

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MEKANOKİMYASAL SENTEZ YÖNTEMİYLE BaTa₂O₆ ÜRETİMİ,
Fe GİDERİMİ, LÜMİNESANS VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER**

MUSTAFA İLHAN

**DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÜRETİM PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. CEMALETTİN YAMAN
EŞ DANIŞMAN
PROF. DR. AYHAN MERGEN**

İSTANBUL, 2013

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MEKANOKİMYASAL SENTEZ YÖNTEMİYLE BaTa₂O₆ ÜRETİMİ,
Fe GİDERİMİ, LÜMİNESANS VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER**

Mustafa İLHAN tarafından hazırlanan tez çalışması 21.02.2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Ayhan MERGEN

Marmara Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Arif N. GÜLLÜOĞLU

Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU

İstanbul Ticaret Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL

İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2011-07-02-DOP-03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

“ Sevgili babam Hasan İLHAN ‘ın anısına,
sevgili annem Sariye İLHAN ‘a ...”

ve

“Canım çocuklarım
Ahmet Oğuzhan ve Beyza ‘ya,
sevgili anneleri Hayrunisa ‘ya...”

ÖNSÖZ

Yoğun emek, itina gösterdiğim doktora tez çalışmasında, karakterizasyon çalışmalarımı sürekli deneysel verilerle destekleyerek, bilimsel çizgide kalmaya özen göstererek, aynı zamanda bilim ve teknolojide gelecekte yapılacak çalışmalara katkıda bulunmayı esas alarak bu hedef doğrultusunda tezi yönlendirmeye çaba gösterdim.

Yoğun ve zorlu tez çalışmam süresince bilgi ve birikimlerinden önemli deneyimler kazandığım ve çalışma imkanı nedeniyle tez eş danışmanım Prof. Dr. Ayhan MERGEN 'e, teze görüş ve düşünceleri ile sürekli destek vererek katkıda bulunan tez danışmanım ve doktora proje yürütücüsü Prof. Dr. Cemalettin YAMAN 'a teşekkür ederim.

Tezin kinetik hesaplamalar kısmına katkı sağlayan Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU 'na, teze görüş ve düşünceleri ile katkı sağlayan Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU 'na, Prof. Dr. Mehmet EROĞLU 'na, Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU 'na, Prof. Dr. Z. Engin ERKMEN 'e ve Prof. Dr. R. Gürcan ORALTAY 'a, kristalografi çizimlerini yapan Makina Mühendisi kardeşim Metin İLHAN 'a, XRD analizlerini yapan Arş. Gör. Özgür ÇINAR 'a, DSC analizlerini yapan Malzeme Yüksek Mühendisi Z. Emel OYTAÇ 'a, DTA analizlerini yapan Arş. Gör. Burcu N. ÇETİNER 'e teşekkür ederim.

Şubat, 2013

Mustafa İLHAN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	x
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxiv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı ve Planı	3
1.3 Literatüre Sağlanan Özgün Katkılar	4
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Seramik Malzemeler.....	6
2.1.1 Geleneksel Seramik Malzemeler	7
2.1.2 Yüksek Teknoloji Seramik Malzemeler	7
2.1.3 Seramiklerin Uygulama Alanları.....	8
2.1.4 Lüminesans Seramiklerin Uygulama Alanları.....	9
2.2 Seramiklerin Üretim Yöntemleri	9
2.2.1 Mekanik Alaşımlama	9
2.2.1.1 Mekanokimyasal Sentez	10
2.2.1.2 Mekanik Alaşımlama Üretim Parametreleri	12
2.2.1.3 Mekanik Alaşımlama Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları	13

2.2.1.3.1	Mekanik Alaşımlama Prosesinin Avantajları	13
2.2.1.3.2	Mekanik Alaşımlama Prosesinin Dezavantajları.....	14
2.2.1.4	Yüksek Enerjili Öğütücüler	14
2.2.1.4.1	SPEX	15
2.2.1.4.2	Gezegen Değirmen	15
2.2.1.4.3	Atritör	16
2.2.1.5	SPEX, Gezegen ve Atritör Değirmenlerin Karşılaştırılması.....	17
2.2.2	Oksitlerin Karışımı Yöntemi	17
2.2.3	Diğer Yöntemler.....	18
2.2.3.1	Birlikte Çöktürme Yöntemi	18
2.2.3.2	Flux Yöntemi	19
2.2.3.3	Sol-Jel Yöntemi.....	19
2.3	BaO-Ta ₂ O ₅ Sistemi	19
2.3.1	BaTa ₂ O ₆ Kristal Yapısı	21
2.3.2	Tetragonal Tungsten Bronz (TTB) Yapılar	23
2.3.3	BaTa ₂ O ₆ Tetragonal Tungsten Bronz (TTB) Kristal Yapısı.....	25
2.3.4	Tetragonal BaTa ₂ O ₆ Kristalinin XRD Datalarının İncelenmesi.....	26
2.3.5	BaTa ₂ O ₆ Üretim Yöntemleri	27
2.3.5.1	Flux (Cüruf) Yöntemi	27
2.3.5.2	Birlikte Çöktürme Yöntemi.....	28
2.3.5.3	Oksitlerin Karışımı Yöntemi.....	29
2.3.5.4	Mekanokimyasal Sentez Yöntemi.....	29
2.3.5.5	Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	30
2.3.6	BaTa ₂ O ₆ Seramiğinin Özellikleri	31
2.3.6.1	Fotokatalitik Özellikler	31
2.3.6.2	Dielektrik Özellikleri	31
2.3.7	BaTa ₂ O ₆ Kullanım Alanları	31
2.4	Mekanik Alaşımlamada Kirlenme Etkisi.....	32
2.5	Liç Yöntemi	33
2.5.1	Fe Gideriminde Uygulanan HCl Liç İşlemleri.....	34
2.5.2	Liç İşleminde Önemli Parametreler	34
2.6	Fotoluminesans Özellikler	35
2.6.1	Lüminesans ve Lüminesans Türleri	35
2.6.2	Fotoluminesans	37
2.6.2.1	Singlet - Triplet Uyarılmış Haller	37
2.6.2.2	Perrin-Jablonski Diyagramı.....	38
2.6.3	Optiksel Aktif Merkezler.....	39
2.6.4	Kristal Alan Teorisi	40
2.6.5	Nadir Toprak İyonları.....	40
2.7	Maddenin Kinetik ve Termodinamik Özellikleri	41
2.7.1	Kinetik Özellikler	41
2.7.2	Termodinamik Özellikler	42
2.7.2.1	Entalpi	42
2.7.2.2	Entropi.....	43
2.7.2.3	Gibbs Enerjisi Oluşumu	43
2.7.2.4	Isı Kapasitesi	44

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1	Başlangıç Kimyasallarının Karakterizasyonu	45
3.2	BaTa ₂ O ₆ Üretimi.....	48
3.2.1	Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle BaTa ₂ O ₆ Üretimi	48
3.2.2	Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle BaTa ₂ O ₆ Üretimi	49
3.3	Nadir Toprak Oksit (Eu ₂ O ₃ ve Dy ₂ O ₃) Katkılı BaTa ₂ O ₆ Üretimi.....	49
3.3.1	Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle Katkılı BaTa ₂ O ₆ Üretimi	49
3.3.2	Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle Katkılı BaTa ₂ O ₆ Üretimi	50
3.4	Mekanokimyasal Yöntemle Üretilmiş Tozların Liç İşlemi	50
3.4.1	Katkısız Tozların Liç ve Sinterleme İşlemi	50
3.4.2	Katkılı Tozların Liç ve Isıl İşlemi	51
3.5	Üretilen Tozların Karakterizasyonunda Kullanılan Sistemler	51
3.5.1	SEM-EDS Analizleri.....	51
3.5.1.1	SEM İncelemeleri İçin Numunelerin (Au-Pd) Kaplama İşlemi.....	52
3.5.1.2	Kullanılan Sistemlerin Tanımı.....	52
3.5.1.2.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	52
3.5.1.2.2	Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)	55
3.5.1.2.3	Yüzey İletkenliğinin Sağlanması.....	56
3.5.2	XRD Analizleri	57
3.5.2.1	X-Işınları Difraktometresi (XRD)	57
3.5.2.2	Bragg Kanunu	57
3.5.2.3	Scherrer Yöntemi	58
3.5.3	Isıl Metotlar	59
3.5.3.1	DTA Analizleri	59
3.5.3.2	DSC analizleri.....	59
3.5.3.3	Kullanılan Cihazlar	60
3.5.3.3.1	Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	60
3.5.3.3.2	Termo Gravimetrik Analiz (TGA).....	61
3.5.3.3.3	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	61
3.5.3.3.4	DTA ile DSC Cihaz Ölçümlerinin Karşılaştırılması.....	63
3.5.4	Fotoluminesans Ölçümler	63
3.5.4.1	Floresans Spektrofotometresi	64

BÖLÜM 4

DEĞERLENDİRME ve TARTIŞMA

4.1	Mekanokimyasal Sentez ile BaTa ₂ O ₆ Üretimi ve Isıl İşlemi	66
4.1.1	Yüksek Enerjili Öğütme ile BaTa ₂ O ₆ Üretimi.....	66
4.1.2	Mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ Tozunun Isıl İşlemi	70
4.1.2.1	Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Gören, Aynı Sürelerde Öğütülen Tozların XRD ve SEM Analizleri	70
4.1.2.2	Aynı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Gören, Farklı Sürelerde Öğütülen Tozlarının XRD Analizleri	75

