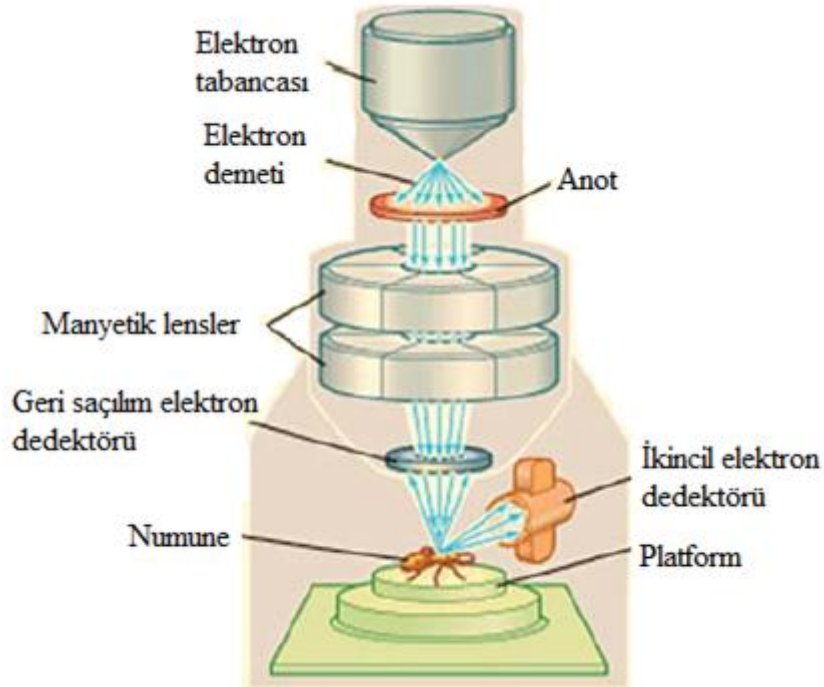
Elektronların bir yüzey ile teması esnasında bir kısmı absorblanırken bir kısmı geçiş veya katı içerisinden iletilebilirler. Yüzeyle temas eden elektronlar yüksek enerjili demetler halinde çarpmakta ve sonuç olarak absorblanan demetler katı cismi ısıtmaktadırlar. Elektronlar belirli bir sınıra kadar nüfuz edebileceklerinden iletimin gerçekleşmesi için numune kalınlığı önem arz etmektedir. İletilen elektronlar (TEM) in temelini oluşturmaktadır. Oluşan geri saçılımlar görüntülemeye, Auger elektronları yüzey analizi yapılmasına ve yüzeyle çarpan yüksek enerjili elektronların bir kısmı X-ışınına dönüşerek numunenin kimyasal analizine olanak sağlamaktadırlar [27].

Hem iletken hem de yalıtkan numuneler (SEM) aracılığı ile görüntülenebilmektedir. (SEM) ile nanometre skalasında görüntüleme mümkündür. Hızlandırma voltajı genelde 20-30 kV civarındadır. Elektronlar, elektromanyetik bobin aracılığıyla muhafaza edilip odaklandırılırlar. Odaklanan elektronlar dönebilen bir platform üzerinde bulunan örnek üzerine yönlendirilirler. Numune üzerinden yayılımı tespit edilen ikincil elektronlar numune yüzeyini taramaları için yönlendirilirler. Numuneler geri saçılan elektronların dar bir demetine maruz kalırlar ve bu demet numune yüzeyini

hızlıca tarar. Oluşturulan demetin yüzey ile nüfuzu gerçekleştiğinde numunenin karakteristik özelliğini taşıyan elektronlar veya fotonlar yayımlanırlar ve bu veriler ile görüntü elde edilir [27].



Şekil 3.4. Elektron-katı etkileşimleri ve kullanılan elektron mikroskopları [27]



Şekil 3.5. Taramalı elektron mikroskobu şematik gösterimi [27]

3.2.1 SEM için numune hazırlama

Yalıtkan fazlar içeren numuneler absorlanan elektronları topraklayabilmek için ince metal bir yüzey ile kaplanmaktadır. Bu işlem için atom numarası yüksek iletken elementler tercih edilmektedir. Yüksek atom numaralı elementler daha düşük hacimlerde etkileşirler bu sebeple daha yüksek sinyaller üretebilmektedirler [27].

Kaplama işlemi, buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri olarak iki farklı şekilde yapılabilir. Buharlaştırma yöntemi, vakum koşullarında kaplanacak olan metal buharlaştırılarak numune yüzeyine kaplanır. Sıçratma yönteminde iyonlar yüksek hızlara ulaştırılıp numune yüzeyine çarptırılır [27].

3.2.2 Sıçratma (sputter) yöntemi

Numune anot üzerine yerleştirilip katoda negatif yüksek gerilim uygulanır. Katottan ayrılan elektronlar plakalar arasına oluşturulan argon gazı ortamını iyonlaştırır. Argon iyonları hedefteki metal atomlarını sökerler ve sökülen metal atomları numune yüzeyini kaplar [27].

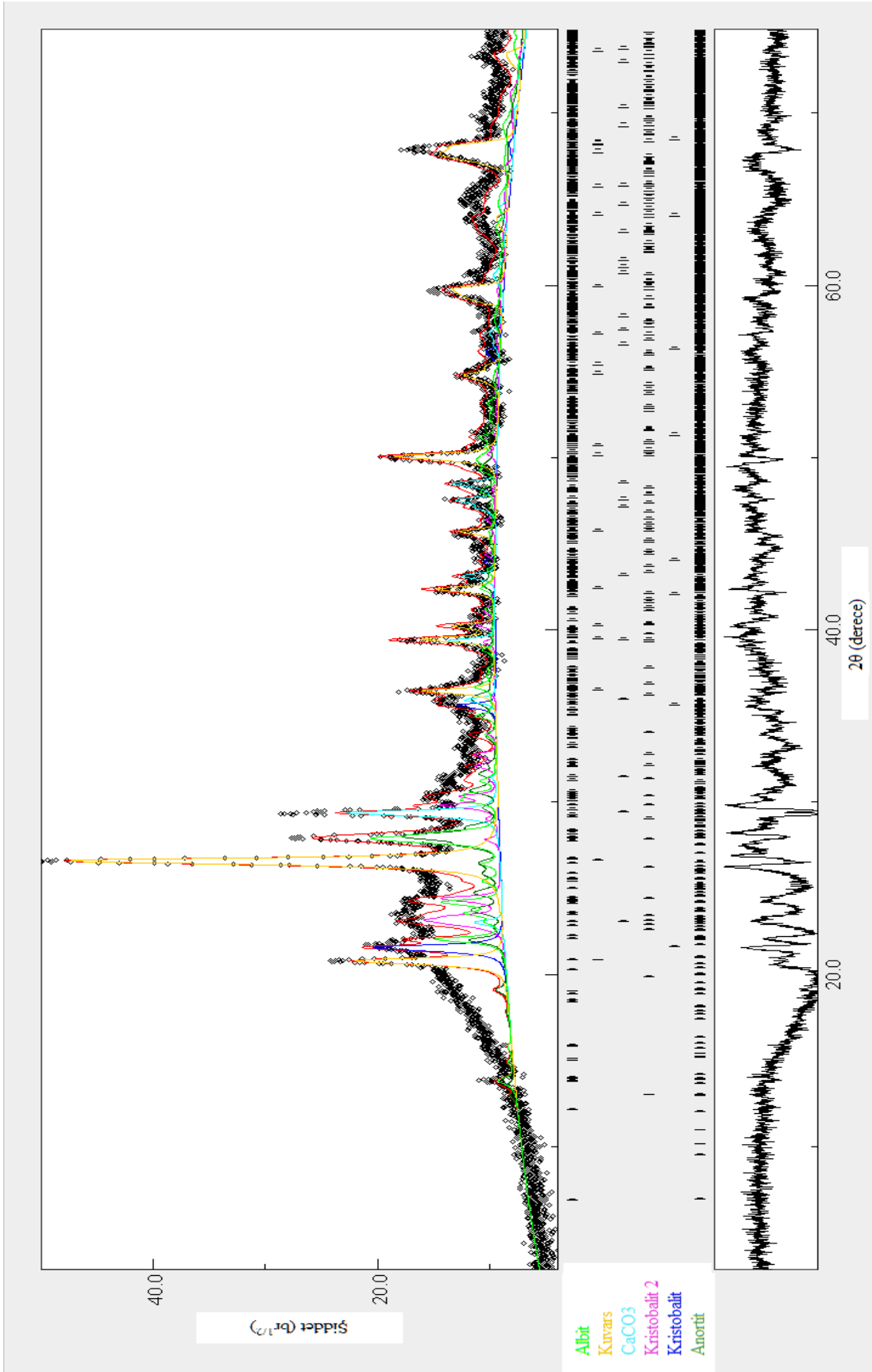
Bu çalışmada sıçratma yöntemi kullanılmış olup kaplanacak metal altın olarak seçilmiştir.

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

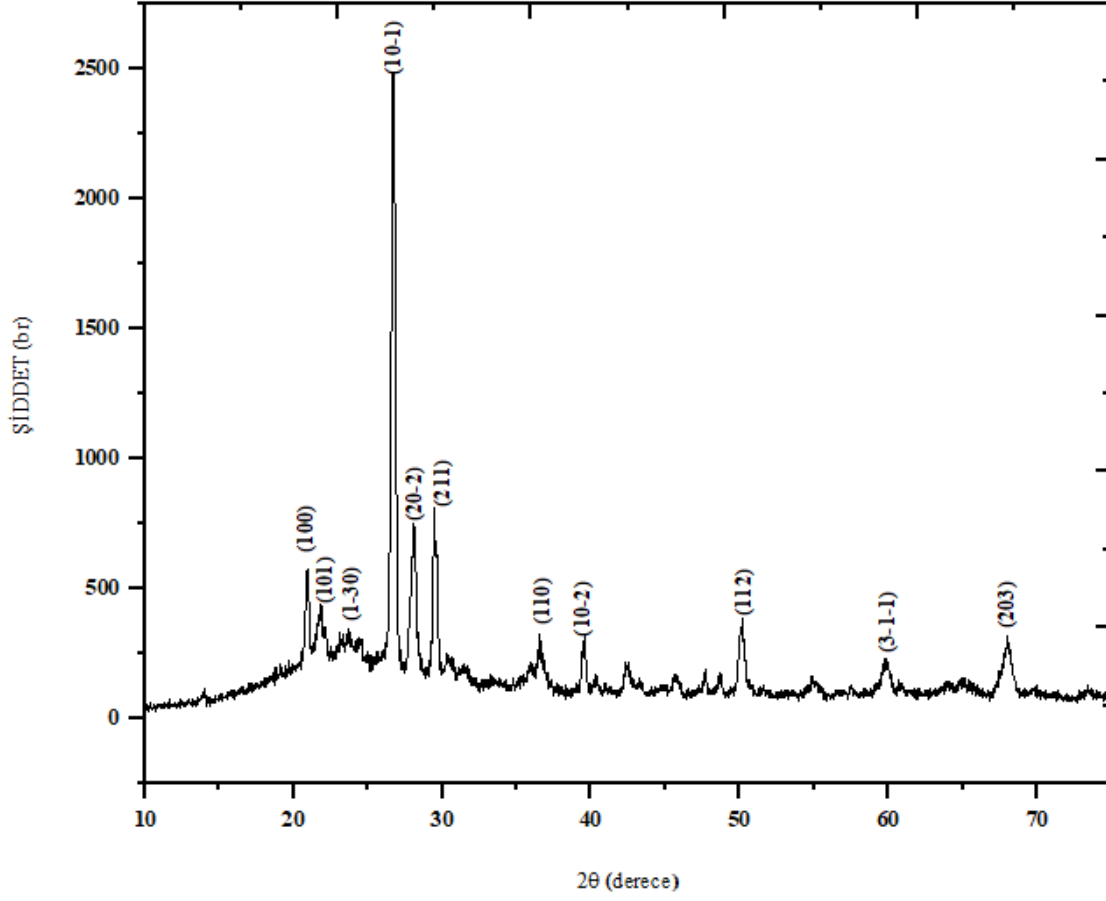
4.1 XRD sonuçları

Rikagu Miniflex cihazından elde edinilen XRD verileri Rietveld Refinement yöntemi için Maud Versiyon 2.8, faz tanımlamaları için High Score Xpert Plus ve Qualx Versiyon 2.0 programları kullanılarak analiz edildi. Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan hesaplanmış veriler kristalografi açık veri kaynağı (COD) dan Cif (Crystallography Information File) dosya formatında alındı. R.R. yönteminde kullanılan cif dosyaların görselleri VESTA (Visualization for Electronic and Structural Analysis) Versiyon 3.5.7 programı ile elde edilip Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 de gösterilmekte olup kaynakları belirtilmiştir.

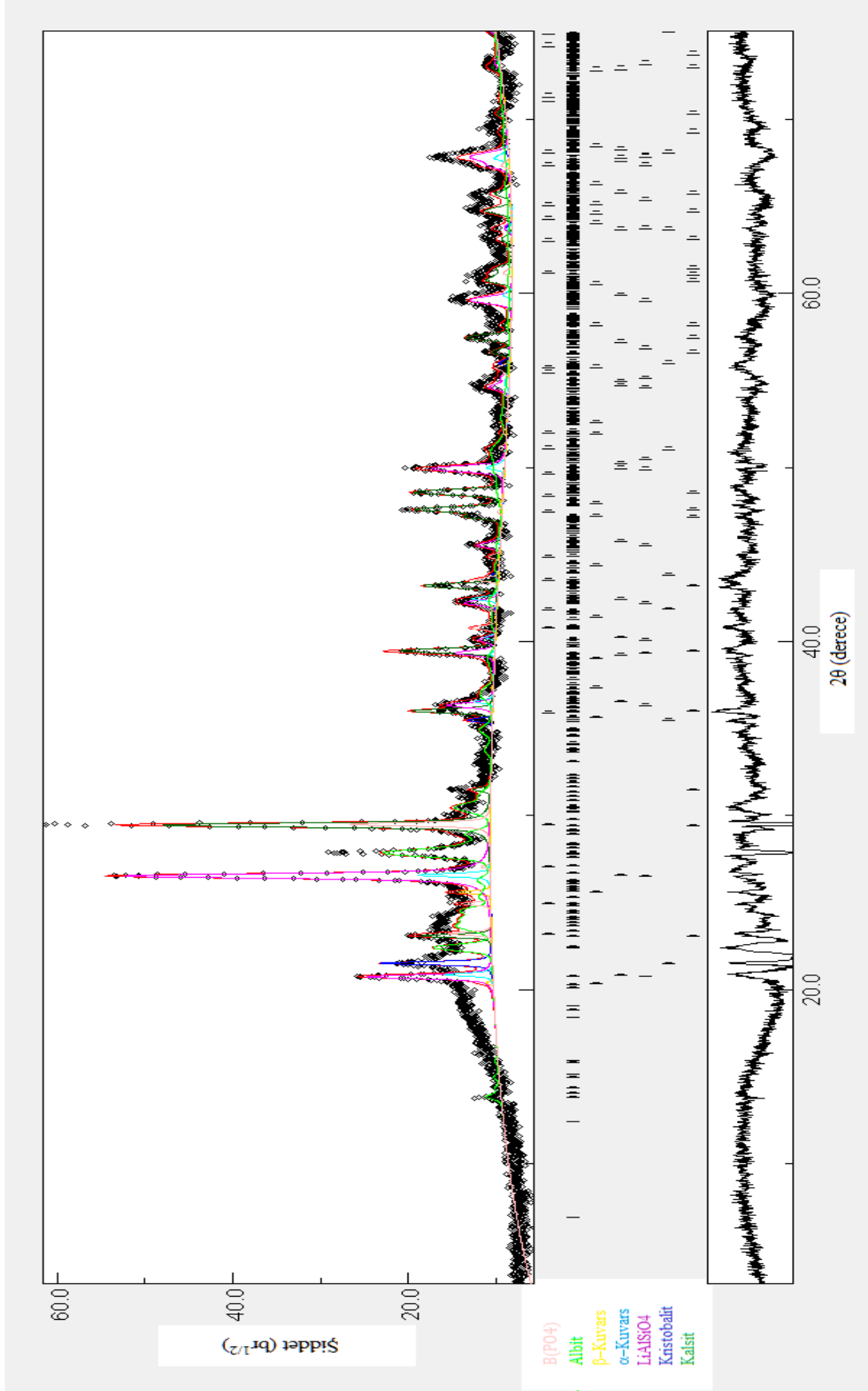
Şekil 4.2 de P_0 numunesinin en şiddetli fazının (10-1) düzlemine sahip Kuvars fazı olduğu görülmekte ve spektrum boyunca baskın faz olduğu gözlenmektedir. Bunun sebebi her ne kadar kuvars sıcaklıkla değişip amorf ve kristal yapılar oluştursa da ergime sıcaklığı $1700^{\circ}C$ civarlarında olması ve porseleni oluşturan diğer iki eksenin de SiO_2 yapı ve türevlerince zengin oluşu, bu fazın kütle boyunca yayılmasına olanak sağladığı gözlenmektedir [13].



Şekil 4.1 P0 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği



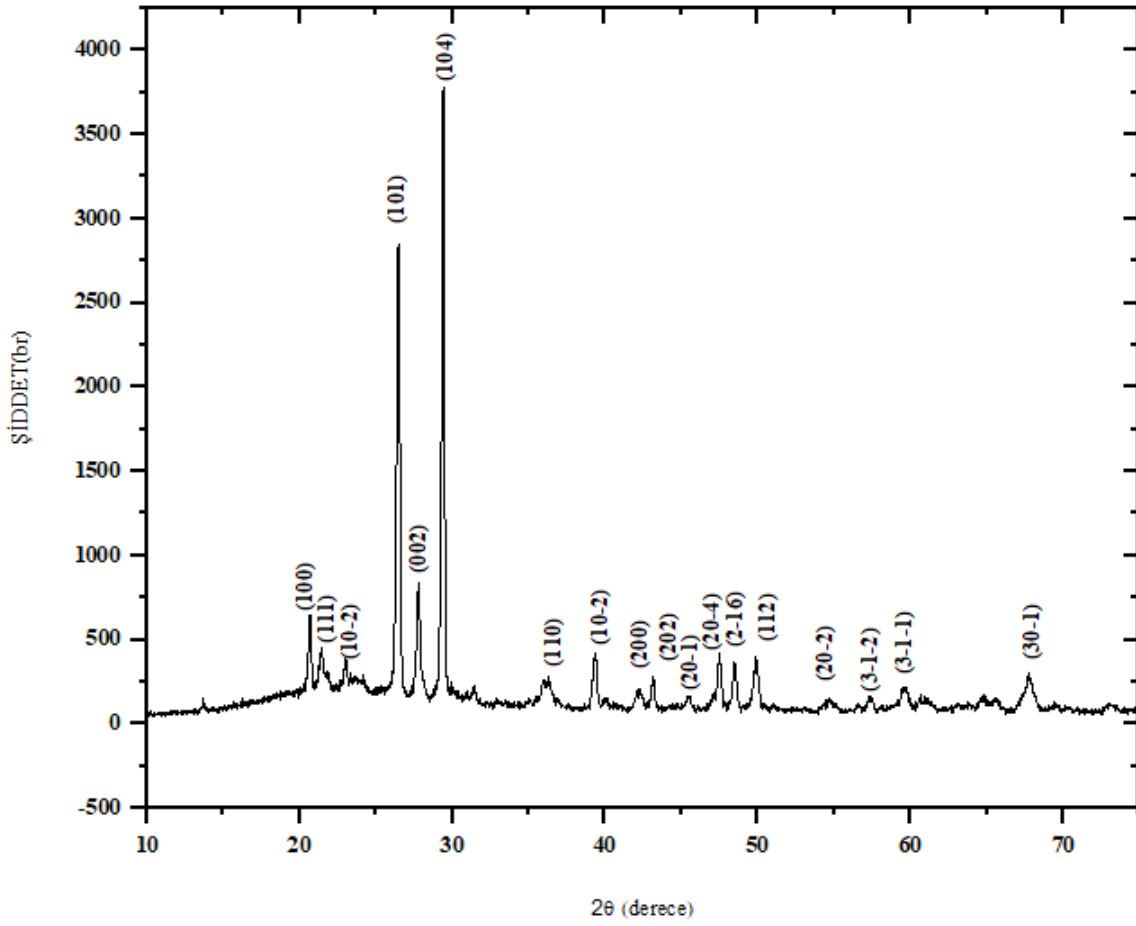
Şekil 4.2 P0 numunesi için XRD grafiği



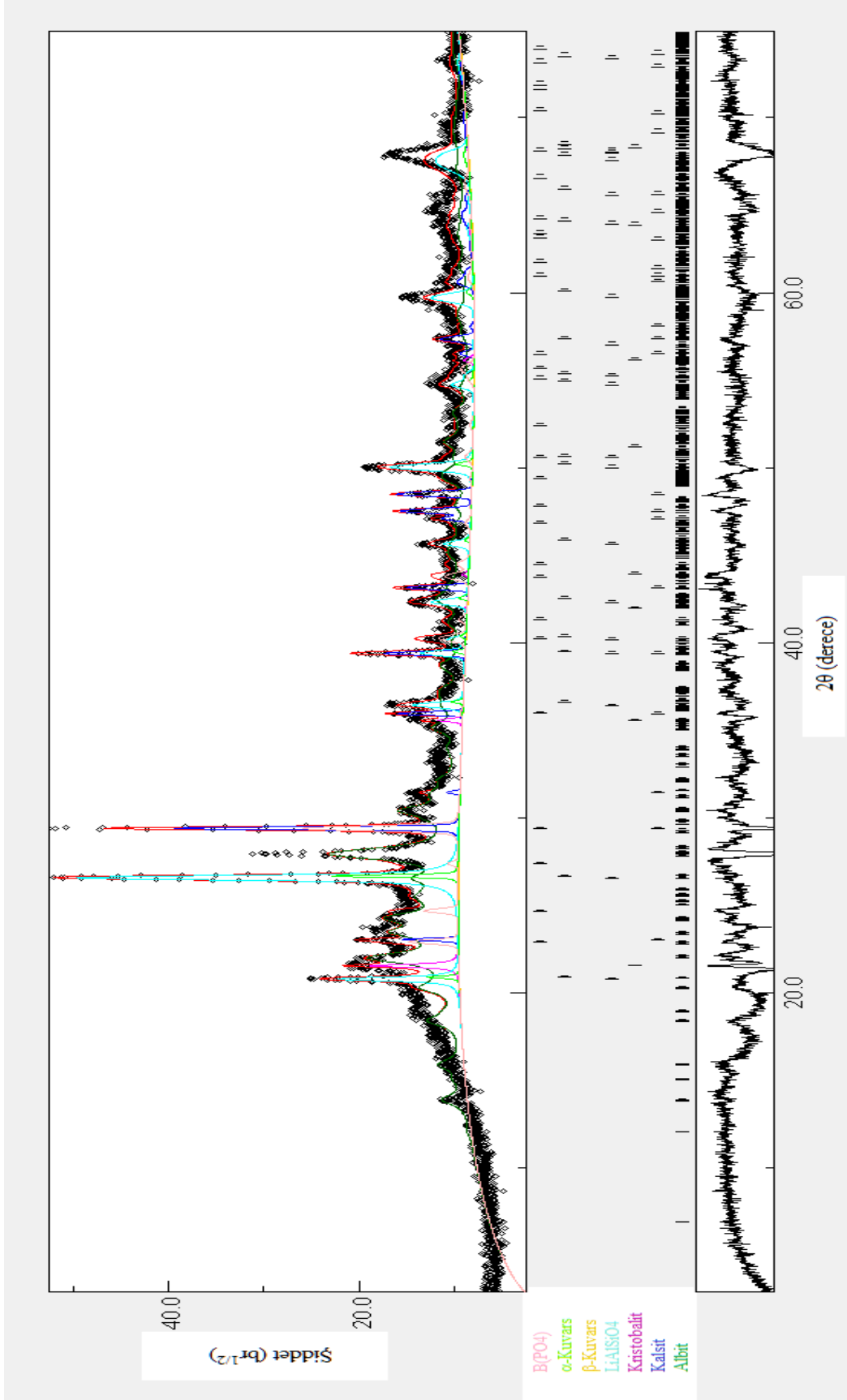
Şekil 4.3 P1 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği

P₁ numunesi %1 eritken madde Üleksit (NaCa(B₅O₆(OH)₆).5H₂O) katkılı kütleye sahiptir. Erime sıcaklığı 850°C olan ve birden farklı safsızlık içeren üleksit, içerisinde çıkarıldığı yataklara bağlı olarak lityum ve fosfat içerebilmektedir. Faz tanımlaması esnasında Kα₂ dekapelaj işlemi uygulanarak bu safsızlıkların kristal yapılara dahil olduğu R.R. yöntemi ile birden fazla kez rafine edilip hesaplandı ve bu fazların varlığı doğrulandı. Yapılan rafine sonrası LiAlSiO₄ (LAS) yapısının kuvars fazı ile çakışık olduğu ve sıcaklığın yükselmesiyle boşalan atomik valans değerlerine safsızlığa ait katyonların yerleştiği ve eş fazlı olarak bulunduğu gözlemlendi. Li⁺ gibi katyonların yapısal kanallara yerleşip β-kuvars fazını stabilize edebilmekte ve bu %1-5 katkı içerisinde bulunan safsızlık miktarı bunun gerçekleşmesi için gerekli olan eşik değerini geçmeye yeterli olduğu gözlense de α-kuvars fazının da karkas içerisinde yer bulabildiği R.R. analizinde gözlemlendi (Şekil 4.3 ve 4.4) [19, 30,31,32].

Bununla beraber B(PO₄) fazının kalsit (CaCO₃) ile çakışık olduğu ve faz içerisinde bulunan bor atomunun kalsit kristalinin oktahedral tabakalarını sıkıştırıp tanecik büyümesine katkısı olduğu gözlemlendi. Feldispatın ergime sıcaklığının yüksek olması, saf sodyum-feldispat “albit” (Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂) olduğu şekliyle faz tanımlamalarında gözlenmektedir. Bentonit içeriğinden olduğu düşünülen ve bentonit minerallerinde çok yaygın bulunan kalsiyum-feldispat “anortit” (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) albit ile çakışık düzlemdeki bir safsızlık olduğu gözlenmektedir [13,33,34].

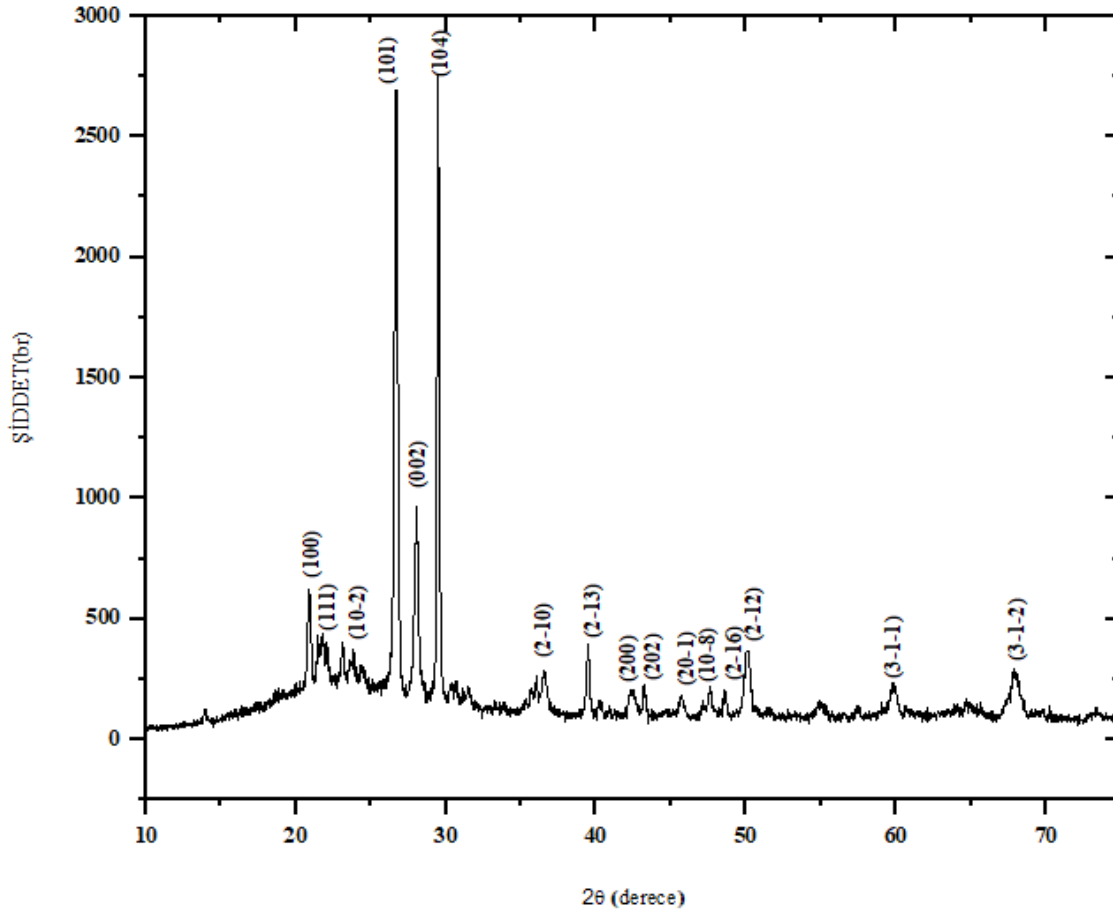


Şekil 4.4 P1 numunesi için XRD grafiği

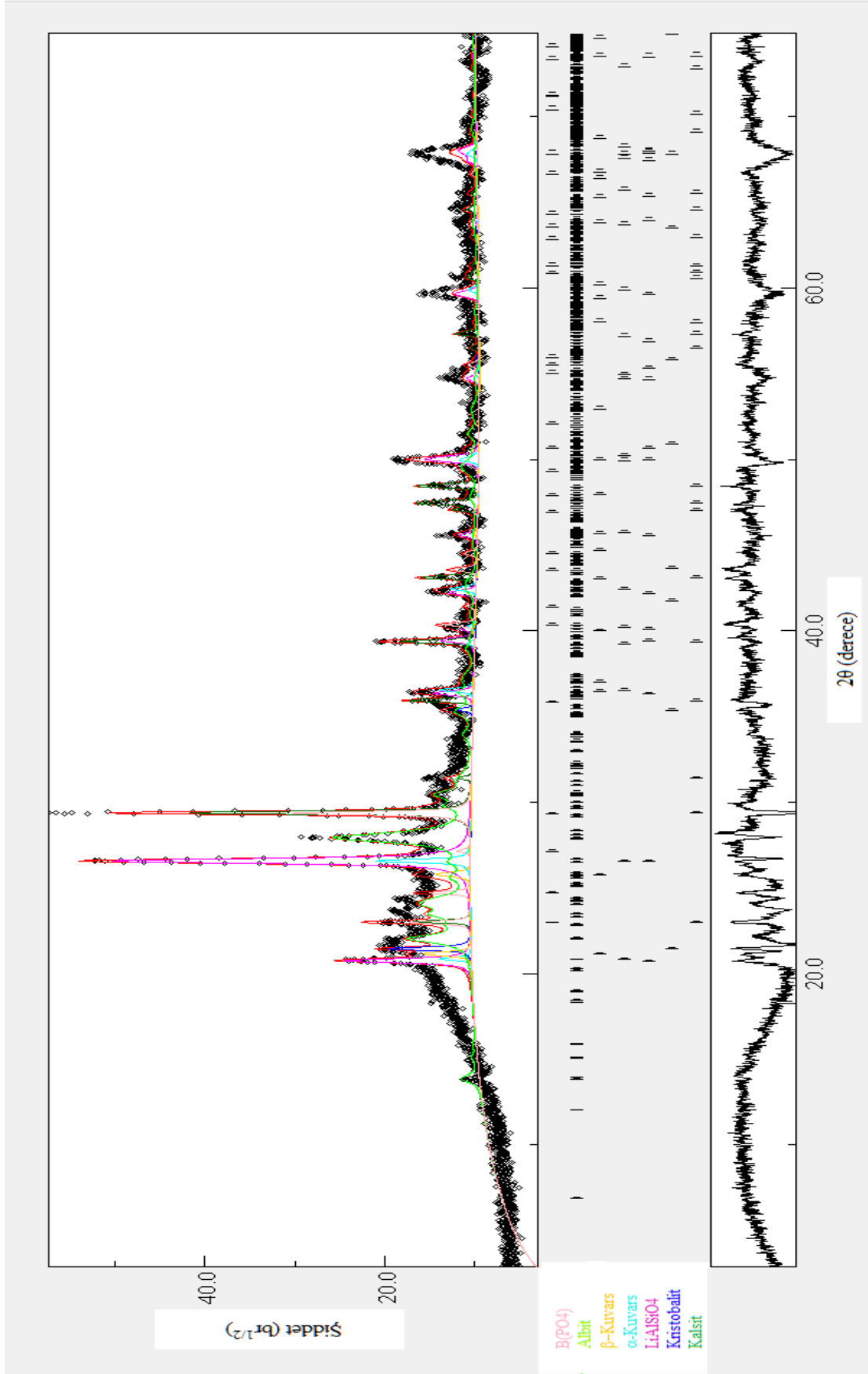


Şekil 4.5 P2 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği

P₂ numunesinde eritken madde katkısının artmasıyla (101) düzleminin bulunduğu fazın şiddetinin arttığı Şekil 4.6 da görülmektedir. Burada katkı miktarı arttıkça B³⁺, Al³⁺ kasyonlarının β-kuvars fazının korunmasında ve α-kuvars fazının oluşumunun yavaşlattığı ve bu sebeple pik şiddetlerinde artış gözlemlendiği düşünülmektedir [30,35].

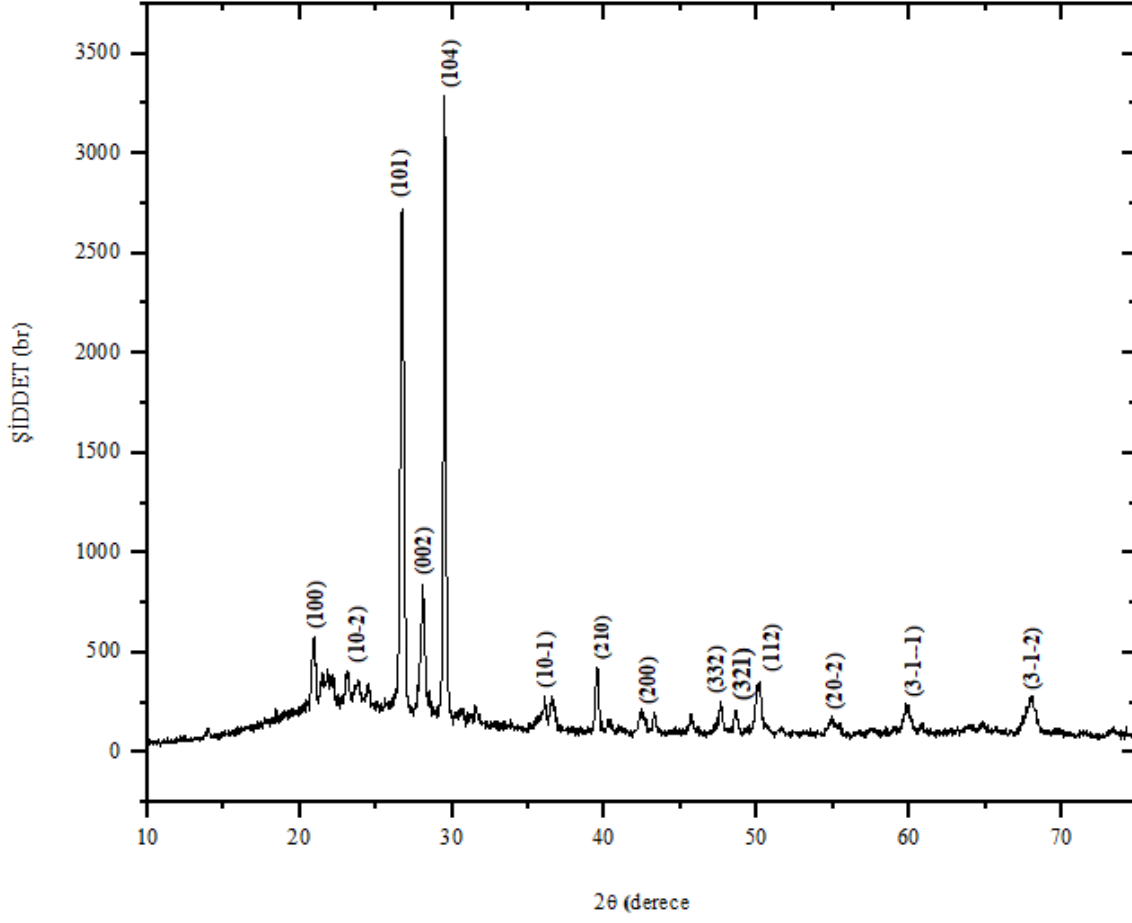


Şekil 4.6 P₂ numunesi için XRD grafiği

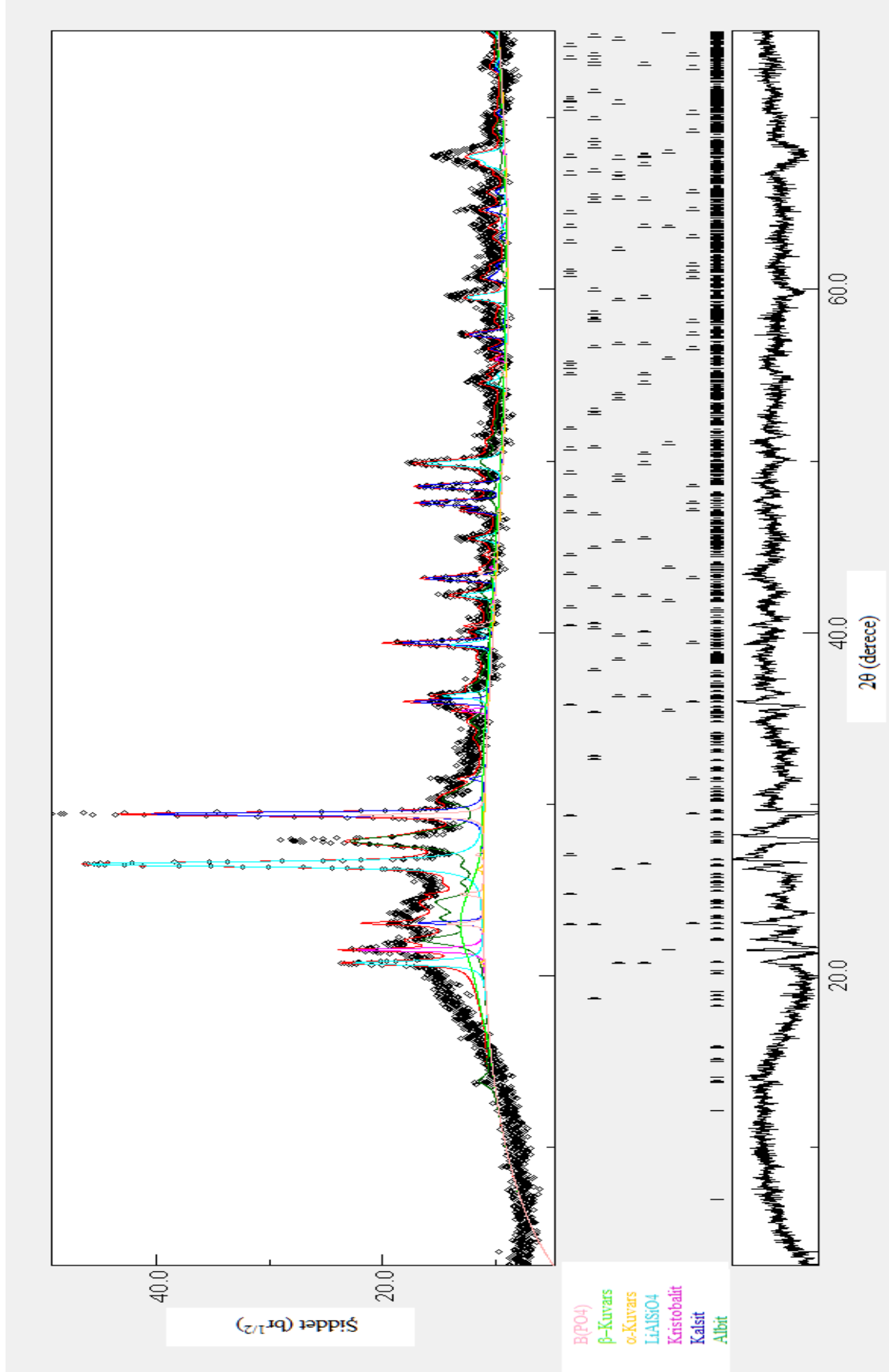


Şekil 4.7 P3 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği

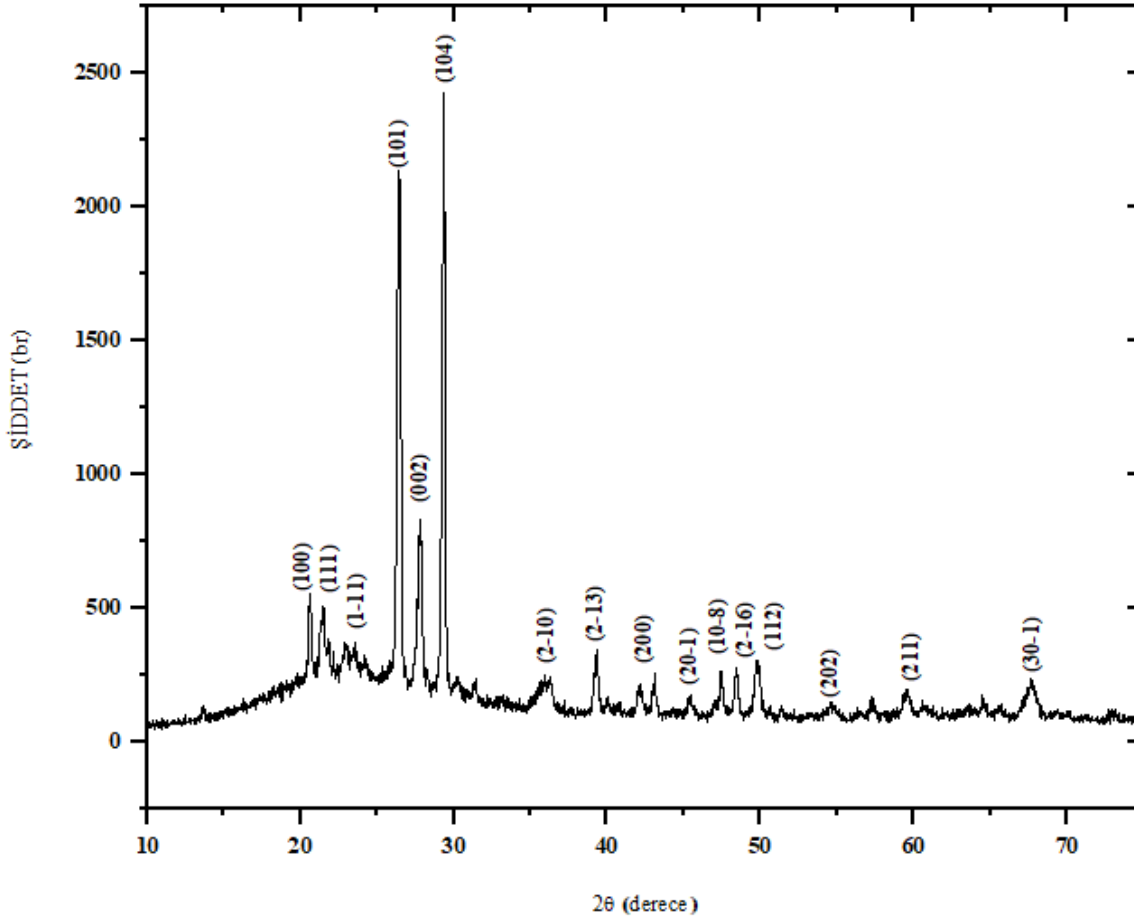
P₃ numunesinde üleksit katkısının artmasıyla kalsit fazındaki tanecik büyümesi kristalin (104) düzleminde şiddetini artırdığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.8 P₃ numunesi için XRD grafiği