4.1.2.3	Isıl İşlem Sıcaklığının Tane Büyümesine Etkisinin İncelenmesi	79
4.2	Mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ Tozundan HCl Liçi ile Fe Giderimi	84
4.2.1	EDS Analizleri	84
4.2.2	Liç Numunelerinin XRD, EDS ve ICP-MS Analizleri	85
4.2.3	Liç Numunelerinin SEM ve EDS Analizleri	87
4.2.4	Mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ Liç Tozunun Sinterlenme Davranışı	90
4.2.4.1	XRD, SEM ve EDS Analizleri	90
4.2.4.2	Isıl İşlem Sıcaklığının BaTa ₂ O ₆ Tane Gelişimine Etkisi	95
4.2.4.3	Liç Edilmiş BaTa ₂ O ₆ Seramiğinin Yoğunluk Değişimi	97
4.3	Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ Katkılı BaTa ₂ O ₆ Seramik Tozların Karakterizasyonu, Lüminesans Özellikleri	100
4.3.1	Eu ₂ O ₃ ve Dy ₂ O ₃ Katkılı Tozların Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle Üretimi	103
4.3.1.1	Eu ₂ O ₃ Katkılı BaTa ₂ O ₆ Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri	103
4.3.1.2	Dy ₂ O ₃ Katkılı BaTa ₂ O ₆ Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri	107
4.3.2	Eu ₂ O ₃ Katkılı BaTa ₂ O ₆ Tozların Mekanokimyasal Üretimi ve Liç İşlemi	111
4.3.2.1	Eu ₂ O ₃ Katkılı Öğütülmüş Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri ..	112
4.3.2.2	Liç Edilen Eu ₂ O ₃ Katkılı Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri	114
4.3.3	Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle Üretilen Eu ₂ O ₃ ve Dy ₂ O ₃ Katkılı BaTa ₂ O ₆ Tozların Floresans Spektrofotometre Analizleri	116
4.3.3.1	Eu ₂ O ₃ Katkılı TTB-BaTa ₂ O ₆ Tozların Fotolüminesans Özellikleri	116
4.3.3.1.1	Eu ₂ O ₃ Katkılı TTB-BaTa ₂ O ₆ Yapısı ve Emisyon Oluşması	119
4.3.3.1.2	Konsantrasyon Sönümlemesi	120
4.3.3.1.3	Asimetriklik Oranı	122
4.3.3.2	Dy ₂ O ₃ Katkılı TTB-BaTa ₂ O ₆ Tozların Fotolüminesans Özellikleri	124
4.3.3.2.1	Dy ₂ O ₃ Katkılı TTB-BaTa ₂ O ₆ Yapısı ve Emisyon Oluşması	127
4.3.3.2.2	Konsantrasyon Sönümlemesi	128
4.3.3.2.3	Asimetriklik Oranı	130
4.3.3.3	Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle Üretilen Eu ₂ O ₃ Katkılı BaTa ₂ O ₆ Tozların Lüminesans Özellikleri	132
4.3.3.3.1	Eu ₂ O ₃ Katkılı Tozların Liç Öncesi Lüminesans Özellikleri	132
4.3.3.3.2	Eu ₂ O ₃ Katkılı Tozların Liç Sonrası Lüminesans Özellikleri	133
4.3.3.3.3	Eu ₂ O ₃ Katkılı Mekanokimyasal Tozların Uyarılma Geçişleri .	134
4.4	BaTa ₂ O ₆ Seramiğinin Kinetik ve Termodinamik Özellikleri	135
4.4.1	Kinetik Özellikler	135
4.4.1.1	BaTa ₂ O ₆ Bileşiğinin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	135
4.4.1.2	DTA Analiz Sonuçları	135
4.4.1.3	BaTa ₂ O ₆ Kristalizasyon Pikinin Belirlenmesine Yönelik XRD ve SEM Analizleri	136
4.4.1.4	Ozawa Yöntemi-McCarty Yaklaşımı ile Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	138
4.4.1.5	Reaksiyonun Kinetik Hız Sabitinin Hesaplanması	140

4.4.1.6	Matusita-Sakka Yöntemine Göre Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	141
4.4.1.7	Ozawa Yöntemi-McCarty Yaklaşımı ve Matusita-Sakka Yöntemlerine Göre Hesaplanan Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması.....	144
4.4.2	Termodinamik Özellikler	145
4.4.2.1	Yüksek Sıcaklık DSC Analizi.....	145
4.4.2.2	BaTa ₂ O ₆ Bileşiğinin Isı Kapasitesi ve Termodinamik Fonksiyonları	146
4.4.2.2.1	DSC Analiz Sonuçlarından Isı Kapasitesi Fonksiyonu ve Standart Molar Isı Kapasitesinin Bulunması	146
4.4.2.2.2	BaTa ₂ O ₆ Bileşiğinin Standart Molar Isı Kapasitesinin ($C_{p298,15}^{\circ}$) Neumann-Kopp Kuralına Göre Değerlendirilmesi.	147
4.4.2.2.3	Isı Kapasitesi Fonksiyonu Kullanılarak Entalpi Değişimlerinin Bulunması	147
4.4.2.2.4	Isı Kapasitesi Fonksiyonu Kullanılarak Entropi Değişimlerinin Bulunması	147
4.4.2.2.5	BaTa ₂ O ₆ Bileşiğinin Standart Molar Entropi ($S_{298,15}^{\circ}$) ve S_T° Değerlerinin Bulunması	148
4.4.2.2.6	BaTa ₂ O ₆ Bileşiğinin Standart Molar Entropi Değerinin ($S_{298,15}^{\circ}$) Neumann-Kopp Kuralına Göre Değerlendirilmesi ..	149
4.4.2.2.7	Standart Gibbs Enerji Değişimleri ve Gibbs Enerjisini Sıcaklığın Fonksiyonu Türünden İfade Eden Değerlerin Bulunması	149

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER	152
KAYNAKLAR.....	157
ÖZGEÇMİŞ.....	168

SİMGE LİSTESİ

τ_f	Sıcaklığa bağlı rezonans frekansı
ϵ_r	Dielektrik sabiti
$\tan \delta$	Dielektrik tanjant
$^{\circ}\text{C}$	Sıcaklık birimi, derece
K	Sıcaklık birimi, Kelvin
λ	X ışını dalgaboyu
Θ	Kırılan ışınla kristal düzlem arasındaki derece cinsinden açı
μm	Santimetrenin on binde biri, Mikrometre
nm	Santimetrenin on milyonda biri, Nanometre
$\text{\AA}$	Santimetrenin yüz milyonda biri, Angstrom
ρ_b	Hacim yoğunluk
ρ_{RD}	Relatif yoğunluk
$\square$	Tetragonal tungsten bronz tipi kristalde iyon konumlarının gösterimi
$\rightarrow$	Lüminesans iyonun elektronik enerji seviye geçişlerinin gösterimi
C_p	Isı kapasitesi
E_a	Aktivasyon enerjisi
Q	Aktivasyon enerjisi
k	Reaksiyon kinetik hız sabiti
A	Arrhenius katsayısı
B	DTA Isıtma hızı
T_p	Faz dönüşüm sıcaklığı
n	Avrami parametresi,
m	Kristal büyüme katsayısı,
R	Gaz sabiti
G_T°	Standart Gibbs enerjisi
H_T°	Standart molar entalpi
S_T°	Standart molar entropi
ΔG_T°	Reaksiyon Gibbs enerjisi
ΔH_T°	Reaksiyon entalpisi
ΔS_T°	Reaksiyon entropisi

KISALTMA LİSTESİ

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
XRD	X Işınları Difraktometresi
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)
XRF	X Işınları Floresans Spektrometresi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DDTA	Derivatif Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termo Gravimetrik Analiz
DTG	Derivatif Termo Gravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TTB	Tetragonal Tungsten Bronz
PE	Birincil Elektronlar
SE	İkincil Elektronlar
BE	Geri Saçılımlı Elektronlar
FE	Foto Elektronlar
FET	Alan Etkili Transistör
KN	Koordinasyon Numarası

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Bilye ve toz çarpışmasının şematik gösterimi	10
Şekil 2.2 SPEX öğütücünün, a) genel görünüş, b) öğütme kabı ve tungsten karbür bilyeler	15
Şekil 2.3 Gezegen öğütücünün, a) genel görünüşü, b) öğütme kabında bilyelerin sistematik hareketi.....	16
Şekil 2.4 Atritör öğütücünün, a) genel görünüş, b) bir mile bağlı dönen kollar şeklinde dizaynı.....	16
Şekil 2.5 BaO -Ta ₂ O ₅ ikili faz sistemi	20
Şekil 2.6 BaO -TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ üçlü faz sistemi ve TTB-baryum tantalat bölgeleri	21
Şekil 2.7 BaTa ₂ O ₆ seramiğinin kristal formlarının polihedral düzende gösterimi, (a) ortorombik, (b) tetragonal-TTB, (c) hegzagonal	22
Şekil 2.8 TTB kristalinin sistematik polihedral düzende görünümü 15, 12 ve 9 koordinasyon numarasına sahip sırasıyla A, B, C katyon konumları.....	23
Şekil 2.9 TTB (tetragonal tungsten bronz) özelliğe sahip, tetragonal BaTa ₂ O ₆ kristalinin polihedral düzende gösterimi, (a) A, B, C konumlarının x, y görünümü, (b) A (beşgen) konumunun üç boyutlu görünümü	25
Şekil 2.10 Lüminesans uyarma halleri	37
Şekil 2.11 Elektronik düzeyler arasındaki ışımalı ve ışımasız geçişler ve karakteristik süreleri veren Perrin-Jablonski diyagramı (S: singlet, T: triplet)	38
Şekil 2.12 Oktahedral kristalinde B bağ iyonları ile çevrelenen, optik özellikli A katkı iyonunun şematik gösterimi.....	39
Şekil 2.13 Aktivasyon enerjisi diyagramı	41
Şekil 3.1 Tez çalışmada kullanılan kimyasal tozların XRD analiz sonuçları	46
Şekil 3.2 Kullanılan tozların x20.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları ve EDS sonuçları (a ve b) Ta ₂ O ₅ , (c ve d) BaCO ₃ , (e ve f) Dy ₂ O ₃ , (g ve h) Eu ₂ O ₃	47
Şekil 3.3 Nadir toprak oksit katkı tozlarının x2000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları (a) Eu ₂ O ₃ ve (b) Dy ₂ O ₃	48
Şekil 3.4 Taramalı elektron mikrokobunu oluşturan temel kısımlar	53
Şekil 3.5 Gelen ışın demetinin veya birincil elektronların (PE), incelenen numunede ikincil elektronlar (SE) ve geri saçılan elektronlar (BE) olarak yansımalarının, atomik düzeydeki şematik gösterimi	54

Şekil 3.6	Enerji dağılım spektrometresinin (EDS) şematik gösterim	55
Şekil 3.7	Gelen PE (birincil elektron) demetinin atomun değişik enerji seviyelerinde X ışınına dönüşümü	56
Şekil 3.8	Bragg X-ışını kırınımı.....	58
Şekil 3.9	DTA cihazının şematik gösterimi.....	60
Şekil 3.10	DSC cihazının şematik gösterimi	62
Şekil 3.11	DSC analizinde ısı akışı-sıcaklık grafiği ve grafikte ısı alan (endotermik) ısı veren ekzotermik) reaksiyonlar	63
Şekil 3.12	Floresans spektrofotometresinin şematik gösterimi.....	64
Şekil 3.13	Lüminesans (emisyon ve uyarılma) oluşum mekanizmaları	65
Şekil 4.1	Başlangıç tozları ve 1 ile 20 saat aralığında farklı sürelerde mekanokimyasal öğütülen başlangıç tozlarının XRD paternleri	67
Şekil 4.2	Başlangıç tozlarının öğütme sonrası, x2.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) öğütme öncesi BaCO ₃ ve Ta ₂ O ₅ başlangıç tozları, (b) 1 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat, (e) 15 saat ve (f) 20 saat öğütme sonrası.....	69
Şekil 4.3	Beş saat mekanokimyasal öğütülen tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) BaTa ₂ O ₆ fazı (nokta 1), (c) Ta-zengin veya tantal oksit fazı (nokta 2), (d) Ba-zengin faz (nokta 3)	70
Şekil 4.4	Bir saat öğütme sonrası 500-1200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri	72
Şekil 4.5	Beş saat öğütme sonrası 500-1200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri	73
Şekil 4.6	On saat öğütme sonrası 500-1200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri	74
Şekil 4.7	Beş saat öğütülen ve 1200 °C 'de 5 saat ısıtılma yapılan tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) BaTa ₂ O ₆ taneleri (nokta 1), (c) Fe içeren baryum tantalat fazı (Ba ₆ Fe ₄ Ta ₁₂ O ₄₂), (nokta 2), (d) Fe-zengin fazlar (nokta 3).....	75
Şekil 4.8	Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 500 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri	76
Şekil 4.9	Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 700 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri	77
Şekil 4.10	Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 900 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri	77
Şekil 4.11	Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 1100 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri	78
Şekil 4.12	Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 1200 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri	79
Şekil 4.13	Bir saat öğütülen mekanokimyasal ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan tozların x5.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C.....	80