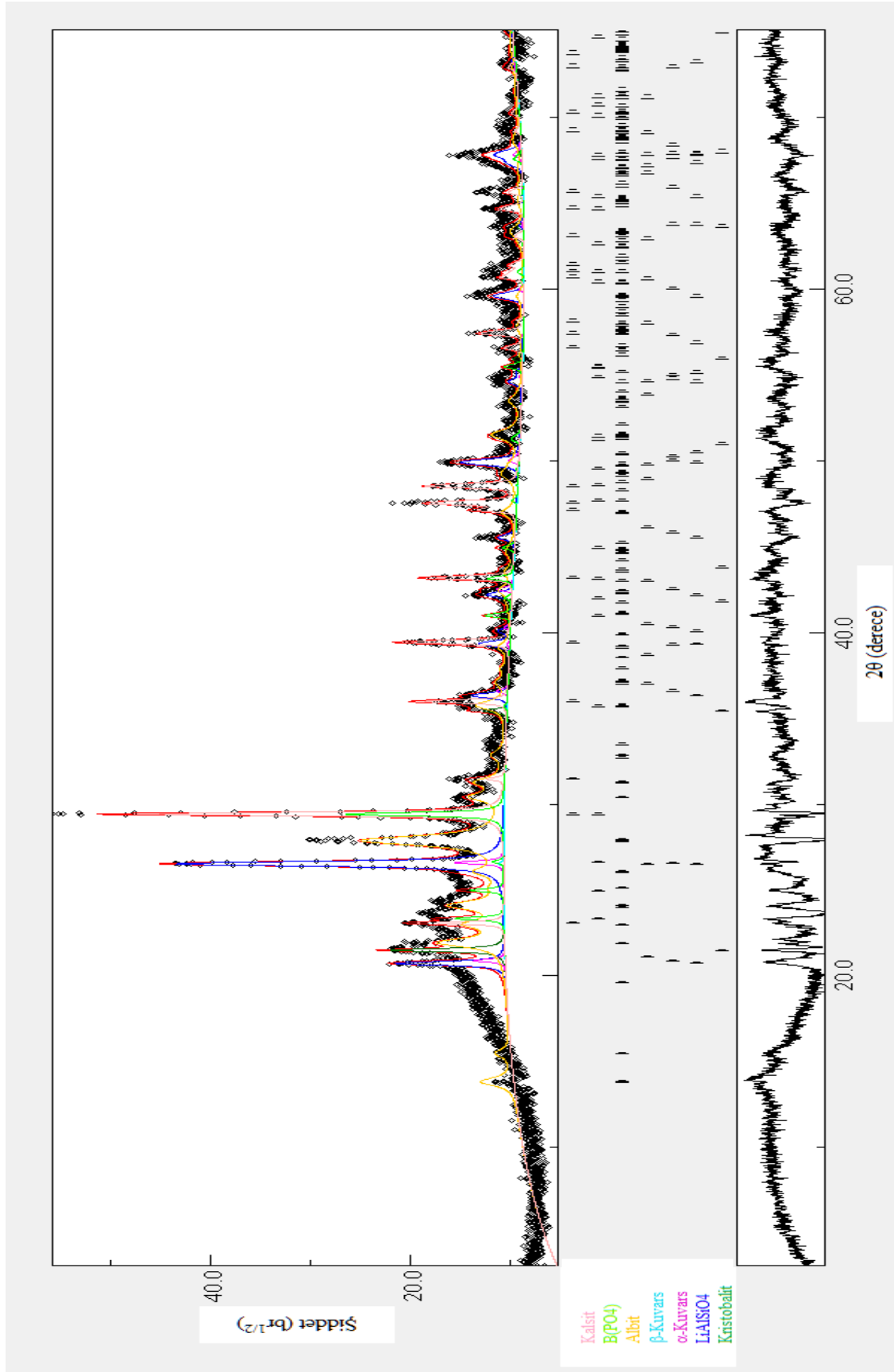
Şekil 4.9 P4 numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği



Şekil 4.10 P4 numunesi için XRD grafiği

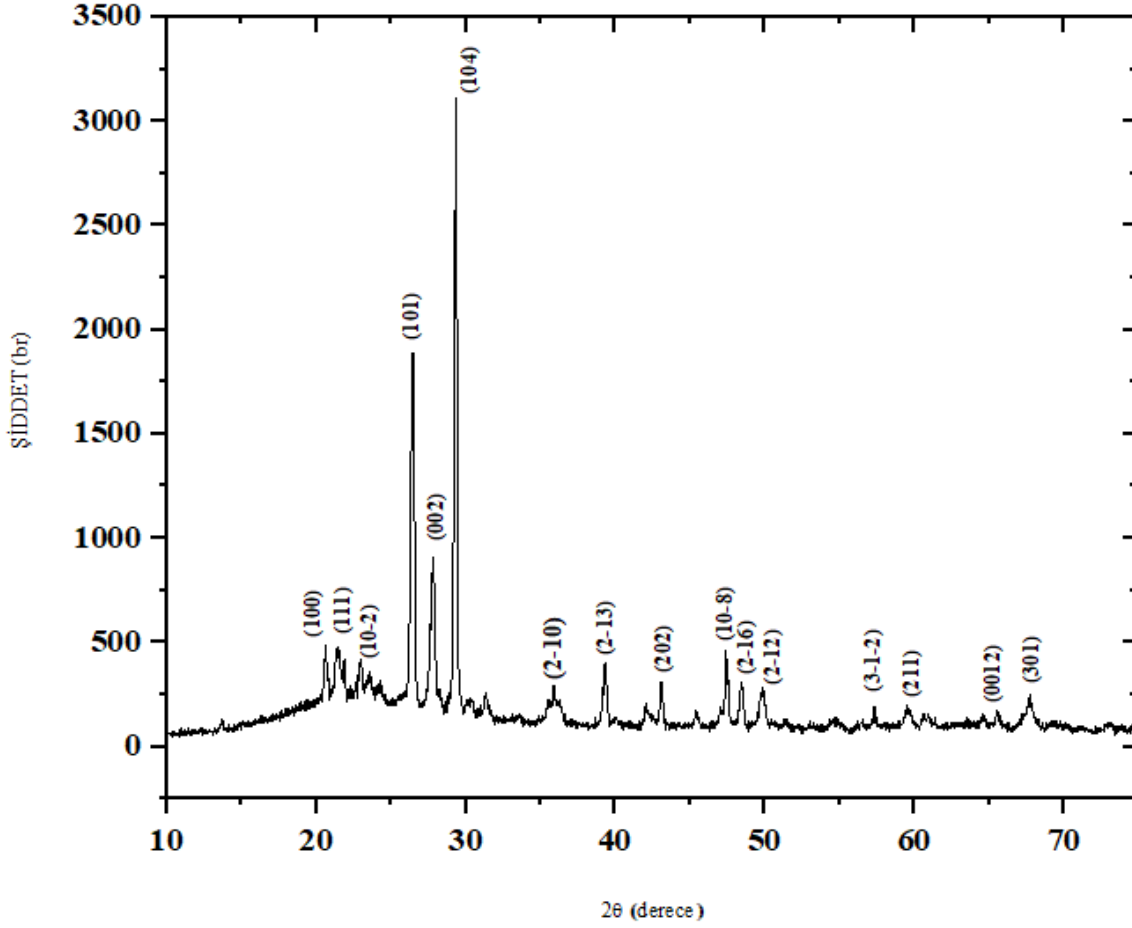
P₄ numunesinde üleksit artışı kalsit dışındaki diğer fazlarda da kristalleştirmeyi artırdığı kristobalit fazında (111) düzleminin oluştuğu, SiO₂ basit kimyasal kompozisyonuna sahip olmasına karşın, yapının yarı kararlı olması, faz geçişlerinin termodinamik şartlar altında birden fazla opsiyona sahip olmasına sebep olmaktadır.

P₀₋₅ arası numunelerin kütlelerinde SiO₂ fazlarının farklı konsantrasyonlarda olduğu ve konsantrasyon artışının üstel olmadığı, sinterleme sıcaklığının düşürülüp üleksit katkısının artırılmasının bu durumun çözümü olacağı düşünülmektedir. Fakat bu çalışmada için %5 katkı miktarından sonra yalnızca sinterleme sıcaklığı düşürülüp katkı miktarı %5 üleksit eritken madde olarak sabit tutulmuştur [13,32,36].

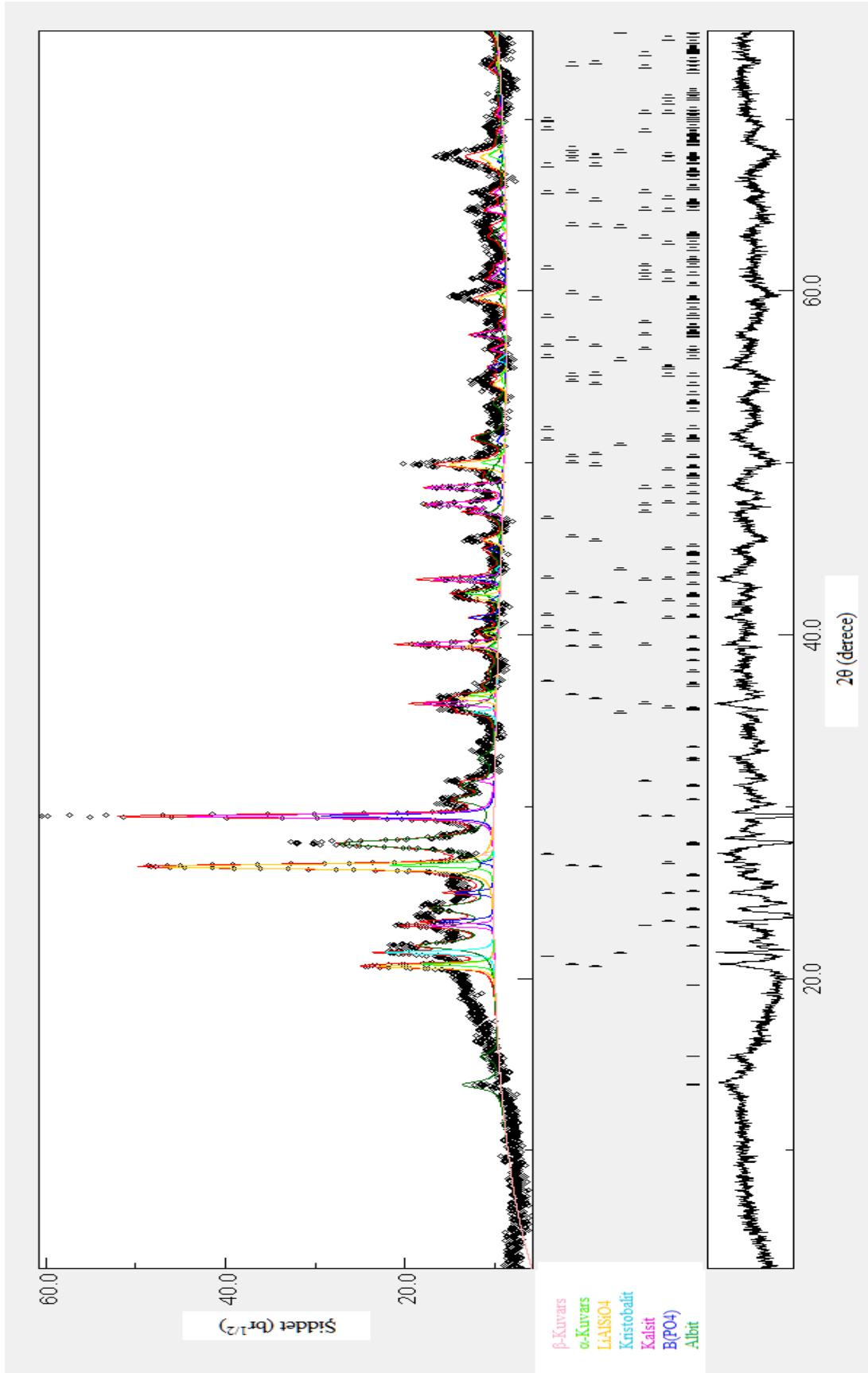


Şekil 4.11 P5 (1100) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği

Üleksit katkısının artışı ile kalsit fazının (104), (2-10), (2-13), (202) ve (10-8) düzlemlerindeki şiddetin artışı Şekil 4.11 ve 4.12 de görülmektedir.

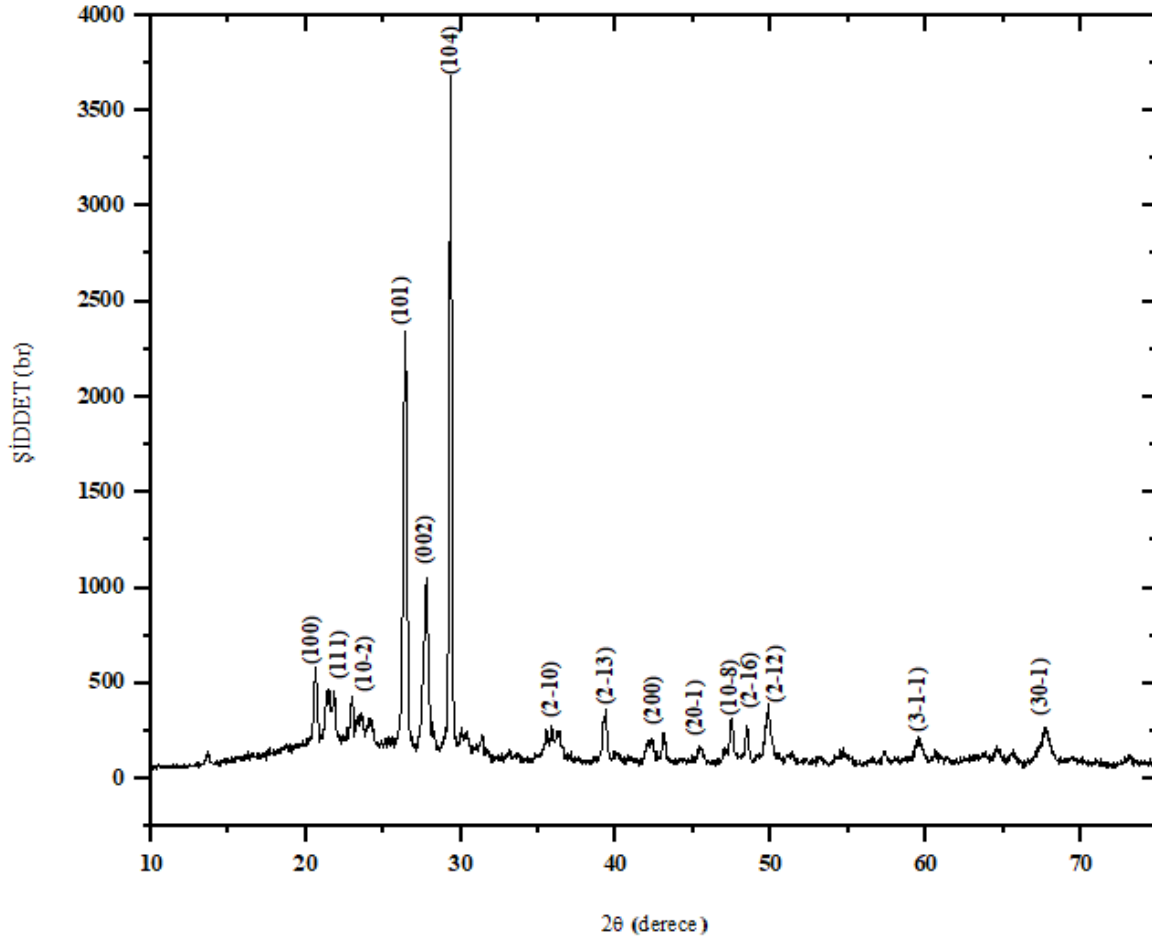


Şekil 4.12 P5(1100) numunesi için XRD grafiği

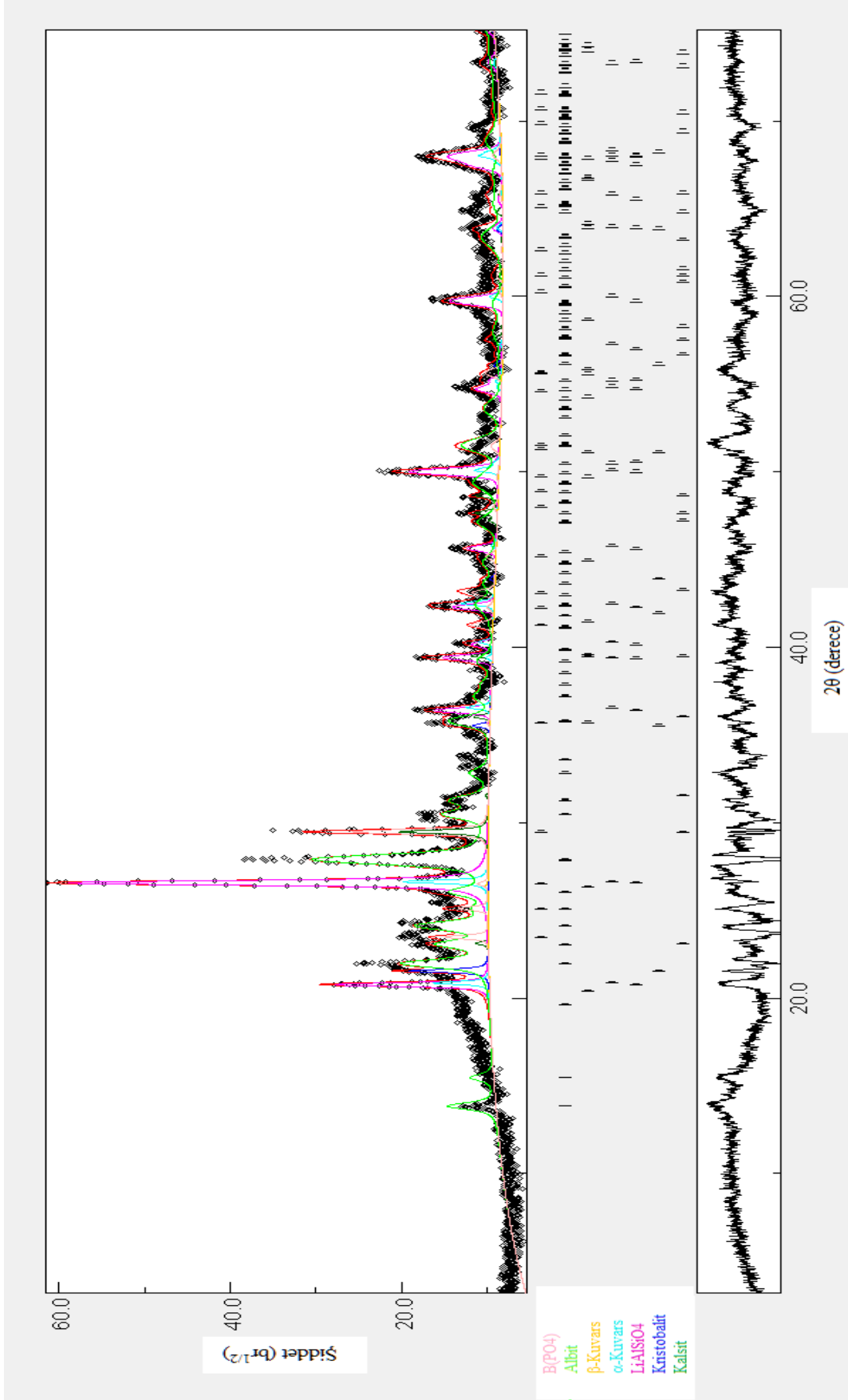


Şekil 4.13 P5(1050) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği

Şekil 4.13 de (104) düzleminin şiddetinin arttığı fakat diğer kalsit piklerinin azaldığı gözlenip, eritken maddelerin sıcaklıkla tanecik büyümesine katkısının azaldığı ve sinterleme sıcaklığının düşürülmesinin polikristal kütle içerisinde kümelenmelere sebep olacağı düşünülmektedir [37].