Şekil 4.14	Beş saat öğütülen mekanokimyasal ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan tozların x5.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C.....	81
Şekil 4.15	On saat öğütülen mekanokimyasal ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan tozların x5.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C.....	82
Şekil 4.16	Farklı HCl konsantrasyonu sıcaklık ve sürelerde BaTa ₂ O ₆ tozundan çözeltiye geçen demir miktarını gösteren EDS sonuçları.....	85
Şekil 4.17	On saat yüksek enerjili öğütme işlemine tabi tutulan toz ve aynı tozun 15 saat liç işlemi sonrası XRD paternleri	86
Şekil 4.18	Mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ seramik tozunun x2.000 ve x50.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a ve c) liç öncesi tane yüzeyi, (b ve d) liç sonrası tane yüzeyinde oluşan mesoporlar (nokta 1) ve makroporlar (nokta 2).....	87
Şekil 4.19	Liç süresinin tane yapısı ve aglomerasyona etkisini gösteren mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ seramik tozunun x200 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları gösteren (a) liç edilmemiş öğütme tozu, 12 molar 105°C sıcaklıkta farklı sürelerle liç edilmiş tozlar (b) 1 saat, (c) 3 saat ve (d) 15 saat	88
Şekil 4.20	Mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ seramik tozunun x500 ve x2.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) yüksek enerjili öğütme sonrası gelişen tane yapısı, (b) dikdörtgen bölgenin içinde tane sınırlarını gösteren işaretlenmiş kısımlar	89
Şekil 4.21	Liç sonrası mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ seramik tozunun x5.000 ve x20.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a ve b) liç etkisi sonucu toz yüzeylerinde oluşan çatlak ve boşluklar ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (c ve d) demirce zengin çatlak ve boşluklar (nokta 1), toz yüzeyi (nokta 2)	90
Şekil 4.22	Optimum şartlar kullanılarak HCl ile liç edilen, mekanokimyasal tozların 1000 ile 1450 °C arası sıcaklıklarda 5 saat sinterleme sonrası XRD analizleri.....	91
Şekil 4.23	HCl ile liç sonrası, 1300 °C'de 5 saat sinterlenen mekanokimyasal tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) BaTa ₂ O ₆ taneleri (nokta 1), (c) FeTaO ₄ fazı (nokta 2) ve (d) Ba ₆ Fe ₄ Ta ₁₂ O ₄₂ fazı (nokta 3)	92
Şekil 4.24	BaO-Fe ₂ O ₃ ikili faz diyagramı	93
Şekil 4.25	BaO-Cr ₂ O ₃ ikili faz diyagramı	93
Şekil 4.26	BaO-Ta ₂ O ₅ ikili faz diyagramı	94
Şekil 4.27	HCl ile liç sonrası, 1450 °C'de 5 saat sinterlenen mekanokimyasal tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron fotoğrafı, (b) x2.000 büyütmede yapının genel görünüşünün SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (c) BaTa ₂ O ₆ tetragonal tunsten bronz yapısı (nokta 1) ve (d) BaO yoğun bölgeler ve BaO fazı (nokta 2)	95

Şekil 4.28	HCl liçi sonrası peletlenen ve 5 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan mekanokimyasal tozların x10000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, (d) 1300 °C, (e) 1400 °C, (f) 1425 °C ve (g) 1450 °C	96
Şekil 4.29	HCl ile liç sonrası, farklı sıcaklıklarda 5 saat sinterlemeye tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ seramiklerinin sinterleme sıcaklığına bağlı (a) hacimsel yoğunluk değişimleri, (b) relatif yoğunluk değişimleri.....	99
Şekil 4.30	BaO-TiO ₂ -Ta ₂ O ₅ üçlü faz diyagramında TTB-baryum tantalat stabil bölgeleri	100
Şekil 4.31	(a) TTB-BaTa ₂ O ₆ kristali, (b) Eu ⁺³ veya Dy ⁺³ katyonlarının dörtgen konumlarına tamamen yerleşmesi durumunda, kristal yapısının polihedral düzende gösterimi	101
Şekil 4.32	Katkısız ve %0,5 ile %40 mol arası farklı oranlarda Eu ₂ O ₃ katkılanmış ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ tozlarının XRD analizleri	104
Şekil 4.33	Isıl işleme tabi tutulan (1425 °C sıcaklıkta 20 saat) %40 mol Eu ₂ O ₃ katkılı BaTa ₂ O ₆ seramik tozunun, (a) x5.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) Eu ⁺³ iyon yerleşimli TTB-BaTa ₂ O ₆ ana fazı (nokta 1), (c) EuTaO ₄ fazı (nokta 2).....	106
Şekil 4.34	Katkısız ve farklı oranlarda BaTa ₂ O ₆ seramiğine katkılanarak 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan tozların x10000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) BaTa ₂ O ₆ , (b) %5 mol Eu ₂ O ₃ , (c) %20 mol Eu ₂ O ₃ , (d) %40 mol Eu ₂ O ₃ (BaTa ₂ O ₆ taneleri ve iri taneli EuTaO ₄ yapısı)	107
Şekil 4.35	Katkısız ve % 0,5 ile % 40 mol arası farklı oranlarda Dy ₂ O ₃ katkılanmış ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ tozlarının XRD analizleri	108
Şekil 4.36	Isıl işleme tabi tutulan (1425 °C sıcaklıkta 20 saat) %40 mol Dy ₂ O ₃ katkılı BaTa ₂ O ₆ seramik tozunun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) Dy ⁺³ katkılı BaTa ₂ O ₆ fazı (nokta 1), (c) Dy ₃ TaO ₇ ikincil fazı (nokta2)	110
Şekil 4.37	Katkısız ve farklı oranlarda BaTa ₂ O ₆ seramiğine katkılanarak 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan tozların x10000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) BaTa ₂ O ₆ , (b) %5 mol Dy ₂ O ₃ , (c) %20 mol Dy ₂ O ₃ ve (d) %40 mol Dy ₂ O ₃ (BaTa ₂ O ₆ taneleri ve küçük taneli aglomera Dy ₃ TaO ₇ yapısı)	111
Şekil 4.38	Yüksek enerjili öğütmeyle üretilen %5 ve %20 mol Eu ₂ O ₃ katkılı BaTa ₂ O ₆ tozlarının 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma işlem öncesi ve sonrası XRD paternlerinin; oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen katkısız BaTa ₂ O ₆ tozu ve mekanokimyasal BaTa ₂ O ₆ tozunun XRD paternleri ile karşılaştırılması	112
Şekil 4.39	Yüksek enerjili öğütmeyle üretilen %20 mol Eu ₂ O ₃ katkılı ve 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma işlem gören seramiğin (a) x5.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) Eu katkılı BaTa ₂ O ₆ taneleri (nokta 1), empürite demir	

	içeriğine bağlı olarak oluşan yapılar (c) $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazı (nokta 2), (d) Fe-Cr oksit fazı (nokta 3)	113
Şekil 4.40	Yüksek enerjili öğütme sonrası liç edilen %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozların, 1425 °C 'de 5 saat ısıtım işlem öncesi ve sonrası XRD paternlerinin; oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen katkısız BaTa_2O_6 tozunun XRD paternleri ile karşılaştırılması	115
Şekil 4.41	Yüksek enerjili öğütme sonrası HCl asit ile liç edilen, %20 mol Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C'de 5 saat ısıtım işlem gören tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) Eu katkılı BaTa_2O_6 taneleri (nokta 1), (c) empürite demir içeriğine bağlı olarak oluşan FeTaO_4 fazı (nokta 2), (d) Ta-oksit fazı (nokta 3)	116
Şekil 4.42	Oksitlerin karışımı ile üretilen Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramik tozuna ait, Eu^{+3} iyonunun elektronik düzeninde emisyon ve uyarılma geçişlerinin Perrin–Jablonski diyagramı ile gösterimi	117
Şekil 4.43	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (elektrik dipol), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları	118
Şekil 4.44	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı, 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramiğinin emisyon dalga boyu 591,8 nm seçilen ışık kaynağından elde edilen emisyon geçişinden $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ve $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ geçişlerine ait uyarılma spektrumları	118
Şekil 4.45	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5-20 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (elektrik dipol), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları	119
Şekil 4.46	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %20 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (elektrik dipol), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları	120
Şekil 4.47	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının emisyon-konsantrasyon değişimi	121
Şekil 4.48	Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramiğine ait asimetriklik oranı ile %0,5 ve %40 aralığındaki mol değişim eğrisi	123
Şekil 4.49	Oksitlerin karışımı ile üretilen Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramik tozuna ait, Dy^{+3} iyonunun elektronik düzeninde emisyon ve uyarılma geçişlerinin Perrin–Jablonski diyagramı ile gösterimi	125
Şekil 4.50	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (elektrik dipol) ve $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları	125
Şekil 4.51	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy_2O_3 katkılı, 1425 °C 'de 20 saat ısıtım işlemi tabi	

	tutulan BaTa ₂ O ₆ seramiğinin emisyon dalgaboyu 486,3 nm seçilen ışık kaynağından elde edilen emisyon geçişinden $^6H_{15/2} \rightarrow ^4K_{15/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4M_{15/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ve $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ geçişlerine ait uyarılma spektrumları.....	126
Şekil 4.52	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %10 mol aralığında farklı oranlarda Dy ₂ O ₃ katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtma işlemi tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ seramik tozlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (elektrik dipol) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları.....	127
Şekil 4.53	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %10 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy ₂ O ₃ katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtma işlemi tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ seramik tozlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (elektrik dipol) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları	128
Şekil 4.54	Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy ₂ O ₃ katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtma işlemi tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ seramik tozlarının emisyon-konsantrasyon değişimi.....	129
Şekil 4.55	Dy ₂ O ₃ katkılı BaTa ₂ O ₆ seramiğine ait asimetriklik oranı ile %0,5 ve %40 aralığındaki mol değişim eğrisi.....	131
Şekil 4.56	Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen ve liç edilen %5 ve %20 mol Eu ₂ O ₃ katkılı, 1425 °C 'de 5 saat ısıtma işlemi tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ seramik tozlarının $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (elektrik dipol) ve $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları	133
Şekil 4.57	Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen ve liç edilen %5 ve %20 mol Eu ₂ O ₃ katkılı, 1425 °C 'de 5 saat ısıtma işlemi tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ seramiğinin emisyon dalgaboyu 591,8 nm seçilen ışık kaynağından elde edilen emisyon geçişinden, $^7F_0 \rightarrow ^5G_2$ ve $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ geçişlerine ait uyarılma spektrumları.....	134
Şekil 4.58	BaTa ₂ O ₆ stokiometrisine göre hazırlanan BaCO ₃ ve Ta ₂ O ₅ başlangıç tozlarının endotermik (I), ekzotermik (II) reaksiyonlarını gösteren, 20-1200 °C aralığında 5 K/dak ısıtma hızında yapılan DTA analiz eğrisi.....	136
Şekil 4.59	BaTa ₂ O ₆ stokiometrisine göre hazırlanan BaCO ₃ ve Ta ₂ O ₅ karışım tozları oda sıcaklığındaki ve 5 K/dak ısıtma hızında 950 °C ile 1150 °C 'ye ısıtılarak bu sıcaklıktan oda sıcaklığına ani soğutulması sonucu elde edilen tozların XRD analiz sonuçları	137
Şekil 4.60	Başlangıç ve ısıtma işlem tozlarının x20.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, a) Ta ₂ O ₅ , b) BaCO ₃ tozları, ve 5 K/dak ısıtma hızında ısıtılan ve ani soğutulan, c) 950 °C 'deki BaCO ₃ -Ta ₂ O ₅ toz karışımı, d) 1150 °C'deki BaTa ₂ O ₆ tozu	137
Şekil 4.61	BaTa ₂ O ₆ stokiometrisine göre hazırlanan BaCO ₃ ve Ta ₂ O ₅ başlangıç karışım tozlarının 2, 5, 10 ve 20 K/dak ısıtma hızlarında elde edilen DDTA eğrileri ve eğrilerde BaCO ₃ fazının parçalanmasına ait (I) no 'lu endotermik pikler ile BaTa ₂ O ₆ oluşumu ile ilgili (II) no 'lu ekzotermik piklerin bölgeleri	139
Şekil 4.62	BaTa ₂ O ₆ oluşumuna ait reaksiyonda, pik sıcaklığı (m/T _p) ile ısıtma hızı (B ⁿ /T _p ²), değişimini gösteren Matusita-Sakka doğrusu.....	143

Şekil 4.63	Kalsine edilen (850 °C 'de 3 saat) ve sinterlenen (1425 °C 'de 20 saat) BaTa ₂ O ₆ seramiğinin 70 ile 1190 °C veya 343-1463 K sıcaklık aralığına ait; sıcaklık (°C)-ısı kapasitesi (Joule/gr.K) cinsinden DSC analizi eğrisi	145
Şekil 4.64	DSC analiz verilerine dayanarak çizilen 298,15 K ile 1463 K aralığına ait BaTa ₂ O ₆ seramiğinin C _p ^o -sıcaklık fonksiyonu	146
Şekil 4.65	298,15 K ile 1463 K aralığında çizilen C _p ^o (BaTa ₂ O ₆) eğrisi ve eğrinin mutlak donma sıcaklığına uzatılmak suretiyle çizilen, 0 K ile 298,15 K aralığında muhtemel devamının ısı kapasitesi veya C _p ^o (BaTa ₂ O ₆)* eğrisi	148
Şekil 4.66	BaTa ₂ O ₆ seramiğinin 298,15-1463 K sıcaklık aralığına ait standart ısı kapasitesi, entropi ve entalpi, entropi ve gibbs enerji artışlarındaki değişimler.....	151

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Mühendislik seramiklerin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması 8
Çizelge 2.2	Mekanokimyasal sentezle üretilen bazı seramik malzemelerin öğütme koşulları ve kristal boyutları..... 11
Çizelge 2.3	SPEX, gezegen ve atritör öğütücülerin karşılaştırılması 17
Çizelge 2.4	BaTa ₂ O ₆ kristalinin üç formuna ait kristal kafes ölçüleri 23
Çizelge 2.5	TTB yapıların iyon yerleşimleri, konum özelliği ve koordinasyon numarası..... 24
Çizelge 2.6	Deneysel ve literatür XRD verilerinin karşılaştırılması 26
Çizelge 2.7	Flux yöntemiyle elde edilen BaTa ₂ O ₆ formlarına ait kristal yapılar 28
Çizelge 2.8	BaTa ₂ O ₆ üretim yöntemlerinin karşılaştırılması..... 30
Çizelge 2.9	Öğütme ortamı, öğütme süresi ve bilye/toz oranına bağlı olarak farklı, tozların değişik öğütücülerde öğütülmesi sonucu oluşan kirlenme miktarları 32
Çizelge 2.10	Literatürde demir gideriminde uygulanan HCl asit liçi işleminde, liç parametrelerine bağlı olarak Fe giderme oranları 35
Çizelge 2.11	Uyarma mekanizmalarına göre lüminesans türleri 36
Çizelge 2.12	Ortalama bir kişi tarafından algılanan farklı renklerin spektral aralıkları 36
Çizelge 3.1	Tez çalışmasında kullanılan kimyasal tozların özellikleri 45
Çizelge 4.1	Öğütülen tozun öğütme süresine bağlı kristal, öğütme ve aglomere boyutları 68
Çizelge 4.2	Yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulan BaTa ₂ O ₆ tozlarının ve 500 ile 1200 °C aralığındaki sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma sonrası elde edilen tozların tane boyutu ve şekilleri..... 83
Çizelge 4.3	Mekanokimyasal tozun HCl liçi sonrası EDS analiz sonuçları..... 84
Çizelge 4.4	BaTa ₂ O ₆ seramiğinin 1000 ile 1450 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda ısıtılma sonrası tane şekli ve boyutları 68
Çizelge 4.5	BaTa ₂ O ₆ seramiğinin 1000 ile 1450 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda ısıtılma sonrası hacim ve relatif yoğunlukları 98
Çizelge 4.6	A, B, C, M konumlarının boyutları ve Ba ⁺² , Ta ⁺⁵ , Eu ⁺³ , Dy ⁺³ iyon yerleşimlerinin koordinasyon numaraları 102
Çizelge 4.7	Ozawa yöntemi-McCarty yaklaşımına göre hesaplanan DTA analiz sonuçları 140

Çizelge 4.8	Isıtma prosesine bağlı farklı kristallenme mekanizmaları için n ve m değerleri	142
Çizelge 4.9	Matusita-Sakka yöntemine göre hesaplanan DTA analiz sonuçları	143
Çizelge 4.10	BaTa ₂ O ₆ seramiğinin ısı kapasitesi (C_p) eğrisinden bulunan standart molar (C_p) ve entropi (S_T), entalpi değişimleri ($H_T-H_{298,15}$), entropi değişimleri ($S_T-S_{298,15}$), Gibbs enerjisi değişimleri ($G_T-G_{298,15}$), Gibbs enerjisi-sıcaklık fonksiyonu $-(G_T-H_{298,15})/T$	150

**MEKANOKİMYASAL SENTEZ YÖNTEMİYLE BaTa₂O₆ ÜRETİMİ,
Fe GİDERİMİ, LÜMİNESANS VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLER**

Mustafa İLHAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Eş Danışman : Prof. Dr. Ayhan MERGEN

BaTa₂O₆ seramik tozunun mekanokimyasal sentezle üretimi BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç kimyasalları kullanılarak, gezegen değirmende gerçekleştirilmiştir. BaTa₂O₆ oluşumu ve mikroyapısına, öğütme süresinin ve ısıl işlemin etkisi araştırılmıştır. Yüksek enerjili öğütmenin etkisiyle, 1 saat öğütme sonucunda BaTa₂O₆ oluşumu başlamış, 10 saat sonunda ise tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı elde edilmiştir. 10 saat öğütme sonucunda üretilen tozun kristal boyutu 22 nm olup, öğütme süresinin artışıyla tozun kristal boyutunda bir azalma oluşmamıştır. 1 saat yüksek enerjili öğütme sonrası 1200 °C sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulan toz, tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı vermesine karşılık, 5 saat öğütülen tozda tek fazlı yapı 900 °C 'de elde edilmiştir. 900 °C 'nin altındaki ısıl işlem sıcaklıklarında BaTa₂O₆ tane boyutu öğütülmüş tozun partikül boyutuna yakinken, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarında boyutlar 180 ile 650 nm aralığına yükselmiştir. Fe kirlenmesine bağlı olarak 1100 °C 'de görülen, 1200 °C sıcaklıkta yüksek miktarlara ulaşan Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazı oluştu. Bu faz uzun ve iri tane yapısıyla, yuvarlak ve küçük tane yapısına sahip BaTa₂O₆ fazından farklılık göstermektedir. Gerek öğütülmüş, gerekse ısıl işlem görmüş BaTa₂O₆ tozları, TTB (tetragonal tunsten bronz) özelliğe sahip tetragonal formundadır.

BaTa₂O₆ seramik tozu mekanokimyasal sentezle üretim sonrası öğütme ortamından kaynaklanan empürite demirin giderilmesi amacıyla, 6-12 M konsantrasyon, 95-105 °C sıcaklık ve 1-15 saat aralığında değişen sürelerde hidroklorik asit (HCl) kullanılarak liç edilmiştir. Liç edilen numunelerde empürite Fe tayini EDS analizi ile gerçekleştirilmiştir. 10 saat öğütme sonrası %10,36 olan Fe konsantrasyonu, liç sonrası %1,97-3,16 'ya düşmüş olup, demir miktarında %70-81 azalma gözlenmiştir. Fe azalmasında, liç sıcaklığının asit konsantrasyonundan daha etkili olduğu görülmüştür. BaTa₂O₆ seramik tozunda demir empüritesinin büyük bir kısmı düşük aktivasyon enerjisi ve yüzeyde hızlı mikropor çap büyümesi nedeniyle ilk 1 saat içerisinde giderilmektedir. Ancak, çatlak ve boşluklardaki kalıntı, yüksek Fe içeriği nedeniyle demir giderimi uzun sürelerde dahi çok düşük seviyelere indirilememektedir. Isıl işlem sıcaklığının kristallenme ve faz gelişimine etkisini belirlemek için, liç edilen öğütme tozu 1000-1450 °C aralığındaki sıcaklıklarda 5 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulmuştur. Liç sonrası giderilemeyen demire bağlı olarak oluşan, Fe içerikli fazlar 1000 °C üzerinde görülmüş olup, 1425 °C 'de tek fazlı TTB-BaTa₂O₆ yapısı elde edilmiştir. 1300 °C 'nin üzerinde sıvı faz oluşumu, tane büyümesi ve yoğunluk artışına neden olmuştur. 1425 °C 'de yuvarlak taneli şekle sahip olan BaTa₂O₆ yapısı, 1450 °C 'de uzun taneli yapıya dönüşmüştür.