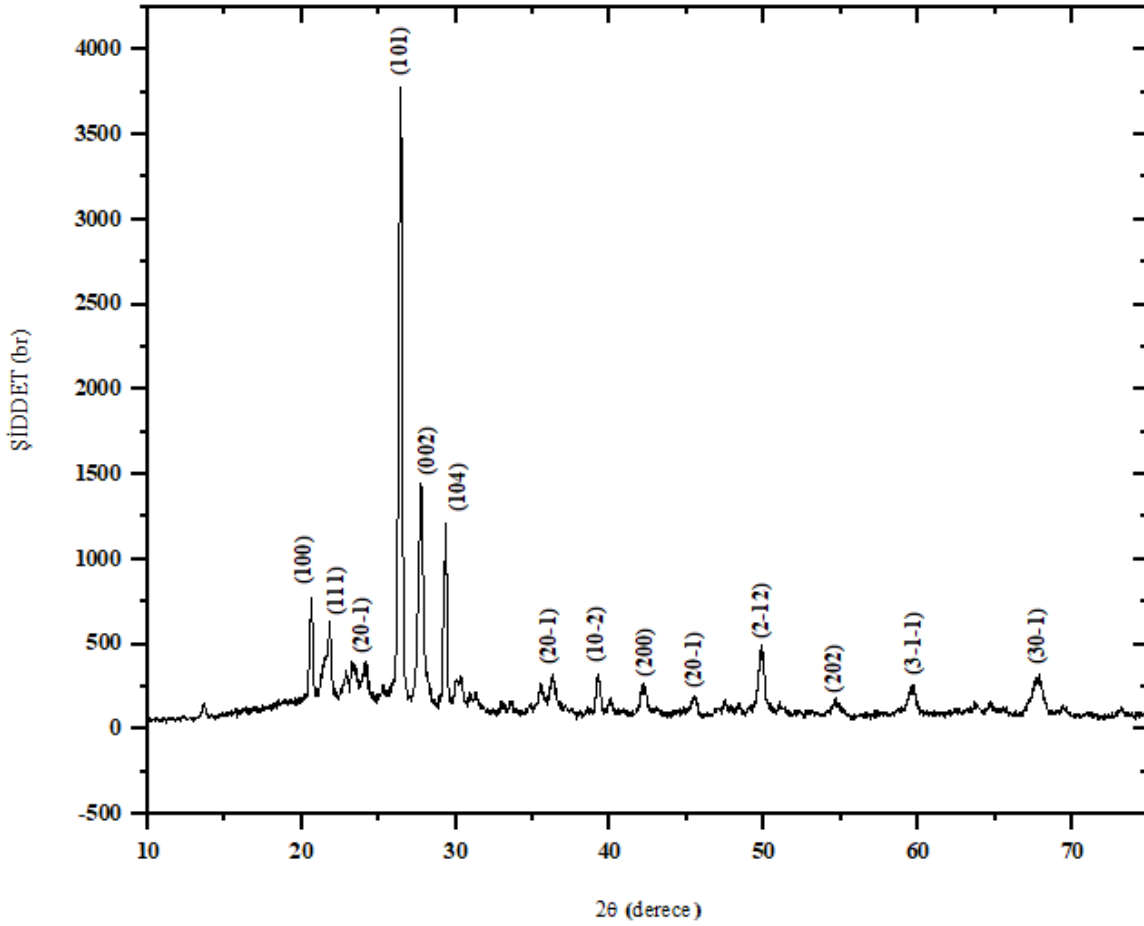


Şekil 4.14 P5(1050) numunesi için XRD grafiği

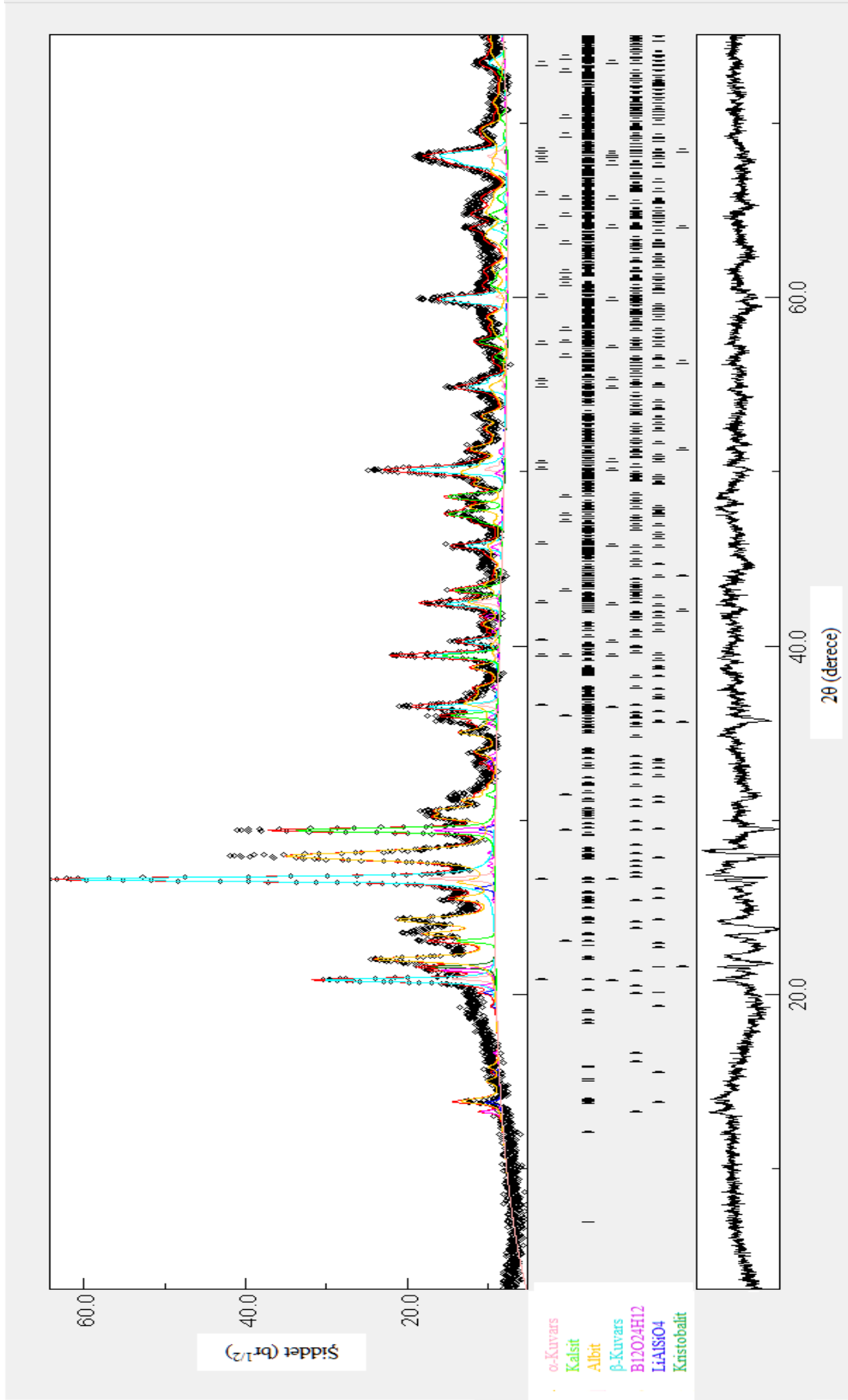


Şekil 4.15. P5(1000) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği

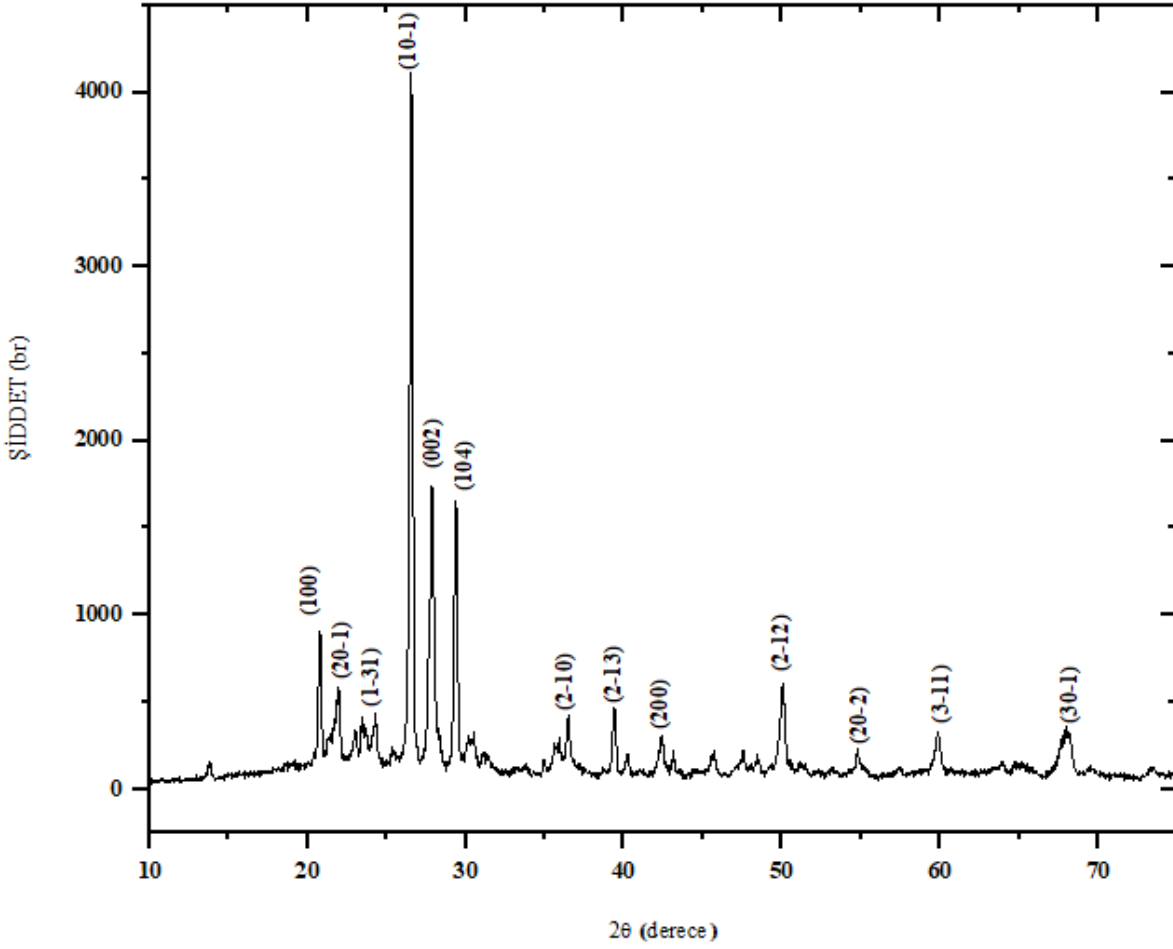
P5 (1000) numunesinin sinterleme sıcaklığının düşmesiyle beraber eritken madde üleksitin kalsit fazındaki tanecik büyümelerine etkisinin (104) düzlemine ait pikte gözlemlenmektedir. Bunun sebebinin üleksit yapısında bulunan H₂O moleküllerinin buharlaşması ve OH bağlarının kopması esnasında oluşturduğu porozitelerden kaynaklandığı ve bu porozitelerin tanecik temaslarına dolayısıyla tanecik sınırlarının büyümesine engel olduğu gözlenmektedir [32].



Şekil 4.16 P5(1000) numunesi için XRD grafiği



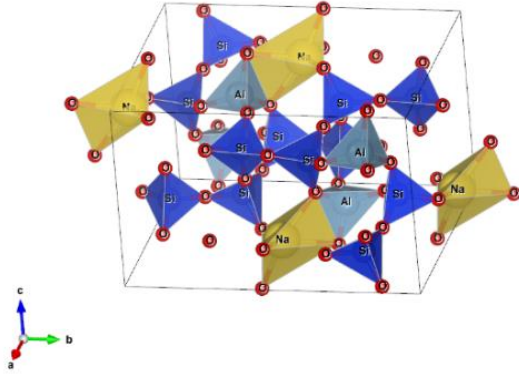
Şekil 4.17 P5(950) numunesinin Rietveld Refinement analiz grafiği



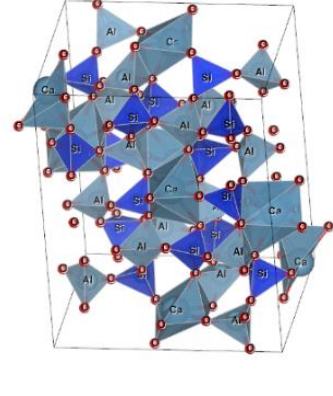
Şekil 4.18 P5(950) numunesi için XRD grafiği

Sinterleme sıcaklığının düşmesiyle β -kuvars fazının silikat gruplarının içerdiği safsızlıkların katyonlarınca stabilize edildiği (10-1), (100), (20-1) ve (2-12) piklerinde SiO_2 gruplarının etkin faz olduğu gözlemlenmektedir. Özellikle (10-1) pikinde β -kuvars fazı, saf halde buldukların çakışık fazda bulunmaları nadir bir durum olmakla birlikte α -kuvars fazının tam olarak formunu oluşturamadığı Şekil 4.17’ de görülmektedir. $\text{B(PO}_4\text{)}$ kristali yerini yeni oluşan $\text{B}_{12}\text{O}_{24}\text{H}_{12}$ (metaborik asit) kristaline bıraktığı ve bor atomlarının kalsit büyümesine katkı sağlamaya devam ettiği şekil 4.17 deki R.R. analizinde gözlemlenmektedir [38].

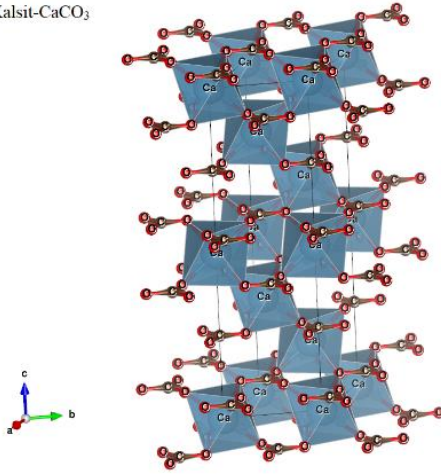
Albit



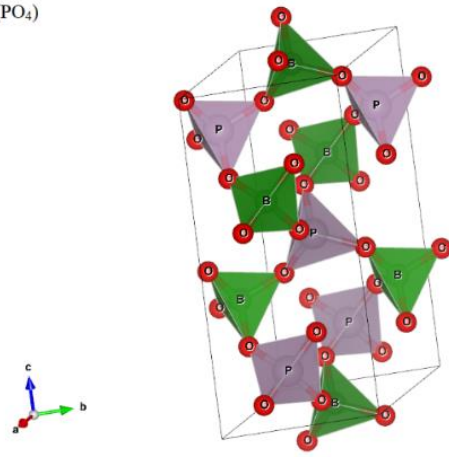
Anortit



Kalsit-CaCO₃

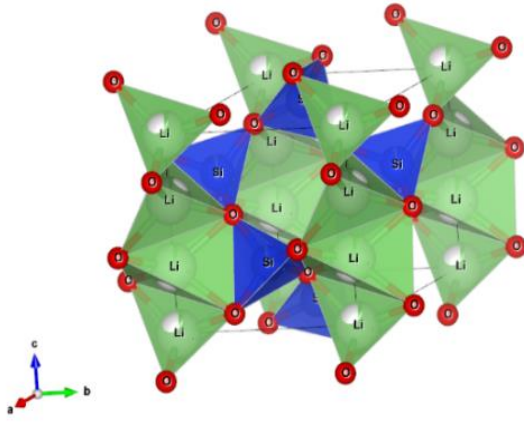


B(PO₄)

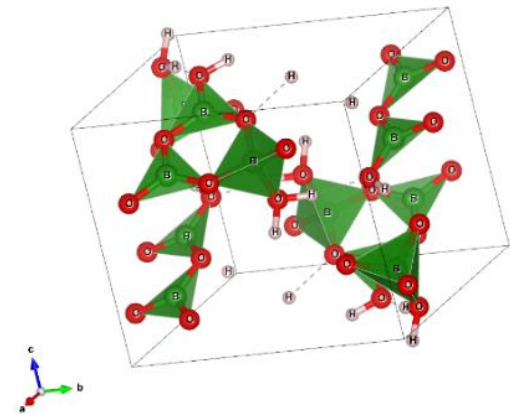


Şekil 4.19 Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan (Cif) verilerin VESTA ile hazırlanmış polihedral gösterimleri [35,39,40,41]

LiAlSiO₄

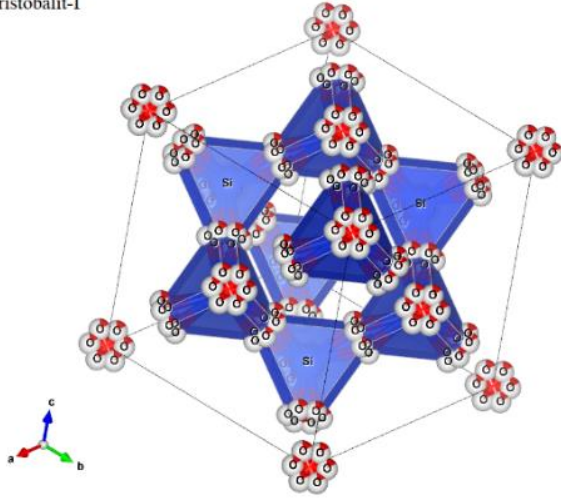


B₁₂O₂₁H₁₂



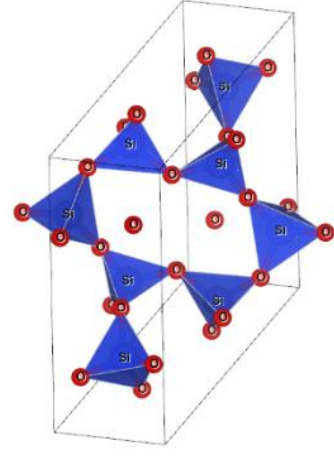
Şekil 4.20 Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan (Cif) verilerin VESTA ile hazırlanmış polihedral gösterimleri [30,42]