Nadir toprak oksit katkılı (Eu₂O₃ ve Dy₂O₃) BaTa₂O₆ seramik tozu oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilmiş ve tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı 1425 °C sıcaklıkta ve 20 saat ısıl işlem sonrası elde edilmiştir. Elde edilen TTB özellikli BaTa₂O₆ yapının yüksek oranda katkılama imkanı sağladığı saptanmıştır. Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılarının her ikisinde de %20 mol katkı oranına kadar tek fazlı yapı gözlenirken, %20 mol katkı sonrası EuTaO₄ ve Dy₃TaO₇ ikincil fazları oluşmuştur. Hem Eu₂O₃ katkısı, hemde Dy₂O₃ katkı artışı BaTa₂O₆ tane boyutunda küçülmeye neden olmuştur. Katkısız BaTa₂O₆ lüminesans özellik göstermemekle birlikte, %0,5-40 mol aralığında her iki katkı tozunda da emisyon pikleri saptanmıştır. Katkı miktarına bağlı olarak emisyon şiddetlerinde artış gözlenirken, %20 mol Eu₂O₃ ve %10 mol Dy₂O₃ katkı oranlarında maksimum emisyon değerleri ölçülmüştür. Maksimum emisyon değerleri %20 mol Eu₂O₃ ve %10 mol Dy₂O₃ katkısı sonrası, %40 mol katkı oranına kadar konsantrasyon sönümlenmesi nedeniyle düşüş göstermiştir. Eu₂O₃ katkılı tozlarda asimetriklik oranı (elektrik dipol emisyonu/manyetik dipol emisyonu oranı) artış göstermesine karşılık, Dy₂O₃ katkılılarda asimetriklik oranı değişmemiştir.

Üretim yöntemlerinin lüminesans özelliklere etkisini incelemek amacıyla, oksitlerin karışımı ve mekanokimyasal yöntemlerle üretilen malzemelerin lüminesans özellikleri karşılaştırılmıştır. Oksitlerin karışımı yönteminde daha yüksek emisyon veren Eu₂O₃ katkısı %5 ile %20 mol oranlarında kullanılarak, mekanokimyasal yöntemle tek fazlı BaTa₂O₆ fazının olduğu 10 saat öğütme süresinde toz üretimi yapılmıştır. Ayrıca, mekanokimyasal toz daha önce belirlenmiş optimum liç koşulları olan, 105 °C sıcaklık, 3 saat liç süresi ve 12 M HCl asit çözeltisinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra,

öğütülmüş ve liç edilmiş tozlar 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma tabii tutulmuştur. Mekanokimyasal sentez ve liç edilmiş tozların ısıtılma sonrasına ait XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Analizler, öğütme tozunda öğütücü ortamdan kaynaklanan Fe, Cr, Ni gibi metal empüritelerin ısıtılma sonrası ikincil fazlar oluşturduğunu; liç tozunda ise liçte giderilen empürite varlığına bağlı olarak ısıtılma sonrası bu fazların azaldığı görülmüştür. Öğütme ve liç tozlarının spektrofotometrik analizlerinde, mekanokimyasal öğütülmüş tozda öğütücü ortamdan kaynaklanan empürite metal oksitlerin varlığının lüminesans oluşumuna engel olduğunu göstermiştir. Ancak, mekanokimyasal tozlarda HCl liçi sonrası empürite fazların azalmasına bağlı olarak, emisyon piklerinde bir miktar artış meydana geldiği saptanmıştır. Mekanokimyasal öğütülmüş tozlarda neredeyse hiç lüminesans özellik saptanmamakla birlikte, liç edilen tozlarda lüminesans pikleri elde edilmiştir. Liç edilmiş tozların emisyon şiddetleri aynı oranlarda katkılanarak oksitler karışımı ile üretilen tozlara oranla 7-10 kat daha düşük oranda meydana gelmiştir.

BaTa₂O₆ bileşiğinin kinetik özellikleri stokiometrik oranda karıştırılan BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç kimyasallarına 20 ile 1200 °C aralığında DTA analizleri yapılarak araştırılmıştır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi iki farklı metotla hesaplanmış olup sonuçlar %100 yakın oranda uyumluluk içerisinde. Aktivasyon enerjisi, Ozawa yöntemi-McCarty yaklaşımıyla 190,90 kJoule/mol, Matusita-Sakka yöntemiyle ise 189,85 kJoule/mol şeklinde hesaplanmıştır. Matusita-Sakka yönteminde m ve n sabitlerini belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca, reaksiyonun kinetik hız sabiti ve BaTa₂O₆ 'ın kristalleşme pik sıcaklığı bulunmuştur.

BaTa₂O₆ bileşiğinin termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde, 1425 °C sıcaklıkta 20 saat ısıtılma sonrası üretilen BaTa₂O₆ numuneleri kullanılmıştır. BaTa₂O₆ seramiğinin termodinamik fonksiyonları 70 °C ile 1190 °C ölçüm aralığında yapılan DSC analizi sonucu; 298,15 K ile 1463 K aralığında elde edilen ısı kapasitesi eğrisi kullanılarak bulunmuştur. BaTa₂O₆ bileşiğinin, standart molar ısı kapasitesi ($C_{p,298,15}^{\circ}$) değeri 179,71 Joule/mol.K, standart molar entropi ($S_{298,15}^{\circ}$) değeri ise 213,12 Joule/mol.K olarak bulunmuş olup, bulunan sonuçlar Neumann-Kopp kuralına göre sırasıyla %98,56 ve %99,05 oranında uyum içerisinde. Isı kapasitesi eğrisinden BaTa₂O₆ seramiğinin 298,15-1463 K aralığına ait diğer termodinamik fonksiyonları entalpi, entropi, Gibbs enerji değişimleri ve Gibbs enerjisinin sıcaklığa bağlı değişimi bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Mekanokimyasal sentez, yüksek enerjili öğütme, BaTa₂O₆, liç, demir giderme, lüminesans özellikler, Eu₂O₃, Dy₂O₃, kinetik özellikler, termodinamik özellikler, SEM, XRD, EDS, DTA, DSC.

ABSTRACT

BaTa₂O₆ PRODUCTION BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS, Fe REMOVAL, LUMINESCENCE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES

Mustafa İLHAN

Department of Metallurgy and Materials Engineering

PhD. Thesis

Advisor : Prof. Dr. Cemalettin YAMAN

Co-Advisor : Prof. Dr. Ayhan MERGEN

Mechanochemical synthesis of BaTa₂O₆ ceramic powder using BaCO₃ and Ta₂O₅ starting powders was made in a planetary ball mill. The effect of milling time and heat treatment temperature on BaTa₂O₆ formation and microstructure was investigated. BaTa₂O₆ phase started to form after 1h of milling and single phase was obtained after 10h of milling due to high energy milling. The crystallite size of the powder after 10h of milling was determined as 22 nm and didnot decrease with milling time. While single phase BaTa₂O₆ was obtained at 1200 °C for 1h milled powder, it decreased to 900 °C when powder was milled for 5h. BaTa₂O₆ particle size was identical with milled powder below 900 °C but it increased to 180 and 650 nm at 1100 and 1200 °C. Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ phase apeeared at 1100 °C and increased to high amount at 1200 °C due to iron contamination. The elongated and large grains of Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ phase were different from BaTa₂O₆ grains having fine size and rounded shape. Both milled and heat treated powders had tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure.

In order to remove Fe coming from the milling environment, mechanochemically produced BaTa₂O₆ ceramic powder was leached with 6 and 12 M HCl at 95 °C and 105 °C for time periods varying between 1 and 15 hours. Amount of Fe in leached

samples was determined by EDS analysis. Fe concentration decreased from 10,36% to 1,97-3,16% after leaching indicating 70-81% decrease in iron. Leaching temperature had a more pronounced effect on iron removal than concentration. Most of the iron impurity in BaTa₂O₆ ceramic powder was removed after 1h of leaching due to low activation energy and rapid micropore growth. Nevertheless, the iron content cannot be decreased to low levels due to high iron content in the cracks and voids. In order to investigate the effect of heat treatment temperature on the crystallization and phase development, ceramics made from leached milled powder were sintered between 1000-1450 °C for 5h. Iron related phases formed due to iron impurity appeared above 1000 °C but single BaTa₂O₆ phase was obtained at 1425 °C. Liquid phase was formed above 1300 °C led to an increase in grain size and density. The structure of BaTa₂O₆ grains were converted from round shape at 1425 °C to elongated shape at 1450 °C.

Rare earth oxide (Eu₂O₃, Dy₂O₃) doped BaTa₂O₆ ceramic powder was produced by solid state method and single phase BaTa₂O₆ was obtained at 1425 °C after 20 hours of heat treatment. It was determined that high amount of additive can be doped into TTB BaTa₂O₆ structure. Although single phase structure was observed until 20 mol% of Eu₂O₃ and Dy₂O₃ doping, EuTaO₄ and Dy₃TaO₇ second phases were observed above 20 mol%. Both Eu₂O₃ and Dy₂O₃ dopings led a decrease in BaTa₂O₆ grain size. While undoped BaTa₂O₆ did not indicate any luminescence property, emission peaks were observed for Eu₂O₃ and Dy₂O₃ doping of 0,5-40 mol%. The emission peak intensities increased with doping content and after reaching a maximum value at 20 and 10 mol%, respectively, for Eu₂O₃ and Dy₂O₃ decreased to lower values due to concentration quenching. Although asymmetry ratio (electric dipole emission/magnetic dipole emission) increased by the addition of Eu₂O₃, it did not change with Dy₂O₃ addition.

In order to investigate into the effect of production methods on luminescence properties, materials were produced by mechanochemical synthesis and mixed oxide technique and their luminescence properties were compared. 5 and 20 mol% Eu₂O₃ doped BaTa₂O₆ samples that gave higher luminescence intensities were produced by mechanochemical method after 20h of milling. In addition, mechanochemically synthesized powder was leached using optimum leaching conditions at 105 °C with a 12 M HCl concentration for 3 hours. Leached powders were heat treated at 1425 °C for 5h. Unleached and leached powders were examined by XRD and SEM which indicated that Fe, Cr, Ni related secondary phases were observed before leaching but their content were decreased significantly after leaching. Metallic impurities were due to high energy milling. The spectrofluorometer analysis of unleached and leached powders indicated that impurities coming from milling environment inhibited luminescence property. However, the luminescence property were observed in mechanochemically synthesized powders after leaching due to decrease in impurity

phases. While no luminescence property were detected in mechanochemically synthesized powders, luminescence property were observed in leached powders. However, the luminescence intensity of mechanochemically synthesized and leached powders were 7 to 10 times lower than the same powders produced by mixing oxide method.

The kinetic properties of barium tantalate compound was examined by DTA analysis between 25 °C to 1200 °C using BaCO_3 and Ta_2O_5 starting chemicals mixed at stoichiometric ratios. The activation energy of the reaction was calculated by two different methods which gave compatible results. While the activation energy was found as 190,90 kJoule/mol by Ozawa method-McCarty approach, it was found as 189,85 kJoule/mol by Matusita-Sakka method. SEM analysis were made to determine m and n coefficients in Matusita-Sakka method. Moreover, the kinetic rate constant of the reaction and crystallization peak temperature of BaTa_2O_6 were found.

BaTa_2O_6 specimens heat treated at 1425 °C for 20 hours were used to determine the thermodynamic properties of BaTa_2O_6 . The thermodynamic functions of BaTa_2O_6 ceramic were determined by DSC analysis performed between 70 °C to 1190 °C using the heat capacity curve between 298,15 K to 1463 K. While the standard molar heat capacity ($C_{p,298,15}^\circ$) of BaTa_2O_6 compound was calculated as 179,71 Joule/mol.K, the standard molar entropy ($S_{298,15}^\circ$) was calculated as 213,12 Joule/mol.K. These results were in agreement with Neumann-Kopp rule. The other thermodynamic functions (enthalpy, entropy, Gibbs energy changes and temperature dependence of Gibbs energy) of BaTa_2O_6 ceramic were calculated using heat capacity curve between 298,15-1463 K.

Key Words: Mechanochemical synthesis, high energy milling, BaTa_2O_6 , leach, iron removal, luminescence properties, Eu_2O_3 , Dy_2O_3 , kinetic properties, thermodynamic properties, SEM, XRD, EDS, DTA, DSC.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Malzeme bilimciler, sürekli olarak bilimsel araştırmalarda malzemenin performans ve özelliklerini geliştirmeye çalışmışlardır. Seramik malzemelerin fiziksel, kimyasal, mekanik, dielektrik, ısı yalıtkanlık, elektronik, elektromekanik, optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinde katedilen gelişmeler, farklı ve ileri seviyede üretim yöntemlerinin uygulanması sonucunda elde edilen kimyasal değişiklikler ve kristal yapı dizaynı sonucu sağlanmıştır. Seramik malzemelerde, talep artışının sürekli olarak elektronik, optik, manyetik, biyolojik ve benzeri özellikleri daha fonksiyonel, malzeme dizaynına kayması, nitelikli seramik malzemelerin gelişmesine yol açmıştır.

Üstün özellikli malzeme üretim yöntemlerinden biride mekanik alaşımlama yöntemidir [1]. Mekanik öğütme geleneksel olarak, toz metalurjisinde veya oksitli tozların karıştırılmasında uygulanan ve kimyasal değişimle tozun mikroyapısında yeni malzeme oluşturmeyen bir proses olarak bilinmekteydi. Fakat, son yarım yüzyıllık süreçte geliştirilen mekanik alaşımlama sayesinde, öğütme esnasında toz partikülleri arasında meydana gelen plastik deformasyon ve soğuk kaynaşma sonucunda başlangıç tozlarından farklı yeni toz malzeme üretilmesine imkan sağlanmıştır [2]. Günümüzde yüksek enerjili öğütme, seramik ve kompozitlerden, alaşım ve intermetalik bileşiklere kadar uzanan geniş bir alanda uygulanmaktadır [3],[4].

Mekanik alaşımlamanın karşı karşıya olduğu ve bu prosesin gelişim sürecini engelleyen ciddi problemlerden biri yüksek enerjili öğütme esnasında oluşan kirlenmedir [5]. Yüksek enerjili öğütme veya mekanik alaşımlama veya mekanokimyasal öğütme, geleneksel

oksit karışım tekniklerine göre yüksek derecede homojenlik, düşük sinterleme sıcaklığı, kalsinasyonsuz adım ve düşük tane boyutu gibi üstün özellikler kazandırmasına karşılık [3], öğütme ortamından kaynaklanan kirlenme mekanik alaşımlamanın önemli bir problemidir ve yüksek enerjili öğütme esnasında bilye-toz-bilye veya bilye-öğütme kabı çeperinin neden olduğu çarpışmalar kirlenmenin ana kaynağıdır [5].

Mekanik alaşımlamada öğütücü ortam kaynaklı kirlenmenin, giderilme yöntemlerinden biride asit liçi ile empürite gidermedir [6]. Liç işlemi hidrometalurjinin temel bir aşaması olduğu kadar, tek başına bir yöntem şeklinde de kullanılmaktadır. Liç işleminde, farklı asitlerle mineral kazanımı ve empürite giderme geniş alanda uygulanmakta [7],[8], bununla beraber klorid hidrometalurjisi Fe gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır [9],[10].

BaO-Ta₂O₅ sistemi uzun süreden beri çalışılmakta [11]-[13], bu sistemde oluşan önemli fazlardan biri olan BaTa₂O₆ dielektrik ve fotokatalitik özelliklerinden dolayı ilginç bir malzeme olmakla birlikte [14], yüksek fotokatalitik özellik gösteren alkali ve toprak alkali tantalatlardan biridir [15]. Bunun yanında, BaTa₂O₆ önemli dielektrik özelliklere sahiptir [16]-[18]. BaTa₂O₆ seramiği üç farklı kristal morfolojiye sahip olup, bunlar ortorombik, tetragonal ve hegzagonal kristal yapılarıdır. Bununla birlikte, baryum tantalat geniş stokiyometride TTB (tetragonal tungsten bronz) özellik gösteren yapısıyla katkılama dizaynında önemli fırsatlar sunmaktadır. Bu nedenle ileri teknoloji seramik malzemesi olarak, farklı BaTa₂O₆ kristal yapılarının araştırma ve dizaynı önem kazanmaktadır [12],[19],[20].

Son 20 yılda hızlı gelişim gösteren optik malzemelerin üretiminde lantanit grubu olarak adlandırılan üç değerlikli nadir toprak elementlerinin (Eu⁺³, Dy⁺³,...) uygulamaları bir hayli önem kazanmakta ve bu alanda nadir toprak iyon katkılı malzemelerle yapılan çalışmalar yakından takip edilmektedir [21]. Zira, günümüzde nadir toprak iyonlarının güçlü lüminesans özellikleri ile donatılmış gelecek kuşak aydınlatma ve ekran aygıtlarında, çok parlak lüminesans, kimyasal kararlılık ve kullanım emniyeti gibi özellikleri öne çıkmaktadır [22],[23].

Termodinamik ve kinetik özellikler malzemeyi karakterize eden önemli parametrelerdir. Son 15 yıllık süreçte yoğun çalışmalar yapılan baryum tantalat seramiğinin termodinamik

ve kinetik özellikleri hakkında literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır. Dolayısıyla, bu alanda yapılan çalışmaların eksik olması ve çalışma ihtiyacı, termodinamik ile kinetik özelliklerinin anlaşılması ve daha sonraki çalışmalara öncü olması bakımından önem taşımaktadır.

1.2 Tezin Amacı ve Planı

Tezin amacı; yüksek enerjili öğütmeyle BaTa_2O_6 seramiğinin üretimi, liç işlemiyle demir giderimi, nadir toprak oksit katkı BaTa_2O_6 seramiğinin lüminesans malzeme olarak oksitlerin karışımı ve mekanokimyasal sentez yöntemleriyle üretimi, BaTa_2O_6 seramiğinin termodinamik ve kinetik özelliklerinin araştırılması şeklinde özetlenebilir. Tez kapsamında elde edilen bilimsel verilerle ve geliştirilen yeni ürünlerle, literatüre ve teknolojiye katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Sunulan doktora tezinde ikinci bölüm genel literatür bilgilerini, üçüncü bölüm deneysel çalışmaları, dördüncü bölüm değerlendirme ve tartışma, beşinci bölüm ise sonuç ve önerileri içermektedir.

İkinci bölümü kapsayan genel literatür bilgileri kısmında, seramik malzemeleri oluşturan geleneksel ve ileri teknoloji seramik malzemelerin kullanım alanları, üretim yöntemleri hakkında bilgiler verilerek, mekanokimyasal sentez üretim yöntemi ve bu yöntemden kaynaklanan kirlenme etkisi ile demir gideriminde asit liç yöntemleri incelenmiştir. Bu bölümde ayrıca $\text{BaO-Ta}_2\text{O}_5$ sistemi ile bu sistemde oluşan BaTa_2O_6 seramiğinin kristal yapısı, özellikleri, üretim yöntemleri ve kullanım alanlarına dair genel bilgiler verilmiş ve, lüminesans ve lüminesans türlerinden biri olan fotolüminesans özellikler ve nadir toprak iyonlarının lüminesans özellikleri ele alınmıştır. Bölümün son kısmında termodinamik ve kinetik özellikler üzerinde durulmuştur.

Tez çalışmasının üçüncü bölümü olan deneysel çalışmalar kısmında; mekanokimyasal sentez yöntemiyle BaTa_2O_6 üretimi ve öğütme tozunun ısı işlemi yapılarak, HCl liçi ile mekanokimyasal tozdan empüritelerin giderimi ve liç tozundan üretilmiş BaTa_2O_6 seramiklerinin ısı işlemi ile yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Floresans ve termodinamik özelliklerin araştırılmasında kullanmak amacıyla tek fazlı BaTa_2O_6 seramiğinin üretimi ile ilgili ısı işlem çalışmaları yapılarak, nadir toprak oksit katkı BaTa_2O_6 seramiğinin

oksitlerin karışımı ve mekanokimyasal yöntemlerle üretimi ve floresans özelliklerin ölçümleri anlatılmıştır. Bunun yanında kinetik ve termodinamik özelliklerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen TGA, DTA, DSC analizleri, hakkında bilgiler verilmiştir.

Ayrıca deneysel çalışmalarda yoğun şekilde kullanılan SEM, XRD, EDS sistemleri ve kullanılan diğer cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

Tezin değerlendirme ve tartışma kısmı olan dördüncü bölümde, BaTa₂O₆ seramiğinin yüksek enerjili öğütme sistemi kullanarak mekanokimyasal sentezle üretimi ve ısıl işlemin faz gelişimi, toz morfolojisi ve tane gelişimine üzerine etkileri XRD, SEM ve EDS kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Mekanokimyasal tozun yüksek enerjili öğütme sonrası, öğütücü ortamdan kaynaklanan demir kirliliğinin, HCl asit liçiyile giderimi ve liç edilmiş tozun ısıl işlemide bu bölümde ele alınmıştır. Liç edilmiş mekanokimyasal tozdan üretilen seramiklerin sinterlenme davranışı yoğunluk ölçümleriyle incelenmiş ve sinterlenen numunelerde faz ile tane gelişimleri XRD, SEM ve EDS kullanılarak araştırılmıştır. Oksitlerin karışımı ve mekanokimyasal yöntemle üretilen nadir toprak iyon katkılı (Eu⁺³ ve Dy⁺³) BaTa₂O₆ seramiklerde katkıların çözünürlük limitleri XRD ve SEM kullanılarak saptanmıştır. Oksitlerin karışımı ve mekanokimyasal yöntemle üretilen nadir toprak iyon katkılı (Eu⁺³ ve Dy⁺³) BaTa₂O₆ seramiklerin lüminesans özellikleri floresans spektrofotometresi kullanılarak incelenmiş ve her iki yöntemin lüminesans sonuçları üzerinde durulmuştur. Nihai olarak bu bölümde, BaTa₂O₆ seramiğinin kinetik özellikleri (aktivasyon enerjisi, reaksiyon hız sabiti, kristalleşme sıcaklığı) farklı ısıtma hızlarında DTA analizleri yapılarak saptanmıştır. Ayrıca, BaTa₂O₆ seramiğinin ısı kapasitesi yanında diğer termodinamik fonksiyonları (entalpi, entropi ve gibbs enerji değişimleri) DSC analizleri ile araştırılmıştır.