Kristobalit-I

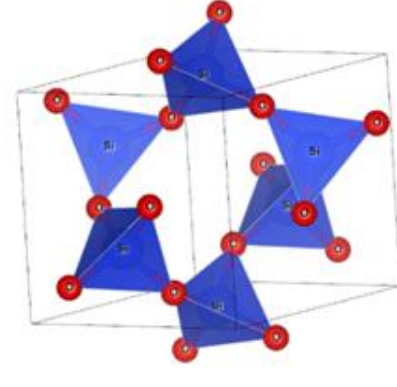
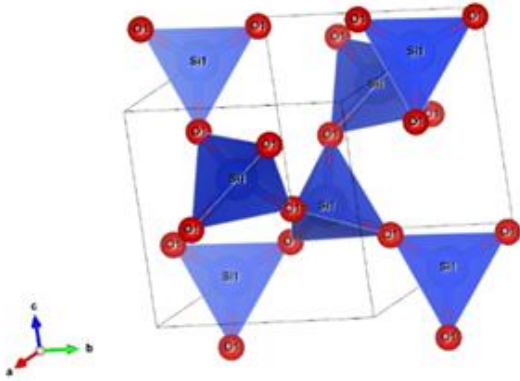


α -Kuvars

Kristobalit-II

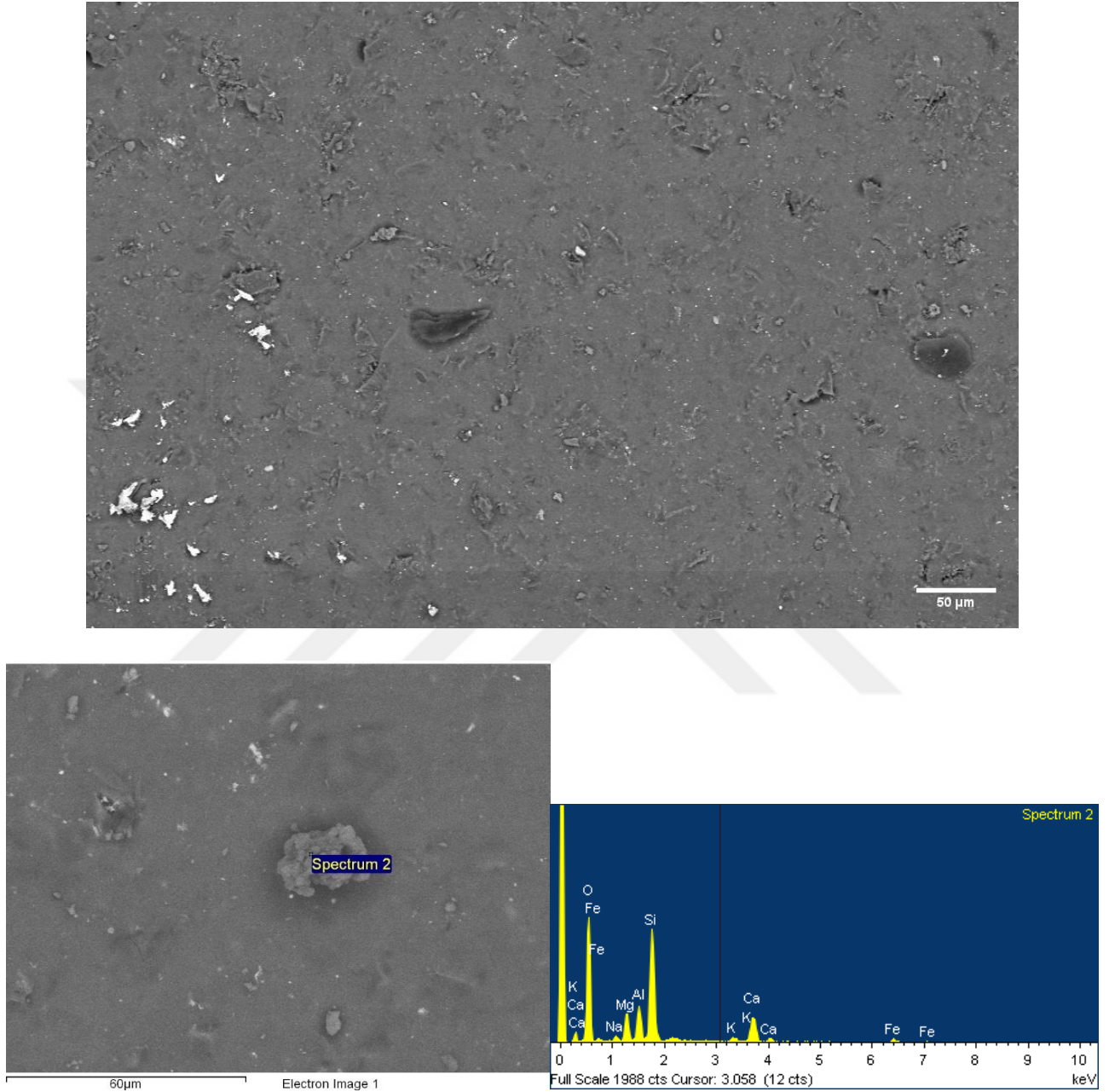


β -Kuvars



Şekil 4.21 Rietveld Refinement (R.R.) yöntemi için kullanılan (Cif) verilerin VESTA ile hazırlanmış polihedral gösterimleri [36,43,44,45]

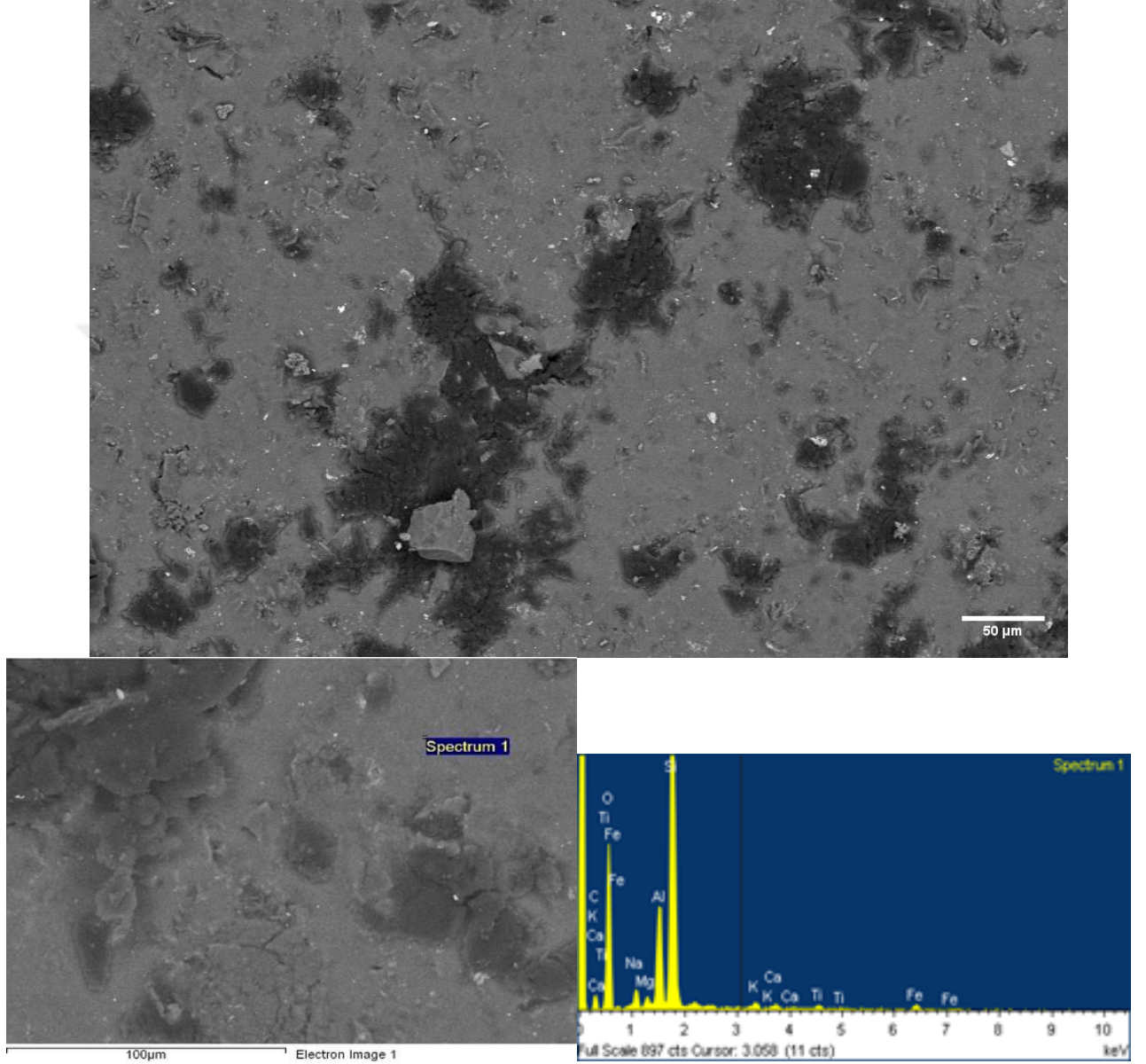
4.2 SEM sonuçları



Şekil 4.22 P0 numaralı numunenin 500x ve 3000x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

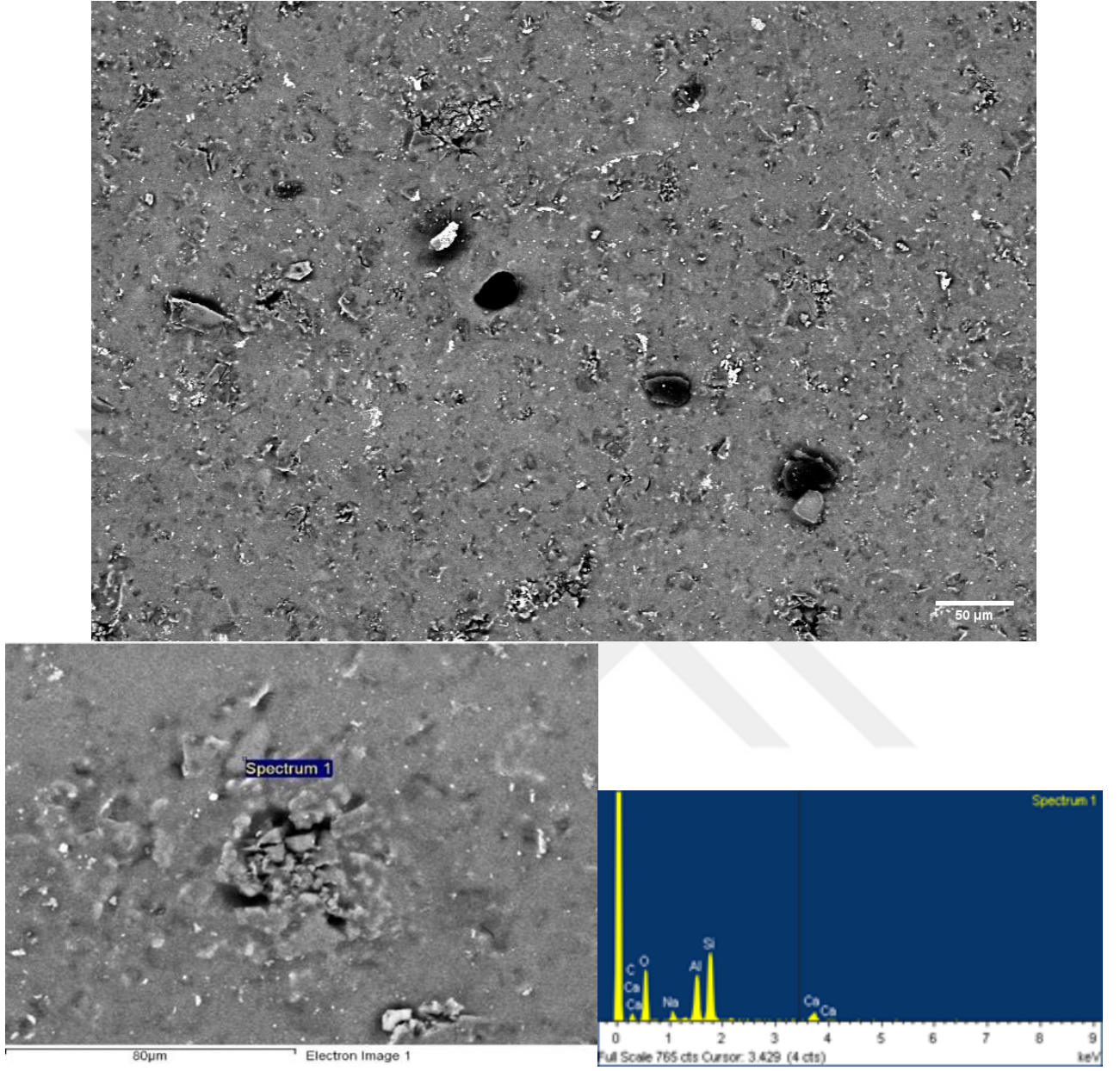
Şekil 4.22 da görüldüğü üzere katkısız P₀ numunesinin bir hayli camsı-amorf yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Görüntüde gözlenen beyaz bölgelerin EDX sonuçların beliren bentonit kil minerali içerisinde yapıya etkisi azımsanmayacak miktarlarda bulunan Fe₂O₃ safsızlığından ve

benzeri metal safsızlıklardan kaynaklandığı ve elektron demetlerinin bu bölgelerde yüklenmelere sebep olduğu için daha parlak ve belirgin olduğu gözlenmektedir [34, 46].



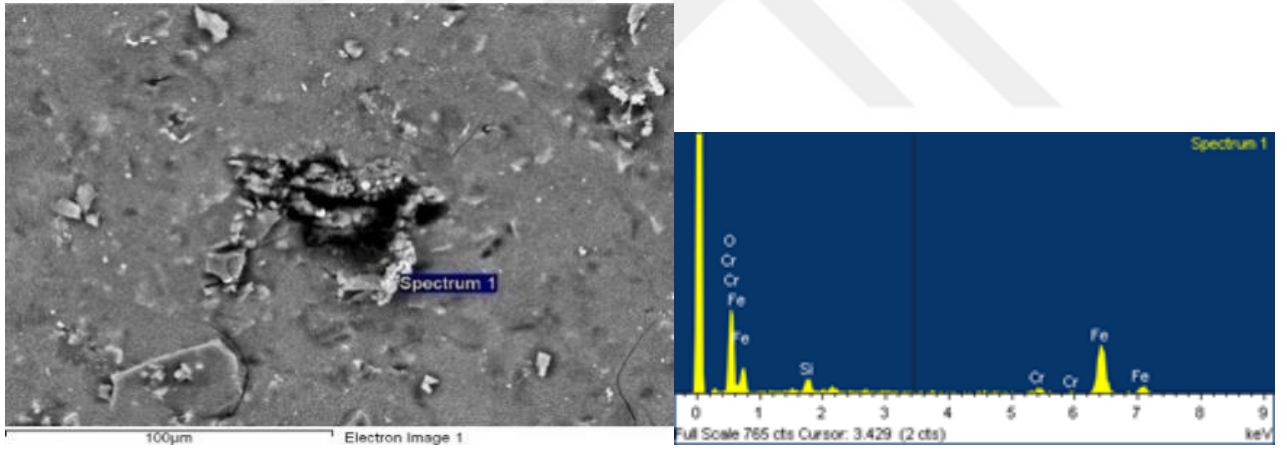
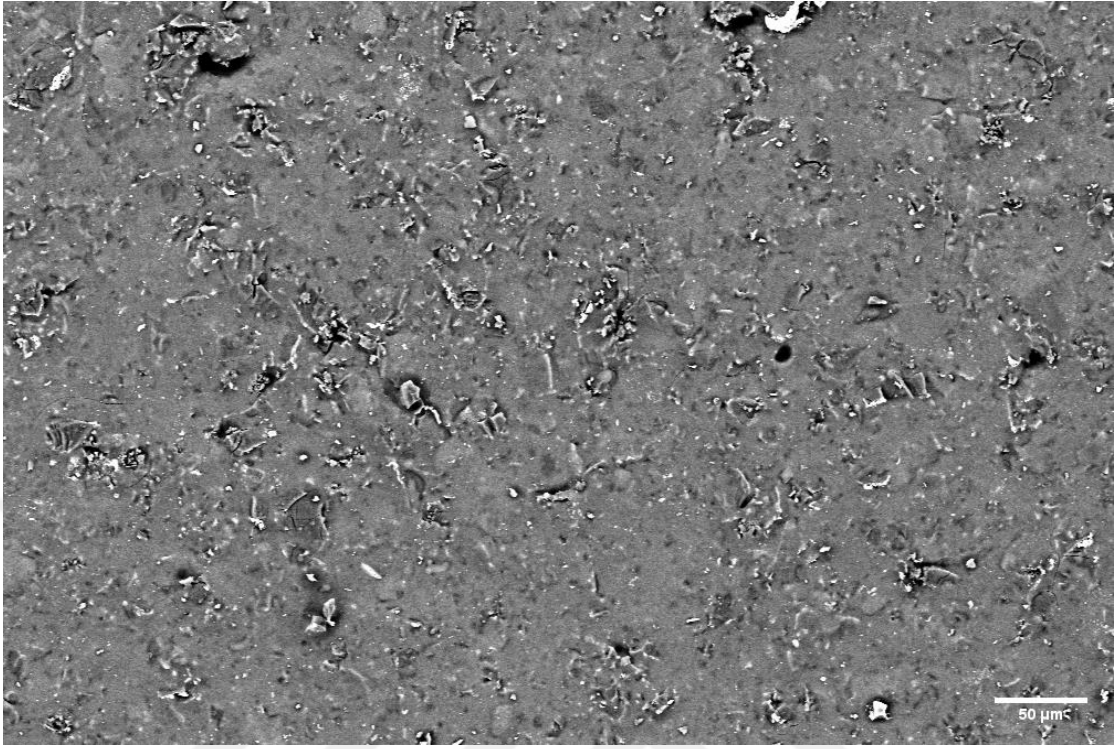
Şekil 4.23 P1 numaralı numunenin 500x ve 2000x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

Numunenin yüzey alanı boyunca belirgin şekilde gözlemlenen siyah bölgelerin üleksit katkısının artışıyla büyüyen kalsit kristali olduğu düşünülmekte, P₁ numunesi için bu fazın, katkı miktarının az olmasından dolayı düzgün yayılım göstermediği şekil 4.23 de gözlemlenmektedir.

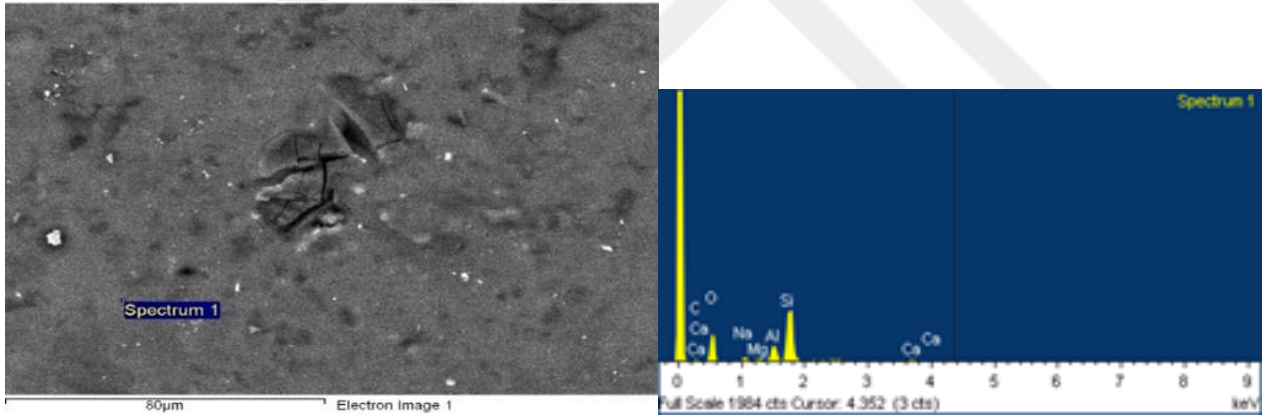
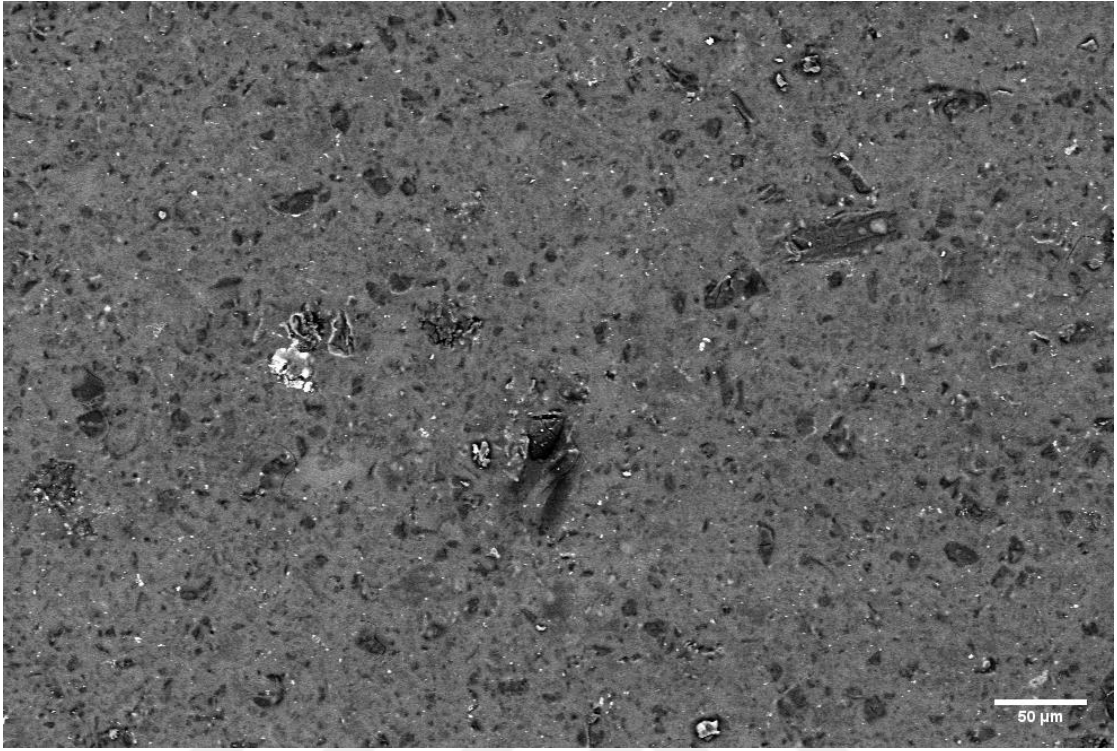


Şekil 4.24 P2 numaralı numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

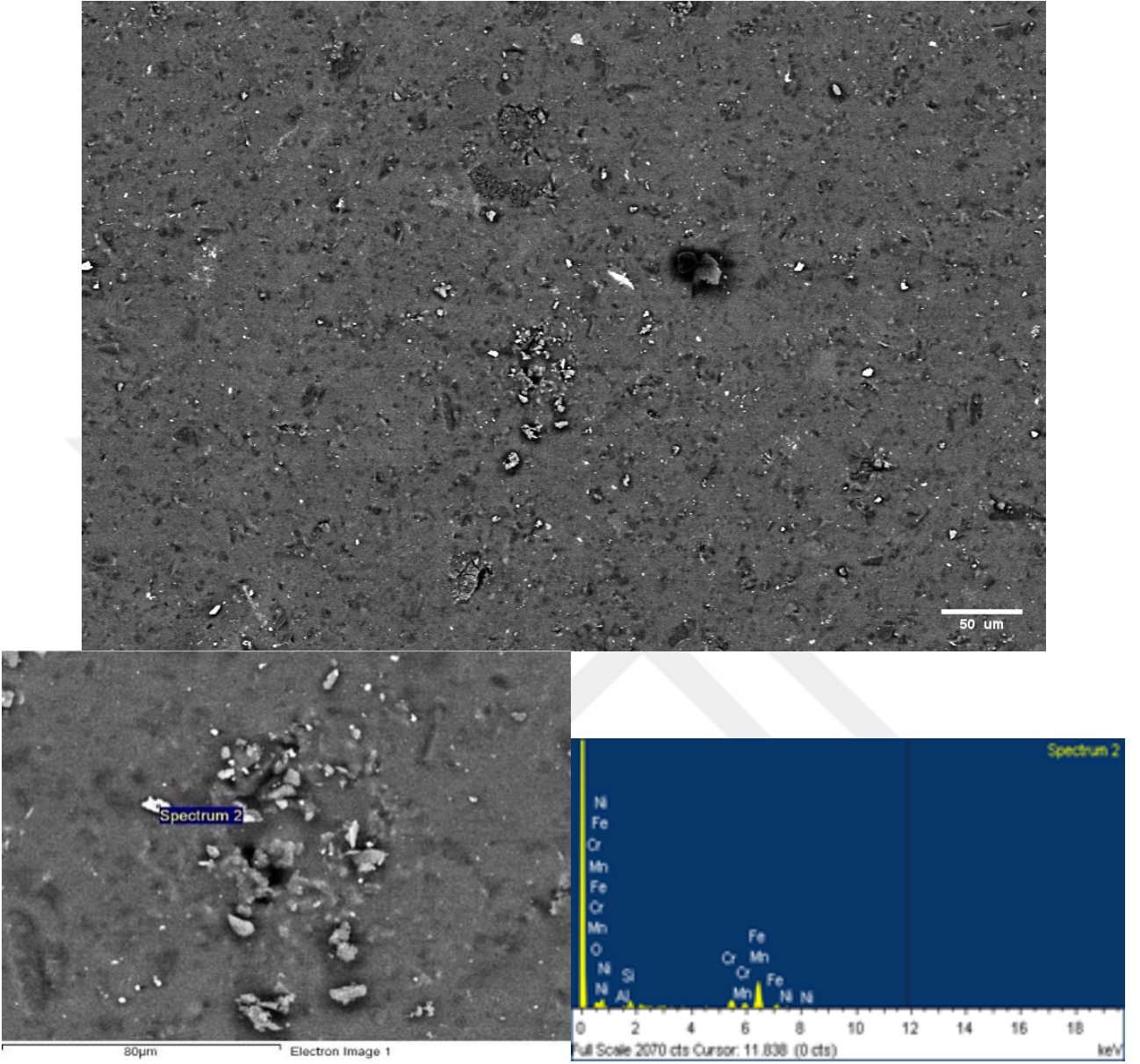
Katkı miktarının artışıyla birlikte kuvars ve kalsit fazlarında oluşan kümelenmeler ve yığılmalar şekil 4.24 deki P₂ numunesinin (SEM) görüntüsünde gözlenmektedir.



Şekil 4.25 P3 numaralı numunenin 500x ve 2000x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

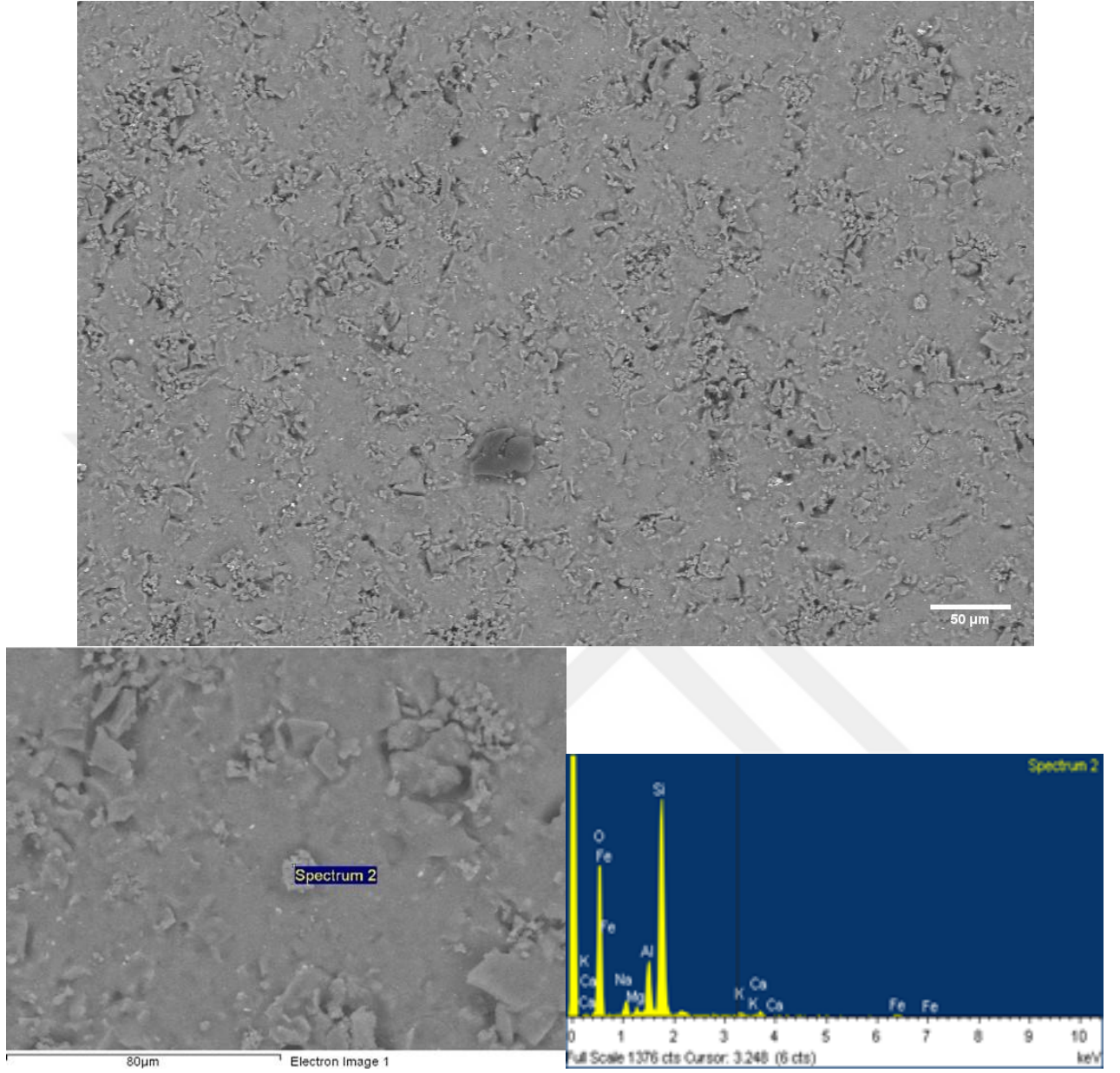


Şekil 4.26 P4 numaralı numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü



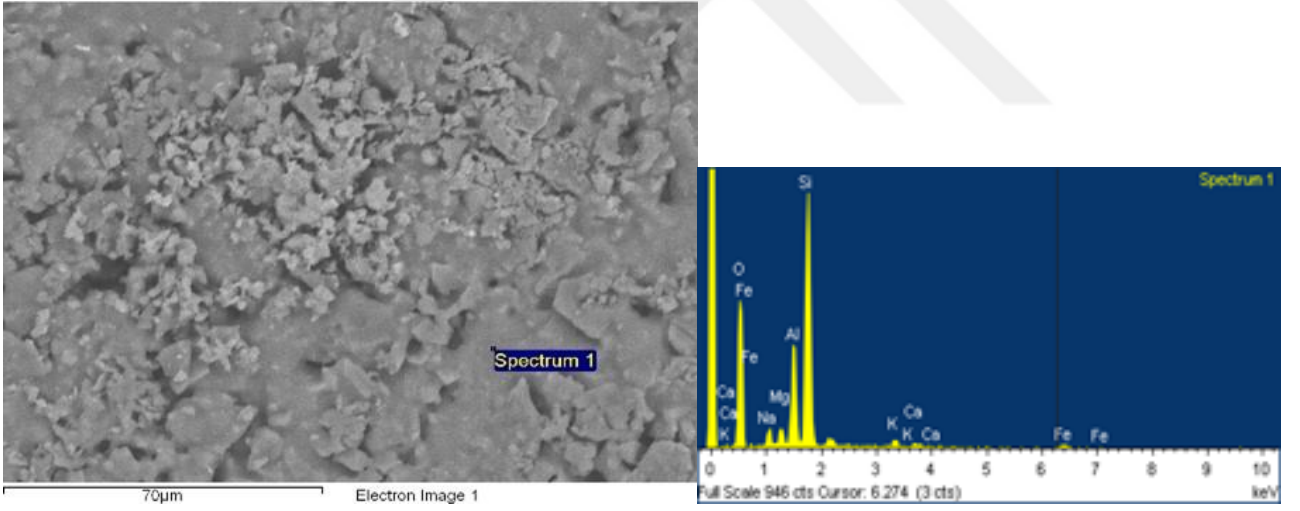
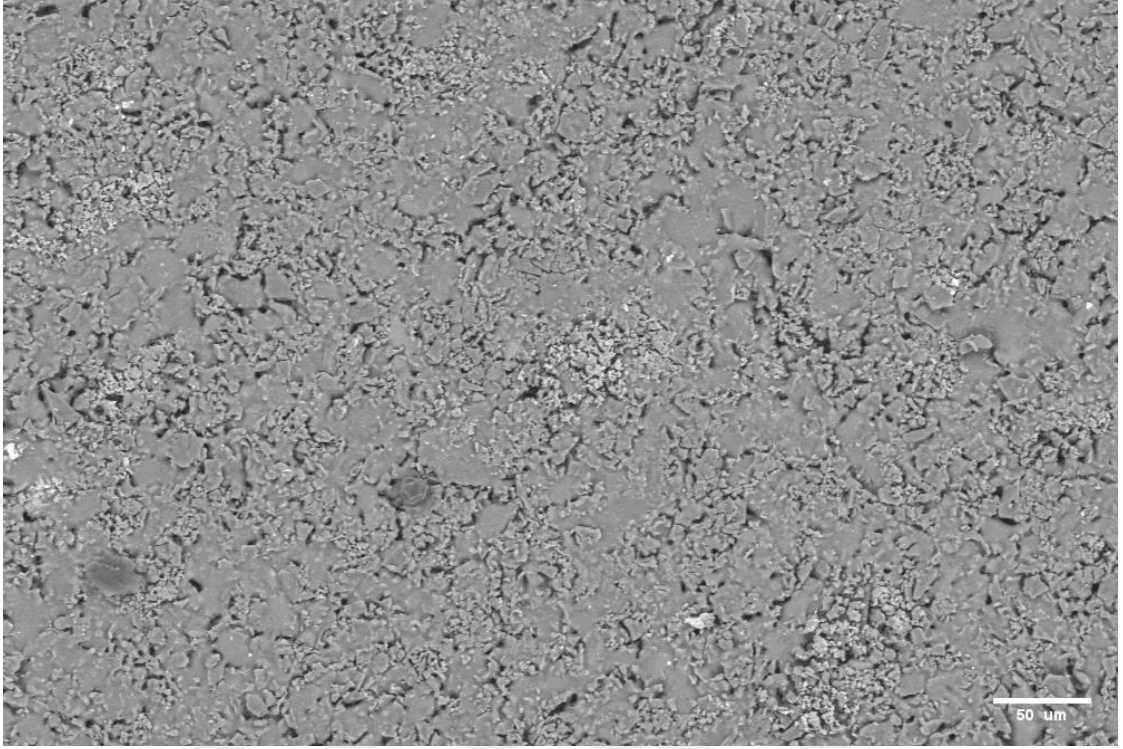
Şekil 4.27 P5 numaralı 1100 °C de sinterlenen numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

P₃, P₄ ve P₅ numuneleri için katkı miktarının artmasıyla kuvars, albit ve kalsit fazlarında düzgün dağılım olduğu, tanecik boyutlarının büyümesiyle homojen bir yapı numunelere ait (SEM) görüntülerinde gözlemlenmektedir.

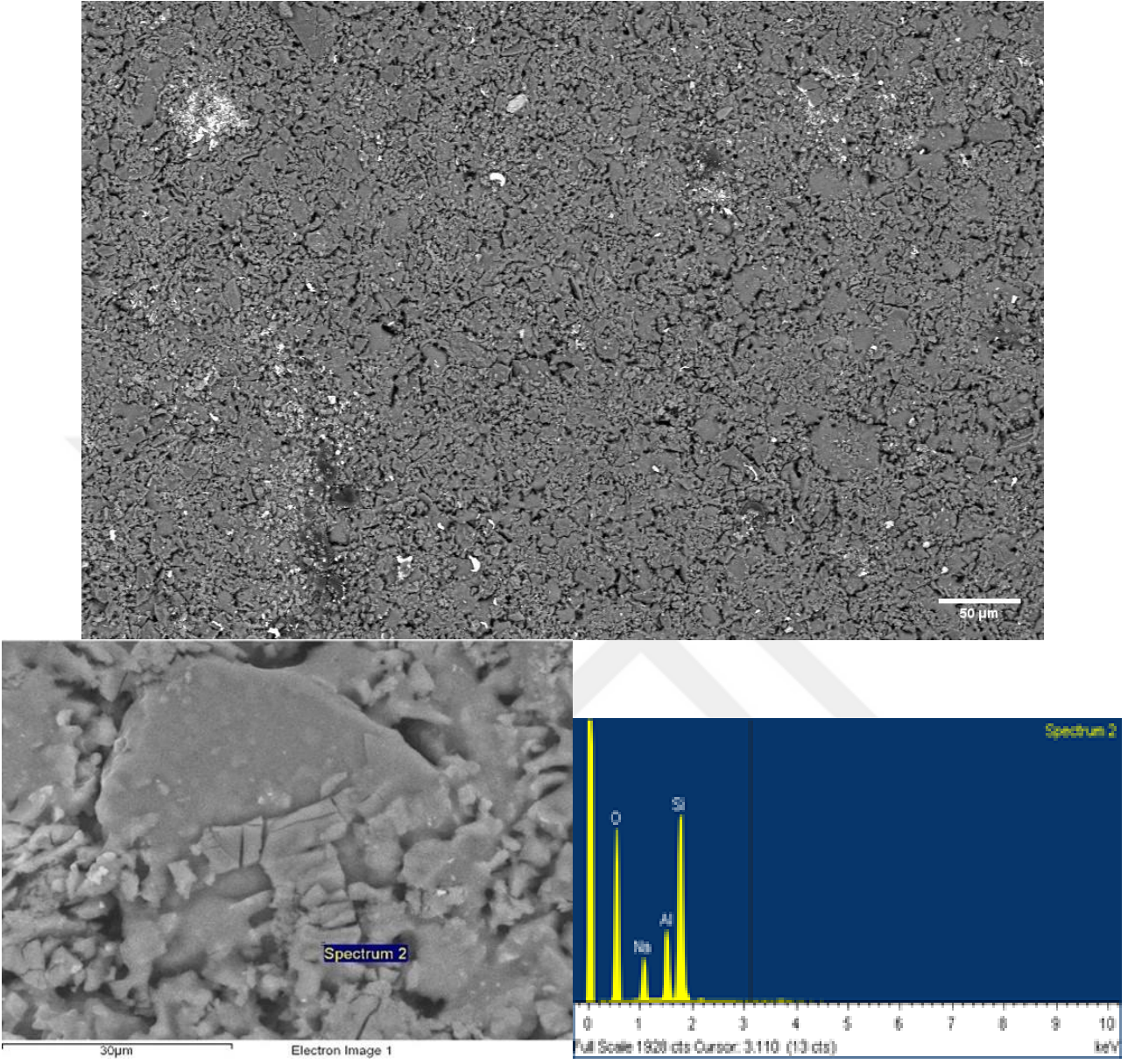


Şekil 4.28 P5 numaralı 1050 °C de sinterlenen numunenin 500x ve 2500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

1050°C sıcaklığında sinterlenen P₅ numunesinin şekil 4.28 teki görselinde az da olsa porozite oluşumları gözlenmektedir fakat yığılma ve kümelenmelerde bir artış olmamıştır.