Beşinci bölüm olan sonuç ve öneriler kısmında, tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar ve geleceğe yönelik yapılması gereken çalışmalarla ilgili öneriler verilmiştir.

1.3 Literatüre Sağlanan Özgün Katkılar

- Tez çalışmasında, mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılarak BaTa₂O₆ seramiğinin üretimi literatürde ilk kez gerçekleştirilmiştir.

- Elde edilen yeni malzemenin HCl asit liçinde çözünmediği ve uygulanan HCl liçiyle metalik empüritelerin %80 oranında başarıyla giderimi gerçekleştirilmiştir.
- BaTa₂O₆ seramiğinin nadir toprak iyonu katkılı üretimi literatürde ilk kez denenmiş olup, elde edilen sonuçlarla malzemenin güçlü lüminesans özellikler taşıdığı ilk kez gerçekleştirilen mevcut tez çalışmasıyla ortaya konmuştur.
- BaTa₂O₆ seramiğinin kinetik özellikleri ve termodinamik özellikleri yapılan hassas DTA ve DSC analizleri sonucunda literatürde ilk kez araştırılmış, aktivasyon enerjisi, reaksiyonun kinetik hız sabiti, ısı kapasitesi ve diğer termodinamik fonksiyonları ortaya çıkarılmıştır.

Dört ana başlık altında toplanan değerlendirme ve tartışma kısmının her bölümü için bilimsel yayın hedeflenmiş ve yayınların bir kısmı tez çalışması süresi içinde literatüre kazandırılmıştır.

- Birinci bölümü oluşturan mekanokimyasal sentez kısımla ilgili makale yayınlanmıştır. “Mechanochemical Synthesis and Characterisation of BaTa₂O₆ Ceramic Powders”
- İkinci bölümü oluşturan mekanokimyasal tozun liç edilmesi ile ilgili makale yayın için baskı aşamasındadır. “Removal of Iron From BaTa₂O₆ Ceramic Powder Produced by High Energy Milling”
- Üçüncü bölümü oluşturan lüminesans özelliklerle ilgili makaleler, ilgili dergilere gönderilmiş olup değerlendirme süreci devam etmektedir. “Luminescence Properties of Eu³⁺ Doped BaTa₂O₆ Ceramic” ve “Luminescence Properties of Dy³⁺ Doped BaTa₂O₆ Ceramic”
- Dördüncü bölümü ait termodinamik kısımla ilgili makale, ilgili dergiye gönderilmiş olup değerlendirme süreci devam etmektedir. “The Sythesis and Heat Capacity Measurement of BaTa₂O₆ Compound”

GENEL BİLGİLER

2.1 Seramik Malzemeler

İnsanların kullandığı en eski gereçlerden biri olan seramikler yüzyıllar boyunca insanlar tarafından farklı alanlarda, özellikle kap-kacak yapımında kullanılmıştır. Hammadde bolluğu, kolay işlenebilme, basit imalat, nispeten düşük maliyet, kullanım rahatlığı v.b. nedenlerden dolayı kullanım alanı yüksek olan seramikler üstün mekanik özellikler, yüksek sıcaklık dayanımları, korozyon dirençleri ve enteresan elektrik, optik, manyetik özellikleri nedeniyle son yıllarda daha fazla tercih edilir hale gelmiştir. Klasik seramik malzemeler yanında büyük öneme sahip yeni kuşak seramikler üstün ısı özelliklere, düşük yoğunluk, yüksek sertlik, mekanik ve kimyasal aşınmaya dayanıklılık, dielektrik, optik, saydamlık, manyetik geçirgenlik gibi niteliklere sahiptir. Bu nedenle, seramik sektöründe çok hızlı gelişmeler yaşanmaktadır. Seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Yüksek sıcaklıklara dayanıklılık,
- Yüksek kimyasal kararlılık,
- Yüksek sertliğe sahip olmaları,
- Metallerden hafif olmaları (% 40 'a varan hafiflik),
- Hammadde kaynağının bol ve metallere göre ucuz olması,
- Pahalı ve stratejik metallere gerek duyulmaması,
- Erozyon ve aşınmaya dayanıklı olmaları,

- Sürtünme katsayısının düşük olması,
- Basma kuvvetinin yüksek olması.

Yukarıda belirtilen avantajlarının yanında başlıca istenmeyen özellikleri, gevrek nitelikli ve kırılgan olmalarıdır.

Seramik malzemeler, metal ve ametal elementlerin birbirlerine iyonik veya kovalent bağla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir ve çoğu metaller gibi kristal yapıdadır. Yapılarında fazla sayıda serbest elektron bulunmayışı yönünden seramikler metallerden farklıdır. Bağ yapıları, valans elektronlarının komşu atomla paylaşıldığı kovalent bağ veya elektronların bir atomdan diğerine geçerek oluşturduğu iyonik bağ şekildedir. Seramiklerin genel olarak ergime sıcaklıkları metal ve plastiklerden yüksektir. Yüksek sıcaklıkta fazla ısı enerjisi ile elektrik iletirler, fakat metallere kıyasla zayıf iletkenlerdir.

Seramikler genel olarak Geleneksel ve Yüksek Teknoloji (Mühendislik) Seramikleri olmak iki ana gruba ayrılır.

2.1.1 Geleneksel Seramik Malzemeler

Bu seramikler kuvarz, kil ve feldspat hammaddelerinin temel karışımından oluşan doğal seramik malzemelerdir. Bu seramiklerin etkili kullanımı için iyi elektriksel yalıtıcılık, ısı ve yüksek sıcaklık dayanımı ve süper oksidasyon özelliklerini içermesi gerekmektedir.

2.1.2 Yüksek Teknoloji Seramik Malzemeler

Geleneksel seramiklerden farklı olarak daha yüksek saflıkta üretilmiş, iç yapıları son derece iyi denetlenmiş, üretim prosesleri hatasız mikroyapılar elde edilecek türde özelleştirilmiş yapay seramik malzemelerdir. Yüksek teknoloji seramikler üzerine aşağıda sayılan özelliklerinden biri ya da birkaçını içine alacak, hatta ileride tümünü içeren bilimsel ve teknolojik araştırmalar yapılmaktadır. Özellikleri;

- Yüksek sıcaklıklara dayanım,
- Özgül elektrik iletkenliği,
- Kimyasal dayanım,

- Mekanik ve ısıl zorlamalara dayanım (kesme, delme),
- Biyolojik uyum,
- Yarı ya da seçimli geçirgenlik,
- Düşük genleşme oranı,
- Zehirli olmama,
- Yüksek iletkenlik,

2.1.3 Seramiklerin Uygulama Alanları

Geleneksel seramikler porselen, cam, tuğla, fayans, kiremit, çini, sağlık gereçleri, elektrik ve ısı yalıtım malzemeleri üretiminde kullanılırlar (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Mühendislik seramiklerin fonksiyonlarına göre sınıflandırılması [24]

Fonksiyonlar	Uygulama Alanları	Özellikler
Optik	Lazer diyotları Işık neşredici diyot Isı dayanıklı saydam porselenler Optik fiberler	Optik odaklama Floresans özellik Geçirgenlik Optik iletkenlik
Elektrik ve Manyetik	Rezistanlar Varistör Sensör Hafıza elemanı	Elektriksel yalıtkanlık Elektriksel iletkenlik Piezoelektrik Dielektrik
Biyolojik-Kimyasal	Kemik Diş Katalizör taşıyıcı Kimyasal parçalar	Biyolojik uygunluk Adsorpsiyon Katalizör Korozyona dirençli
Nükleer	Nükleer yakıt Kontrol malzemesi Reaktör tuğlaları	Radyasyon direnci Refrakterlik Yüksek sıcaklık mukavemeti
Termal	Yüksek sıcaklık refrakterleri Elektrotlar Isı kalkanları	Refrakterlik Yalıtım Isı toplama Isıl iletkenlik
Mekanik	Kesici uçlar Aşındırıcılar Türbin motorları Katı yağlayıcı	Yüksek mukavemet Asınma direnci Düşük ısıl genleşme Yağlayıcılık

Yüksek teknoloji seramikleri yapısal ve fonksiyonel olarak farklı kullanım alanlarına sahiptir. Yapısal seramikler, sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastiklik modülü gibi özelliklerin önem kazandığı uygulama alanlarında kullanılırken, fonksiyonel seramikler dielektrik, elektriksel, ısıl yalıtkanlık, manyetik, iletkenlik gibi, maddenin elektronik, elektromekanik, optik, optik-elektronik ya da manyetik fonksiyonlarının önem kazandığı uygulamalarda kullanılırlar.

2.1.4 Lüminesans Seramiklerin Uygulama Alanları

Nadir toprak iyonu (RE^{+3}) katkılı lüminesans seramik malzemeler üstün mekanik, termal, elektrik ve elektro-optik özellikler gösterirler [25],[26]. Mükemmel ışımaya özellikleri, yüksek homojenliğe sahip olmaları, düşük termal iletkenlikleri, enerji tasarrufu, uzun kullanım ömrü ve düşük güç tüketimi nedeniyle önemli kullanım alanına sahiptir. Nadir toprak iyonu (RE^{+3}) katkılı lüminesans seramik malzemelerin, başlıca kullanım alanları aşağıda verilmiştir [27]-[32].

- Floresans cihazlarda, elektrolüminesans cihazlarda,
- Plazma ekran, panel ekran, renkli televizyon pazarında,
- LED (beyaz ışık saçan) üretiminde ve yeni nesil aydınlatma teknolojisinde,
- Lazerler, lazer malzeme spektroskopi ve lazer biomedikal spektroskopi cihazlarında,
- Optik depolama sistemlerinde, optik-fiber yükselticilerde,

2.2 Seramiklerin Üretim Yöntemleri

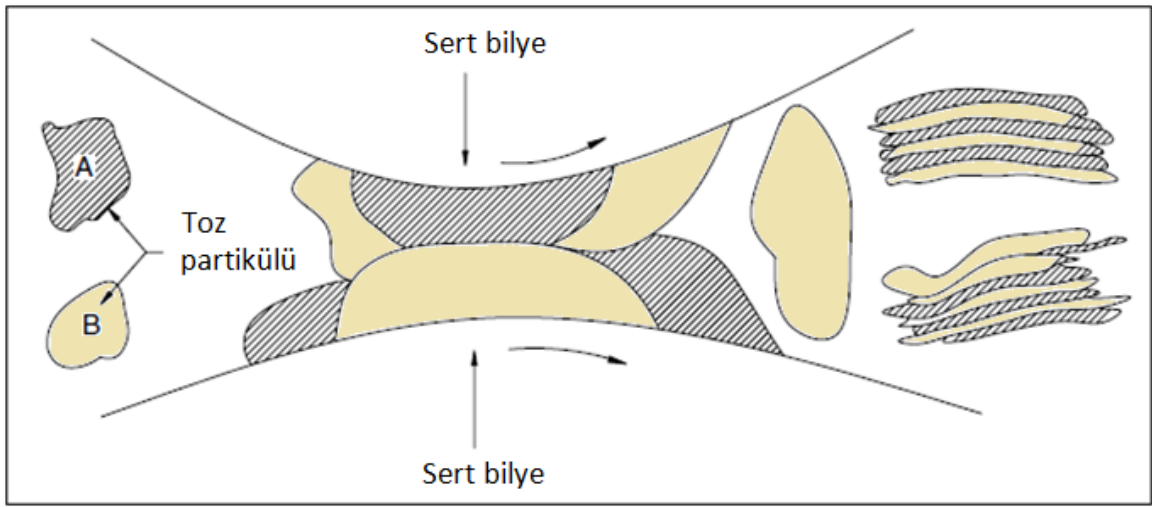
Seramik malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan klasik üretim tekniği oksitlerin karışımı yöntemidir. Ancak, bu üretim tekniği yanında istenilen özelliklere bağlı olarak seramik tozlar mekanokimyasal yöntem ve kimyasal yöntem gibi ileri üretim teknikleri kullanılarak da üretilmektedir.