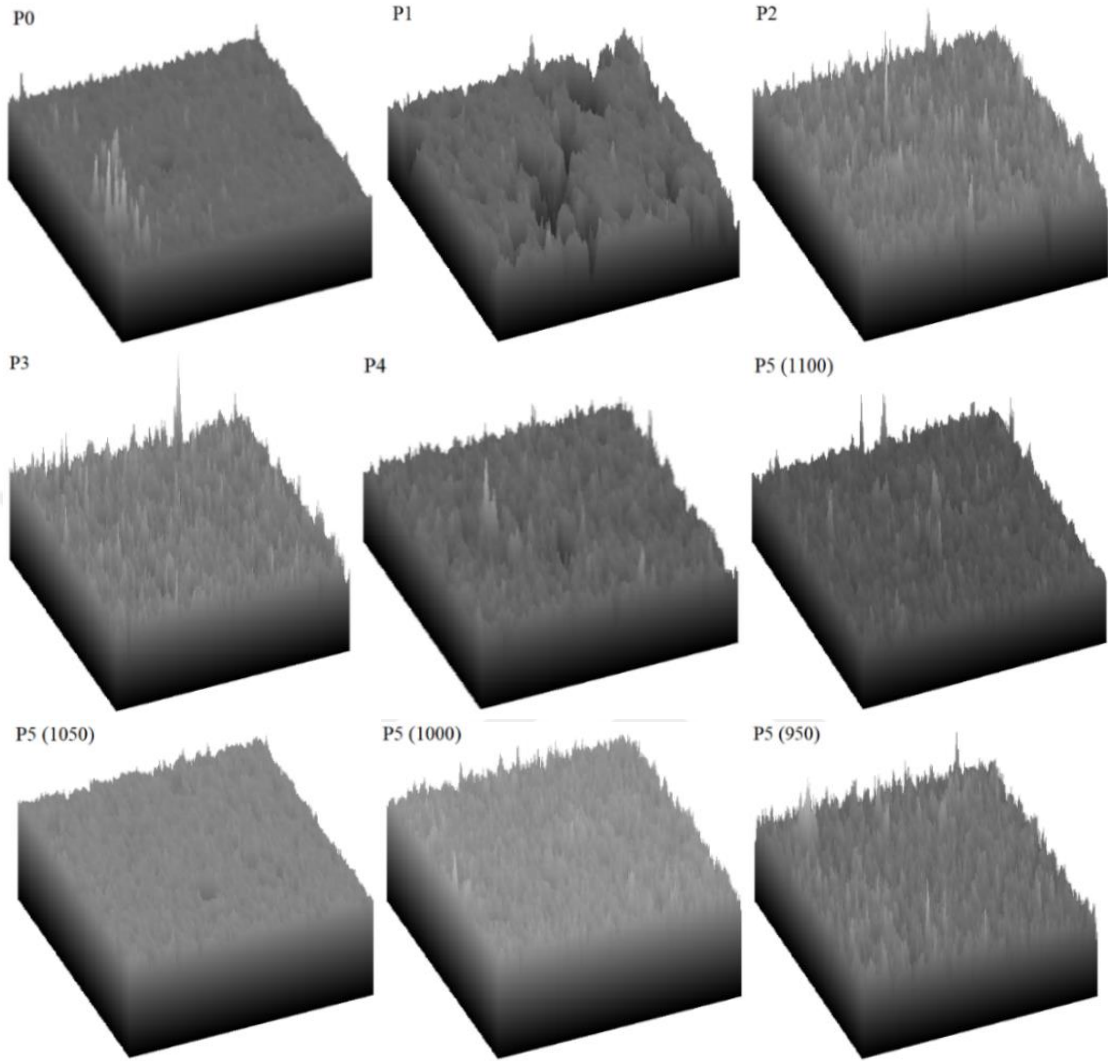


Şekil 4.29 P5 numaralı 1000 °C de sinterlenen numunenin 500x ve 2700x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü



Şekil 4.30 P5 numaralı 950 °C de sinterlenen numunenin 500x ve 5500x yakınlıkta SEM görüntüsü ve EDX ölçümü

1000°C ve 950°C de sinterlenen numunelerde bentonit ve üleksit mineralleri içerisinde bulunan H₂O ve OH moleküllerinin sebep olduğu porozitelerin artışı, taneciklerin temaslarında azalma olduğu ve safsızlıklardaki kümelenmelerde artışlar gözlenmektedir.



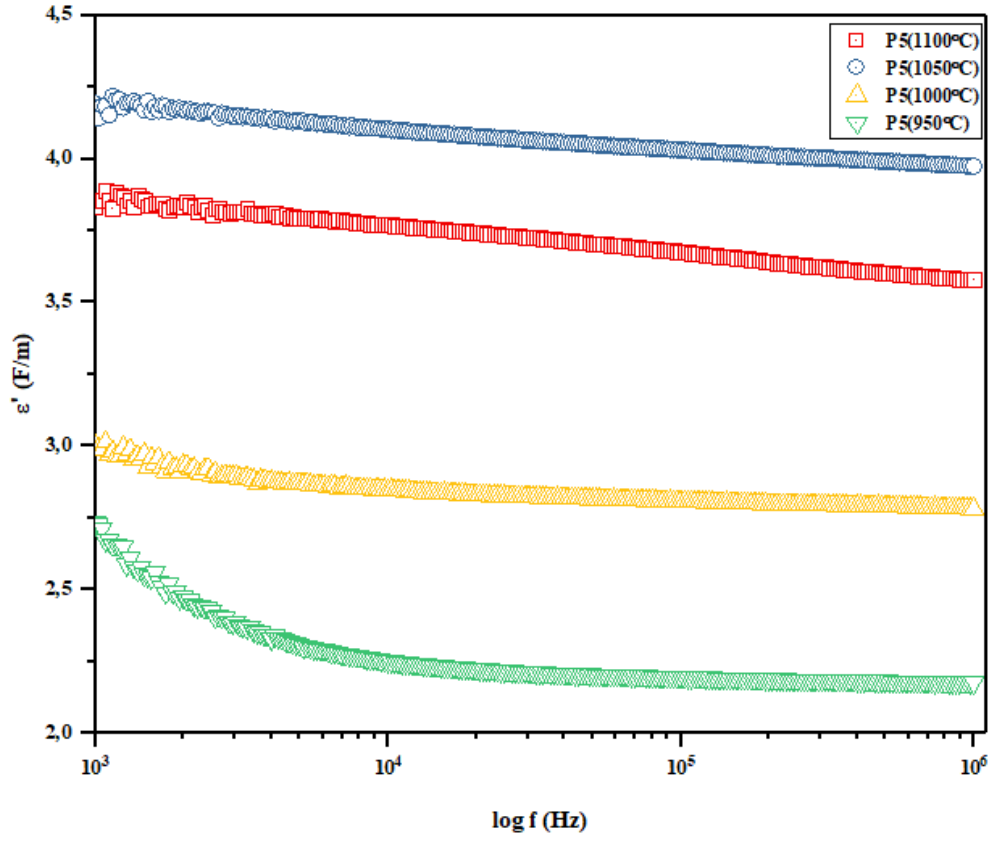
Şekil 4.31 P_{0-5} ve P_5 (1100° - 950°) numaralı numunelerin Fiji ImageJ programı kullanılarak oluşturulan yüzey görüntüsü

Şekil 4.31 da görülen yüzey değişimi görüntüleri sahil olmamakla birlikte yüzey morfolojisi hakkında elektron demetlerinin yansıma şiddetine bağlı değişimleri göstermekte ve bu değişimler yüzeyin dağılım formu hakkında bilgi vermektedir. P_1 numunesinin yüzey görüntüsünde porozite benzeri oluşumların, kalsit yığılmalarının üzerine gelen ışın demetlerinin geri yanmaması sonucu oluştuğu gözlenmektedir. Bunun yanında katkı ve sinterleme sıcaklık değişimlerinin, yüzeyin homojen dağılımına porozite oluşumlarına rağmen majör bir etkisi gözlenmemektedir [47,48].

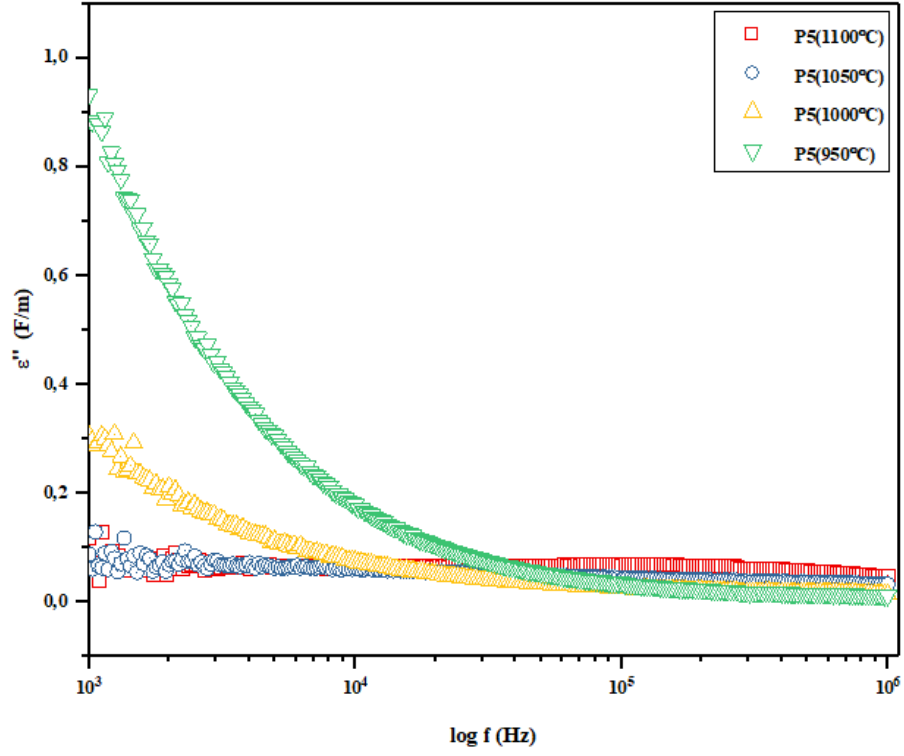
4.3 Empedans ölçümleri sonuçları

Düşük frekanslarda birbiri ile tamamen aynı yönde yönelmiş polarize moleküller AC alanın her döngüdeki yön değişimine, yüksek frekanslarda uyum sağlayamaz. Yüksek frekanslarda moleküller relaksasyon durumuna geçtiklerinde enerjiyi depolayamaz hale gelirler. Polar olmayan büyük moleküller oryantasyonlarını genellikle alçak frekanslarda kaybeder ve relaksasyon süreleri saniye cinsindedir. Polarlanmış daha küçük iyonik türler kHz-MHz frekans bandında milisaniye veya mikrosaniye sürelerinde relaksasyon gösterirler. Bir örneğin bileşenleri, düşük frekanslarda yüksek permitivite değerleri başka bir deyişle kapasitif özellik gösterirken daha fazla sayıda birbirinden farklı dipoller, uygulanan alan ile aynı yönde yönelir ve mümkün olan maksimum enerjiyi depolar. Bu durumda örneğin bileşenleri dielektrik dipol yüklenmesi olayını gerçekleştirir. Frekans yükseldikçe ya da yüksek frekanslarda bu durum yerini düşük permitivite ve kapasitans değerlerine yerini bırakır [23].

Şekil 4.32 de gösterilen permitivitenin reel kısmı sinterleme sıcaklığı ile orantılı olarak artış göstermekte ve bunun sebebi tanecik sınırlarındaki temasın artmasıyla yüzeyler arası polarizasyonun gerçekleştiği ve yüklerin ayırımına olanak sağladığı anlaşılmaktadır. P5 (950°) numaralı örneğin permitivitesinin reel kısmında alçak frekanslarda kısmen daha sert bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Bu durum cam formasyonunun azalması ile yığılmalarda biriken Na^+ , Ca^+ , Fe^+ vb. iyonların sebep olduğu düşünülmektedir [37,49].

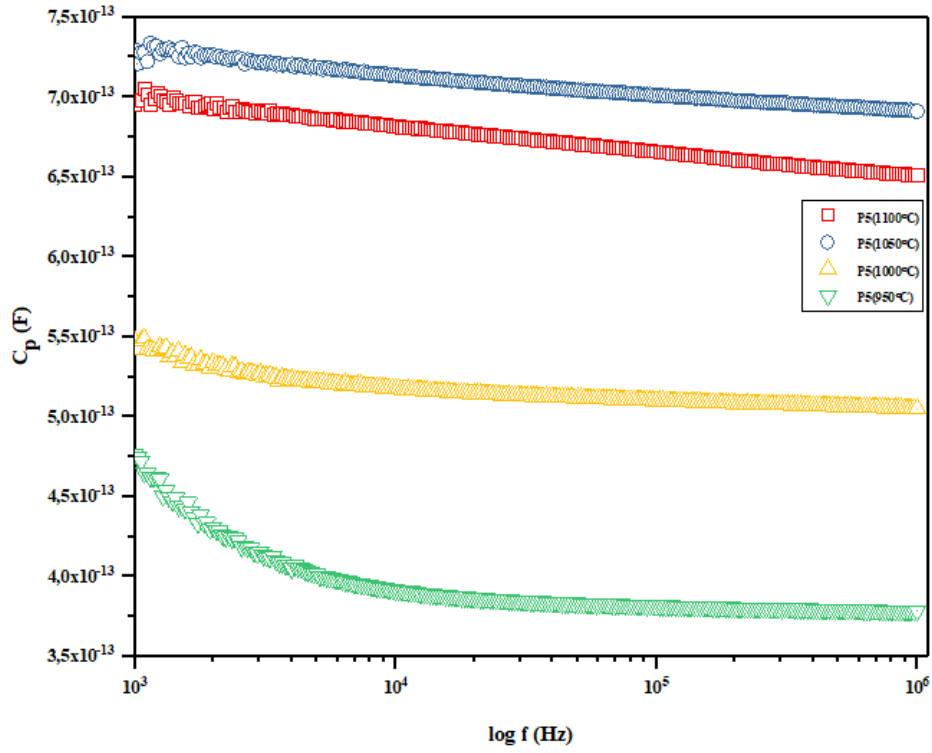
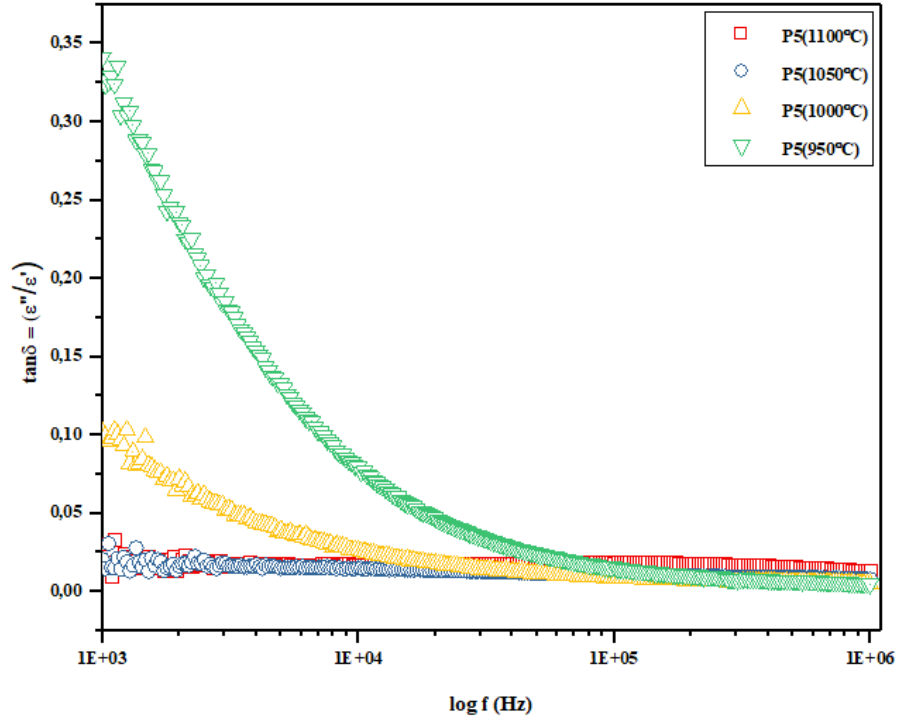


Şekil 4.32 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin permitivitesinin reel fragmanın frekansa bağlı logaritmik değişimi



Şekil 4.33 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin permitiviteilerinin imajiner fragmanın frekansa bağlı logaritmik değişimi

Şekil 4.33 de dielektrik materyalin iyon iletim bileşeni olan permitivitenin sanal kısmındaki değişim gözlenmektedir. Malzemenin direnci ile ters orantılı olan bu bileşende örneklerin sinterleme sıcaklığının yükselmesi ve bunun sonucu olarak camsı fazlarının artışıyla kayıp faktörünün alçak frekanslarda daha küçük olduğu, artan kristal formlarının ve tanecik temasıyla yük taşıyıcıların relaksasyon süreleri azalmıştır. Fakat frekans yükseldikçe yakın tanecik sınırlarına sahip örneklerde hareket edebilen yük taşıyıcıları kaybın artmasına sebep olmuştur [26,37].

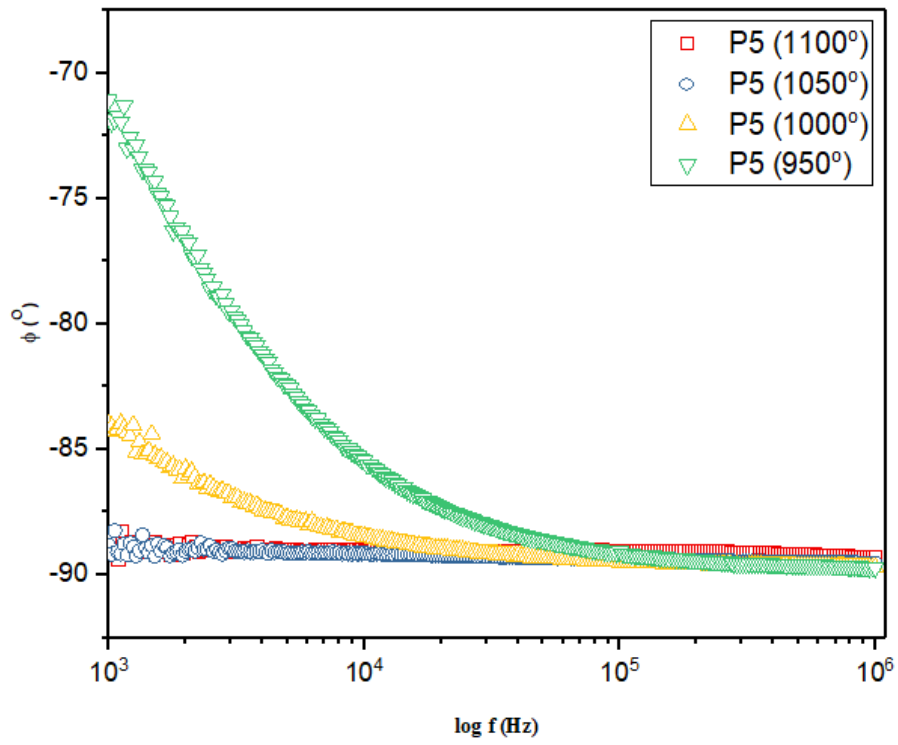
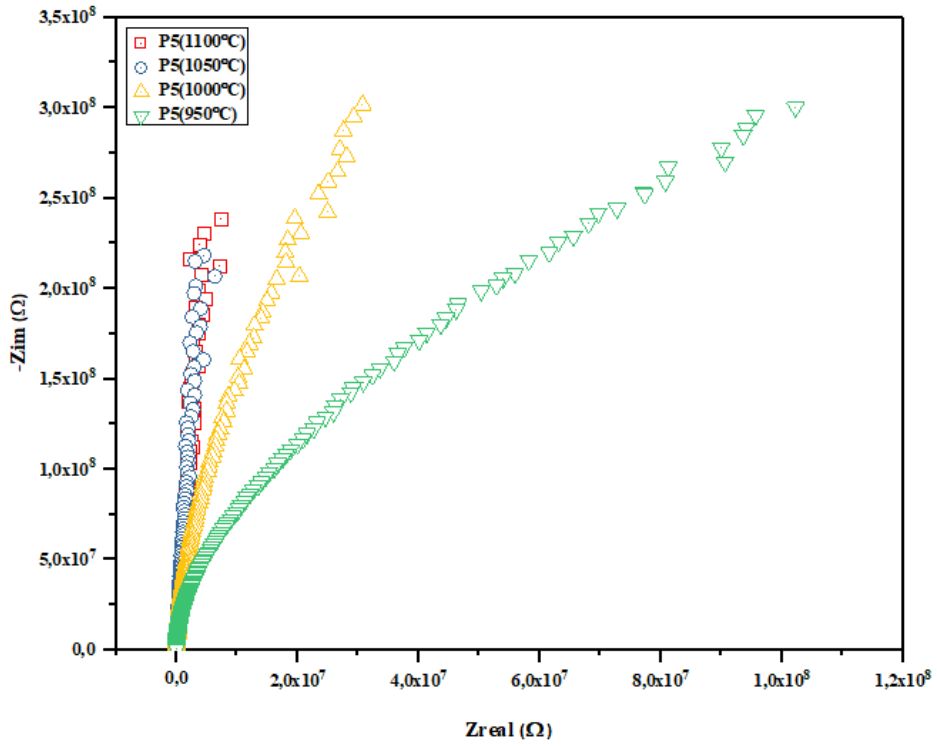


Şekil 4.34 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin kayıp tanjantının ve ölçüm cihazından doğrudan alınan örneklerin sığasının frekansa bağlı logaritmik değişimi

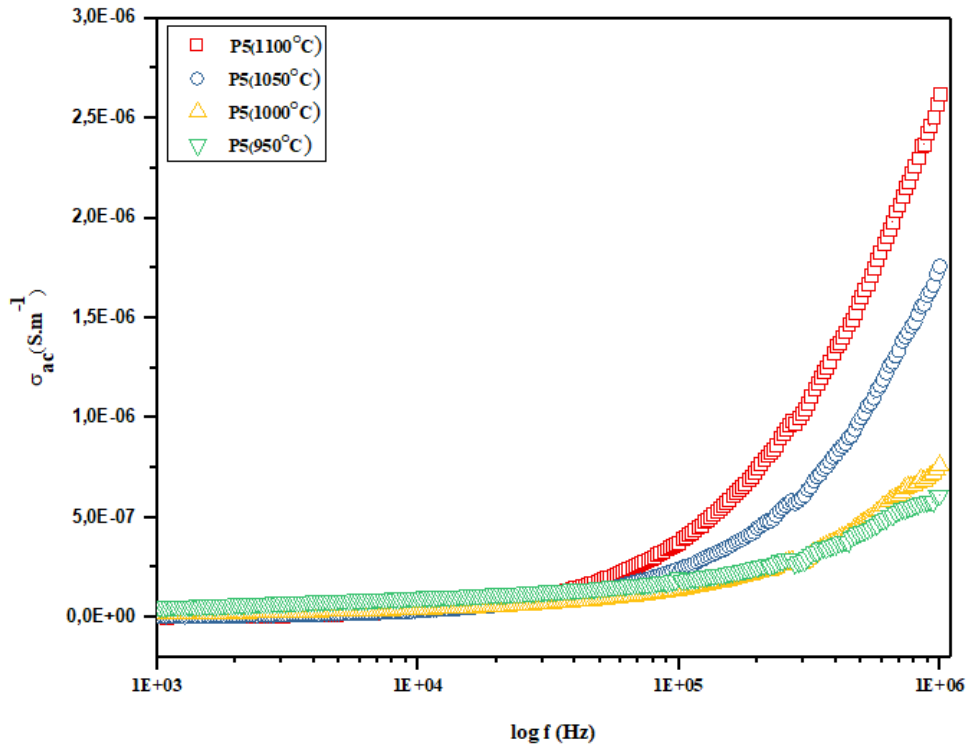
Dielektrik kayıp tanjantı, polarizasyonun zirve noktasında depolanan enerjinin materyaldeki her bir radyal başına dağıtılan enerji oranını göstermektedir. Geometrik faktörlerden muaf bir şekilde iletken mekanizmaların ve dielektrik relaksasyonun anlaşılmasına olanak sağlamaktadır. Şekil 4.34 de yüksek frekanslara doğru daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenen örneklerin kayıp tanjantlarında küçük bir artış gözlenmektedir. Bu durum tanecikler arası iletimin, kristalleşmenin ve yük taşıyıcıların temaslarının artışıyla açıklanabilmektedir [37,49].