2.2.1 Mekanik Alaşımlama

Mekanik alaşımlama, mekanokimyasal öğütme veya yüksek enerjili öğütme olarak da isimlendirilmektedir. Mekanik alaşımlama, yüksek enerjili öğütme ile stokiyoimetrik toz karışımlarından fiziksel ve kimyasal homojenliğe sahip malzeme üretimidir [33],[34]. Bu

yöntem, ilk kez INCO Paul D. Merica Araştırma Laboratuvarında, intermetalik alaşımları sentezlemek için, 1966 yılında keşfedilmiştir. İlk mekanik alaşımlama uygulaması, oksit dispersiyonu güçlendirilmiş Ni esaslı geliştirilen süper alaşımdır. Mekanik alaşımlamada, katı hal reaksiyonu sırasında gerekli reaksiyon enerjisi, ısı enerjisi yerine mekanik enerji ile sağlanmaktadır [33],[34].

Mekanik alaşımlama esnasında, toz taneleri bilyelerin karşılıklı çarpma etkisiyle sert şekilde deforme olarak, kırılır ve soğuk şekilde kaynaşma meydana gelir. Tekrarlanan kırılma ve soğuk kaynaşma sonucu toz partikülleri tabaka şeklinde oluşur ve bu tabakanın kalınlığı öğütme süresine bağlı olarak giderek incelmektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Bilye ve toz çarpışmasının şematik gösterimi [35]

Partiküllerde biriken mekanik enerji, aşırı oranda kafes kusuruna neden olarak tabakalar arası difüzyonu kolaylaştırır. Nihayetinde, toz partiküllerinin bir arada öğütülmesi sonucu öğütme süresine bağlı olarak artan difüzyon kabiliyeti ve sürekli azalan difüzyon mesafesi, zenginleşen katmanlarda kimyasal homojenliği ve yeni faz oluşumunu sağlamaktadır [35].

2.2.1.1 Mekanokimyasal Sentez

Mekanokimyasal sentez, mekanik alaşımlamanın bir uygulama şekli olarak tanımlanabilir [36],[37]. Mekanokimyasal sentezde reaksiyonlar çoğunlukla yer değiştirme şeklindedir.



Reaksiyonda (2.1), metal oksit (MO), daha reaktif metal (R) ile indirgenmekte ve saf metal M açığa çıkmaktadır [1],[2]. Mekanokimyasal sentez nano ölçekte ileri seramik malzemeler üretmek için etkin bir şekilde kullanılmaktadır [38]. Günümüzde, geniş aralıkta başarılı şekilde sentezlenerek kullanılan nano boyutlu seramik tozlar manyetik veya elektronik uygulamaların temel taşlarındandır [3]. Mekanokimyasal sentez bilyalı değirmende oluşan mekanik aktivasyon sonucu katı hal reaksiyonlarını harekete geçirir ve seramiğin sinterlenebilirliğine öncülük eder, böylece kimyasal reaksiyon için gerekli olan enerji mekanik aktivasyonla sağlanır [3]. Mekanokimyasal sentezle üretilen bazı seramik malzemelerin öğütme koşulları ve öğütme sonucu elde edilen tane/kristal boyutları Çizelge 2.2 'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Mekanokimyasal sentezle üretilen bazı seramik malzemelerin öğütme koşulları ve kristal boyutları

Öğütülen Malzeme	Uygulama Alanı	Öğütücü Tipi	Öğütme Süresi (Saat)	Kristal Boyutu (nm)	Kayn.
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ nanokompozit	Yapısal	Gezegen	15	8 (Nb) 10 (Al_2O_3)	[39]
B_4C	Yapısal	Gezegen	80	10–80 (TEM)	[40]
$\text{BaTiO}_3\text{--Ni}$	Ferroelektrik	Gezegen	8	28,4 (BaTiO_3) 30,3 (Ni)	[41]
$0.4\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{--}0.6\text{PbTiO}_3$	Ferroelektrik	Gezegen	15	~ 12	[42]
CePO_4	Koruyucu kaplama	Titreşimli değirmen	1/4	~ 12	[43]
LaGaO_3	Elektrolitik	Gezegen	34	20	[44]
$(\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$	Mikrodalga dielektrik	SPEX	60	7,1	[45]
MgTa_2O_6	Mikrodalga dielektrik	Gezegen	8	28	[46]

2.2.1.2 Mekanik Alaşımlama Üretim Parametreleri

Mekanik alaşımlama karmaşık bir prosestir. Bu yüzden istenilen mikroyapıya sahip fazın üretimi çeşitli değişkenlerin optimizasyonunu gerektirir. Mekanik alaşımlama esnasında üretilen tozun özelliklerini etkileyen başlıca parametreler aşağıda verilmiştir [1];

- Öğütücü tipi,
- Öğütme hızı ve süresi,
- Öğütme haznesinin yapıldığı malzemenin türü,
- Öğütücü malzemelerin (bilyelerin) şekli, boyutu, yapıldığı malzemenin türü,
- Bilye/toz oranı,
- Öğütme kabı doluluk oranı,
- Öğütücü atmosferi,
- Öğütme sıcaklığı.

Bu parametreler birbirinden bağımsız değildirler. Öğütme hızı yükseldikçe öğütme tozuna aktarılan mekanik enerji artmasına karşılık, kritik hız değerinin üzerinde bilyaların kap yan çeperlerinde hareket etmesi, hazne tabanına düşmemesi, kap ortamının aşırı ısınmasına neden olacağından optimum hız değerinin seçimi önemlidir. Öğütme süresi prosesin en önemli parametresidir. Toz karışımı, istenen faz oluşumu kararlı hale gelene kadar öğütme süresi dikkatle seçilmelidir. Bu nedenle optimum öğütme süresi, öğütücü tipine, öğütme hızına, bilye/toz oranına ve öğütme sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Öğütme haznesi ve bilyelerin yapıldığı malzeme, öğütme esnasında bilyelerin hazne duvarına ve birbirine çarparak aşınması/aşındırması, öğütme tozunun safsızlığını azaltması yönünden önemlidir. Bu nedenle öğütme haznesi ve bilyeler metal (serleştirilmiş paslanmaz çelik, tunsten-karbür-Co) veya seramik (zirkonya, alümina vb.) gibi sert, aşınmaya dayanıklı malzemeden yapılmaktadır. Bilyelerin toz parçacıklarına daha fazla vurma enerjisini aktaracağından yüksek yoğunlukta olması, buna karşılık aşırı büyük bilyeler toz boyutunun küçülmesini engelleyeceğinden hazneye göre optimum büyüklük seçilmektedir. Bilye/toz oranı, bilye ağırlığı ile öğütülecek toz ağırlığının oranıdır. Oranın artması birim zamanda çarpışma miktarını ve öğütülecek toza daha fazla

mekanik enerji aktarımı sağlayacağından, alaşımlama sürecinin hızlanmasına neden olurken, aşırı ısınma ve sürtünme nedeniyle öğütme ortamının aşınmasına ve tozun kirlenmesine neden olabilir. Bu nedenle oranın optimum değerde seçilmesi önemlidir. Öğütme haznesinin doluluğu diğer önemli bir parametre olup, toza etkiyen çarpma kuvvetinin olabilmesi için yeterli boşluğa gereksinim vardır. Bilye ve toz miktarı az ise alaşımlama düşük, fazla ise üretim hızı yavaşlamaktadır. Bu nedenle, genelde haznenin yarısı boş kalacak şekilde öğütme yapılır. Öğütme atmosferi, yüksek enerjili öğütme işlemi süresince, öğütme tozunda atmosfer kaynaklı reaksiyonu engellemek için başka maddelerle reaksiyona girmeyen argon, helyum gibi inert bir gazla kontrol altında tutulur. Öğütme sıcaklığı, tozun öğütülmesi esnasında bilyelerin hareketinden dolayı kinetik enerji veya öğütme esnasında oluşan ekzotermik reaksiyonlardan meydana gelir. Ayrıca öğütme haznesinin malzemeside ısınmaya neden olabilir. Aşırı ısınmalarda cihazın durdurularak öğütme sıcaklığının etkisi azaltılır [1],[47].

2.2.1.3 Mekanik Alaşımlama Prosesinin Avantaj ve Dezavantajları

Mekanik alaşımlama ileri teknoloji malzemelerin tasarlanmasını sağlayan birkaç yeni teknikten biri olup, yüksek enerjili öğütme temelde katı malzemelerin bilyeli bir öğütücüde işlendiği bir toz metalurjisi tekniğidir.

2.2.1.3.1 Mekanik Alaşımlama Prosesinin Avantajları [47]-[49]

- Öğütme işlemi, bir katı-hal difüzyon işlemi olması nedeniyle sıvı halde bulunmayan karışımlardan yapılabilirler. Yani alaşımı oluşturacak elementlerin ergitilmesine gerek duyulmaz,
- Bu teknikle “oksitlenme ile sertleştirme” (Oxide Dispersion Strengthening) malzemeleri olarak bilinen ve türbin paletlerini üretmek için geliştirilen malzemeler üretilmektedir,
- Bu teknikle, diğer tekniklerle üretilmesi zor ve/veya olanaksız olan alaşımlar üretilmektedir,
- Bu teknikle, farklı ergime sıcaklıklarına sahip elementler ile intermetalik fazlar oluşturulabilmektedir,

- Nanokristal malzemelerin üretilmesinde elverişli bir tekniktir,
- Yüksek enerjili öğütme ile elde edilen tozların yapısı tamamen homojen olarak elde edilebilir,
- Çok geniş ve bilinenin dışında kombinasyonlarda malzeme üretmek mümkündür,
- Bir kerede oldukça fazla miktarda toz ve alaşım üretmek mümkündür,
- Presleme ve sinterleme işlemleriyle %100 'e yakın yoğunlukta malzeme üretilebilir,
- Fabrikasyonunun kolay olması, malzeme ve alaşımların üretim maliyetlerini azaltarak doğrudan üretimi sağlar,
- Performans/birim fiyat dikkate alındığında ucuz malzeme üretimini mümkün kılmaktadır,
- Amorf, nanokristal, kuazikristal ve aşırı doymuş katı kompozitler üretilebilmektedir

2.2.1.3.2 Mekanik Alaşımlama Prosesinin Dezavantajları