Empedans özünde vektörel bir nicelik olup eşitlik (1.29) da olduğu gibi kompleks sayılar ile vektörün yönü ve büyüklüğü ifade edilebilmekte ve bu Z' ve Z'' bileşenleri sırasıyla empedansın resistif ve reaktif yönlerini temsil etmektedir. Empedansın kapasitif segmenti AC frekansla ters orantılı iken resistif bileşeni frekansa bağımsızdır. Faz açısı ϕ yüksek frekanslarda -90° ye doğru düşük frekanslarda ise 0° ye doğru yönelimlidir. Bu durumda materyalin bu iki bileşeni için; kapasitif bileşen yüksek frekanslarda akıma karşı en az empedans yolunu seçip faz açısının en büyük mutlak değerinde reaktif empedans gibi davranacak ve bunun tersi olarak alçak frekanslarda empedans resistif empedans davranışı gösterecektir. Buna göre resistif özellik gösteren bir bileşenin yalnızca empedansın reel kısmına ait değerlere sahip olurken kapasitif özellik gösteren bileşenin yalnızca empedansın imajiner bölümüne ait değeri bulunacaktır. Bir kapasitörün empedansı artan frekansla azalır ve üzerinden geçen akımın faz açısı -90° ye doğru kaymaktadır [23,50].

Şekil 4.35 de gösterilen Nyquist çizimi ve faz açısı grafiğinden görüldüğü üzere farklı sıcaklıklarda sinterlenen örnekler frekansın artışı ile ϕ nın -90° ye doğru kaydığı, sinterleme sıcaklığı arttıkça tanecik sınırlarının yaklaşması sonucunda analiz edilen örneklerin daha kapasitif özellik gösterdiği Şekil 4.34 deki C_p -Log f grafiğinde gözlenmektedir.



Şekil 4.35 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin empedans Nyquist gösterimi ve faz açısı değişim grafiği



Şekil 4.36 Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin hesaplanan iletkenlik değerlerinin frekansa bağlı logaritmik değişimi

SEM analizlerinde de görüldüğü üzere porselen örneklerin içerisinde göreceli olarak homojen dağılım gösteren yük taşıyıcı iyonlar kristal yapıda porozitenin azalmasıyla, frekansın yükselmesiyle birlikte relaksasyon sürelerinin azalması ile iletkenliğe katkıda bulunmaktadır. Bu durum özellikle bentonit kil minerali içerisinde bulunan Fe_2O_3 safsızlığından kaynaklandığı fakat hazırlanan örneklerin her birinin aynı kütlede bentonit katkısına sahip olması sonucu iletkenlikte dramatik değişimlere sebep olmadığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra, temas yüzeyleri artmış daha yüksek sıcaklıkta sinterlenen örneklerde sıçrama mekanizmalarının daha etkin olduğu ve bunun neticesi olarak yüksek frekanslarda AC iletkenlikte artışlar gözlenmektedir [35,37,38,42,47,51].

5. TARTIŞMA

Kapasitörler, enerji depolama teknolojisinin en eski ve en güvenilir aygıtlarından biri olagelmıştır. Bu alanda elektro-seramikler ve porselenler fevkalade bir rol üstlenmektedirler. Ticari olarak üretilen kapasitörlerin fabrikasyonunda, doğrusal (doğrusal dielektrik; indüklenen polarizasyonun elektrik alanla orantılı ve aynı zamanda elektrik deplasmanın toplam elektrik alanla orantılı olduğu materyal) ve doğrusal olmayan dielektriklerin her tipi kullanılmaktadır. Kapasitörler neredeyse tüm elektrik devrelerde zaruri bileşen olarak bulunmakta, basit enerji depolamaktan ziyadesiyle sofistike elektronik filtre işlemi gibi çeşitli görevleri yerine getirmektedirler. Kapasitörler için aranan en önemli iki özellik; ne kadar enerji depolaya bildiği ve depolanan enerjiyi ne kadar süre boyunca koruyacağıdır. Buradaki birinci koşul dielektrik materyalin permitivitesi ile alakadar olmakta, ikinci koşul ise kayıp faktörü veya kayıp tanjantı ile bağıntılıdır. Kayıp tanjantı kapasitörün esas tanımlayıcı özelliği olarak öne çıkmakta, aygıtın enerji kayıp oranının ölçüsünü vermektedir [27].

Günümüzde elektronik cihazların boyutlarının küçülmesine devamlı olarak şahitlik etmekteyiz. Özellikle mobil telefon gibi sürekli gelişen kablosuz iletişim sistemleri, kullanılan elektronik bileşenlerin küçültülmesi yeni malzeme arayışına ve güvenilir aygıt tasarımlarına gereksinimleri artırdı. Dielektriğin permitivesinin geometrik boyutuyla ters orantılı olduğu dikkate alındığında, küçülen aygıtlarda dielektrik kayıplar, sinyal gürültüsü artışı ve sinyallerin birbirine tesirleri (cross-talk) gibi etkenlerle baş edilmesi gerçeği ortaya çıkmıştır [52].

Düşük permitiviteli dielektrikler ($\epsilon' < 15$) genel olarak yalıtım amacıyla kullanılmakta, yalıtkan materyal için de mekanik nitelikler ve düşük maliyetli olması, dielektrik özelliklerinden daha öne çıkmaktadır. Fakat elektronik bileşenler için alt taş olarak kullanılma durumunda dielektrik özellikler bir hayli önem arz etmektedir. Yüksek frekanslarda (MHz-GHz) çalışan aygıtlarda küçük sığalara ihtiyaç duyulduğu kapasitif dielektrikler kullanılmaktadır [25].

Bu çalışmada ölçümlenen veriler ve örneklerin kristal ve camsı yapıları, düşük permitiviteye, düşük sinterleme sıcaklığına ve düşük maliyetin arandığı bir çalışma alanı olan LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) teknolojisi için aday teşkil etmektedir. LTCC teknolojisi, günümüzde yüksek frekanslarda çalışan; radar ve kablosuz iletişim teknolojilerinde, sinyal hızının önemli olduğu bilgisayar anakart veya ana devre kartlarında (mainframe); anten, filtre ve kapasitörlerin yekpare bir modülün içerisinde entegre biçimde bulunduğu çok yönlü bileşen olarak

kullanılmaktadır. LTCC, iletkenliği yüksek altın, gümüş ve bakır gibi metaller ile sinterlenmekte ve bu metallerin erime sıcaklıkları (900°C -1100°C) sinterleme sıcaklığını tayin etmektedir. Bu uygulamada camsı seramik veya porselenin işlem sonunda boyutunu ve şeklini koruması, kristalleşmesi, düşük permitiviteye ($\epsilon' < 5$) ve düşük kayıp tanjantına ($\tan\delta \approx 10^{-3}$) sahip olması beklenmektedir [25,52,53,54,55,56].

Bu çalışmada sinterleme sıcaklıkları 950°C, 1000°C, 1050°C ve 1100°C olan %5 üleksit minerali katkılı örneklerin 1 MHz frekansında sırasıyla kayıp tanjantları 0,005041, 0,004932, 0,007956 ve 0,013179 olarak permitiviteleri üzerinden hesaplandı. şekil 4.32, 4.33, 4.34 ve 4.35' te de görüleceği üzere en kararlı iki örnek 1050°C ve 1100°C'lerde sinterlenen numuneler olduğu görülmekte fakat hedef teknoloji için tolere edilebilir kayba sahip örnek 1050°C'de sinterlenen numune olduğu gözlenmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda sinterlenecek numunelerin kristalleşmelerini artırmak ve stabil elektriksel değerler alabilmek için üleksit minerali katkısının artırılması bu durumun çözümü olacağı düşünölmektedir.

KAYNAKÇA

- [1] <https://www.cartagena99.com/recursos/alumnos/apuntes/chapt10.pdf>
- [2] William M. Cam and Udayan Senapati, Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior, Journal of the American Ceramic Society, 81(1), 3-20, 1998.
- [3] Sert Porselen Gövdelerde Bor Atığı Kullanımı ve Karakterizasyonu, Pınar ÖZEN, Yüksek Lisans Tezi, Tez Danışmanı Yrd. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN, Bilecik Şeyh Edebali üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik, 2015.
- [4] Seramik Sektörü Raporu (2020 yılı) Sanayi Genel Müdürlüğü, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi https://www.sbb.gov.tr/wp-content/uploads/2018/10/10_SeramikCalismaGurubu.pdf
- [5] Grim,R. (1953). Clay Mineralogy. New York, Toronto, London, McGraw-Hill Book Company Inc.
- [6] Bergaya,F., Theng B.K.G., Lagaly, G.. (2006). Handbook of Clay Science. Elsevier.
- [7] Do Nascimento,G.M. (2016). Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals. ExLi4EvA.
- [8] Grim, R.E. (1962). Applied Clay Mineralogy. McGraw-Hill.
- [9] Malayoğlu, U., Akar, A., Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi, 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 125- 133, 21- 22 Nisan 1995.
- [10] CHIMEDDORJ, M., Farklı Bentonitlerin Nem Alıcı (Desikant) Özelliklerinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1-118, Haziran 2017.
- [11] Gournis, D., Lappas, A., Karakassides, M.A., Tobbens, D., Moukarika, A. (2008). A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites. Physics and Chemistry of Minerals. 35,49-58. American Mineralogist Crystal Structure Database. ID: 0009128.
- [12] Munkhjargal CHIMEDDORJ, Farklı bentonitlerin nem alıcı özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez danışmanı, Yard. Doç.Dr. Gülay BULUT, 1-118, Haziran 2007.

- [13] McPhee, K.H. (1959). An Introduction to Inorganic Dielectrics. IRE Transactions on Component Parts. 6, 3-33.
- [14] Duffin, C., Silicate Minerals: An Overview, BMS Occasional Paper No. 210 published 2006 by the British Micromount Society, 1-39.
- [15] Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu toprak sanayi hammaddeleri III (Kuvars Kumu, kuvarsit- kuvars) Çalışma grubu raporu, Sekizinci beş yıllık kalkınma planı, DPT: 2613 - ÖİK: 624 Ankara, 2001 ISBN 975 – 19 – 2839 – 7 (basılı nüsha)
- [16] MTA Feldispat raporu <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/Feldispat.pdf>
- [17] TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Feldispat Raporu, yayın no: 169, Şubat 2010. ISBN: 978-9944-89-905-5.
- [18] Kroll, H., Bambauer, H.U., Pentinghaus, H., Na-feldspar: temperature, pressure and the state of order, Eur. J. Mineral., 32, 427–441, 2020.
- [19] Helvacı, C. (2015). Bor yataklarını içeren neojen havzaların jeolijik özellikleri: yatakların genel değerlendirmesi ve gelecek öngörüsü. Türkiye Maden Tetkik ve Arama Dergisi. 151, 173-219.
- [20] Ghose, S., Wan, C., Clark, J.R. (1978) Ulexite, $\text{NaCa}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Structure refinement, polyanion configuration, hydrogen bonding and fiber optics. American Mineralogist. 63, 160-171.
- [21] Brodie, G., Jacob, M.V., Farrel, P. (2015). Microwave and Radio-Frequency Technologies in Agriculture. Warsaw, Berlin, Munich, Boston. De Gruyter Open Ltd.
- [22] Hippel, A.V. (1994). Dielectrics and Waves. Boston, London. Artech House.
- [23] Lvovich, V.F. (2012). Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. New Jersey. Wiley.
- [24] Barsoukov, E., Macdonald, J.R. (2018). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. New Jersey. Wiley.
- [25] Moulson, A.J., Herbert, J.M. (2003). Electroceramics: Materials, Properties, Applications. West Sussex. Wiley.

- [26] Piva, D.H., Piva, R.H., Venturini, J., Ramon, J., Caldas, V., Morelli, M.R., Bergmann, C.P. (2015). Effect of Fe₂O₃ content on the electrical resistivity of aluminous porcelain applied to electrical insulators. *Ceramics International*. 42, 5045-5052.
- [27] Pandey, R.K. (2019). *Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices and Applications*. New Jersey. Wiley.
- [28] Cullity, B.D., Stock, S.R. (2014). *Elements of X-Ray Diffraction - Third Edition*. Harlow, UK. Pearson.
- [29] Özkar, T. (2017). Katıhal Yöntemi ile Hazırlanan Bizmut Magnezyum Niobat Piroklorların Karakterizasyonu ve Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir.
- [30] Xu, H., Heaney, P.J., Beall, G.H. (2000). Phase transitions induced by solid solution in stuffed derivatives of quartz: A powder synchrotron XRD study of the LiAlSiO₄-SiO₂ join. *American Mineralogist*. 85, 971-979.
- [31] Kobya, M., Öncel, M.S., Demirbaş, E., Celen, M. (2017). Arsenic and boron removal from spring and ground water samples in boron mining regions of Turkey by electrocoagulation and ion-exchange consecutive processes. *Desalination and Water Treatment*. 93, 288-296.
- [32] Bayca, S.U. (2009). Effects of the addition of ulexite to the sintering behavior of a ceramic body. *Ceramic Processing Research*. 10, 162-166.
- [33] Gabitov, R.I., Rollion-Bard, C., Tripathi, A., Sadekov, A. (2014). In situ of boron partitioning between calcite and fluid at different crystal growth rates. *Geochimica et cosmochimica Acta*. 137, 81-92.
- [34] Kumar, A., Lingfa, P. (2019). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF and XRD. *Materials Today: Proceedings*. 22, 737-742.
- [35] Haine, J., Cambon, O., Astier, R., Fertey, P., Chateau, C. (2004). Crystal structures of α -quartz homeotypes boron phosphate and boron arsenate: structure-property relationships. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. 219, 32-37.
- [36] Dera, P., Lazarz, J.D., Prakapenka, V.B., Barkley, M., Downs, R.T. (2011). New insights into the high-pressure polymorphism of SiO₂ cristobalite Note: P = 4.9 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*. 38, Online-first.

- [37] Tan, K.Y., Tan, K.B., Lim, K.P., Jumiah, H., Halim, S.A., Chen, S.K. (2016). Frequency dependent dielectric properties of polycrystalline MgB₂. *Ceramics International*. 42, 10266-10271.
- [38] Haines, J., Cambon, O., Frayse, G., Lee, A. An x-ray powder diffraction study of the high temperature phase transitions in α -quartz-type *AlPO₄-GaPO₄* solid solutions. (2005). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 17, 4463-4474.
- [39] Downs, R.T., Hazen, R.M., Finger, L.W. (1994) The high-pressure crystal chemistry of low albite and the origin of the pressure dependency of Al-Si ordering P=2.68 GPa Note; sample is from Crete. *American Mineralogist*. 79, 1042-1052.
- [40] Foit, F.F., Peacor, D.R. (1973). The anorthite crystal structure at 410 and 830 C. *American Mineralogist*. 58, 665-675.
- [41] Nielsen, R.B., Norby, P., Kongshaug, K.O., Helmer, F. (2012). Synthesis, crystal structure and thermal properties of Ca₆(C₁₂H₁₄O₄)₄(CO₃)(OH)₂(H₂O)_{x-a} 3D inorganic hybrid material. *Dalton Transactions*. 39, 12082-12089.
- [42] Freyhardt, C.C., Wiembcke, M., Felsche, J. (2000). The monoclinic and cubic phases of metaboric acid (precise redeterminations). *Acta Crystallographica Section C*. 56, 276-278.
- [43] Machatschki, F. (1936). Kristallstruktur von Tiefquarz. *Fortschritte der Mineralogie*. 20, 45-47
- [44] Peacor, D.R. (1973). High-temperature single-crystal study of the cristobalite inversion Note; Cell has been corrected Sample: T=142 C Localitiy: Ellora Caves, Hyderabad State, India. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 138, 274-298.
- [45] Antao, S.M., Hassan, I., Wang, J., Lee, P.L., Toby, B.H. (2008). State of the art high-resolution powder x-ray diffraction (HRPXRD) illustrated with Rietveld structure refinement of quartz, sodalite, tremolite and meionite locality: not specified. *The Canadian Mineralogist*. 46, 1501-1509.
- [46] Lacob, M., Tugui, C., Tiron, V., Bele, A., Vlad, S., Vasiliu, T., Cazacu, M., Vasiliu, A.L., Racles, C. (2017). Iron oxide nanoparticles as dielectric and piezoelectric enhancers for silicone elastomers. *Smart Materials and Structures*. 26, 105046 (11pp).
- [47] Okutan, M., Yalçın, Z., İçelli, O., Ay, F. Boncukoğlu, R., Artun, O., Delipınar, D. (2014). Electrical Behavior of Probertite by Dielectric Spectroscopy. *High Temperature Materials and Processes*. 33(6), 545-552.

- [48] Almarzooqi, F.M., Bilad, M.R., Mansoor, B., Arafat, H.A. (2016). A comparative study of image analysis and porometry techniques for characterization of porous membranes. *Journal of Materials Science*. 51, 2017-2032.
- [49] Piva, R.H., Vilarinho, P., Morelli, R.M., Fiori, M.A., Montedo, O.R.K. (2013). Influence of Fe_2O_3 content on the dielectric behavior of aluminous porcelain insulators. *Ceramics International*. 39, 7323-7330.
- [50] Sharma, S., Basu, T., Shahee, A., Singh, K., Lalla, N.P., Sampathkumaran, E.V. (2016). Complex dielectric and impedance behavior of magnetoelectric Fe_2TiO_5 . *Journal of Alloys and Compounds*. 663, 289-294.
- [51] Luan, D., Tang, J., Liu, F., Tang, Z., Li, F., Lin, H., Stewart, B. (2015). Dielectric properties of bentonite water pastes used for stable loads in microwave thermal processing systems. *Journal of Food Engineering*. 161, 40-47
- [52] Yin, C., Li, C., Yang, G., Fang, L., Yuan, Y., Shu, L., Khaliq, J. (2020). $NaCa_4V_5O_{17}$: A low-firing microwave dielectric ceramic with low permittivity and chemical compatibility with silver for LTCC applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 40, 386-390.
- [53] Imanaka, Y. (2005). *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology*. Fujitsu Lab. Ltd., Japan. Boston. Springer.
- [54] Manu, K.M., Anjana, P.S., Sebastian, M.T. (2011). Low permittivity $SrCuSi_4O_{10}$ -LMZBS glass composite for LTCC applications. *Materials Letters*. 65, 565-567.
- [55] Chen, X., Zhang, W., Bai, S., Du, Y. (2013). Densification and characterization of $SiO_2 - B_2O_3 - CaO - MgO$ glass/ Al_2O_3 composites for LTCC application. *Ceramics International*. 39, 6355-6361.
- [56] George, S., Sebastian, M.T., Raman, S., Mohanan, P. (2011). Novel Low Loss, Low permittivity Glass-Ceramic Composites for LTCC Applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 8, 172-179.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Mehmet TAŞYAĞAN

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Geçmişi:

2017, Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizik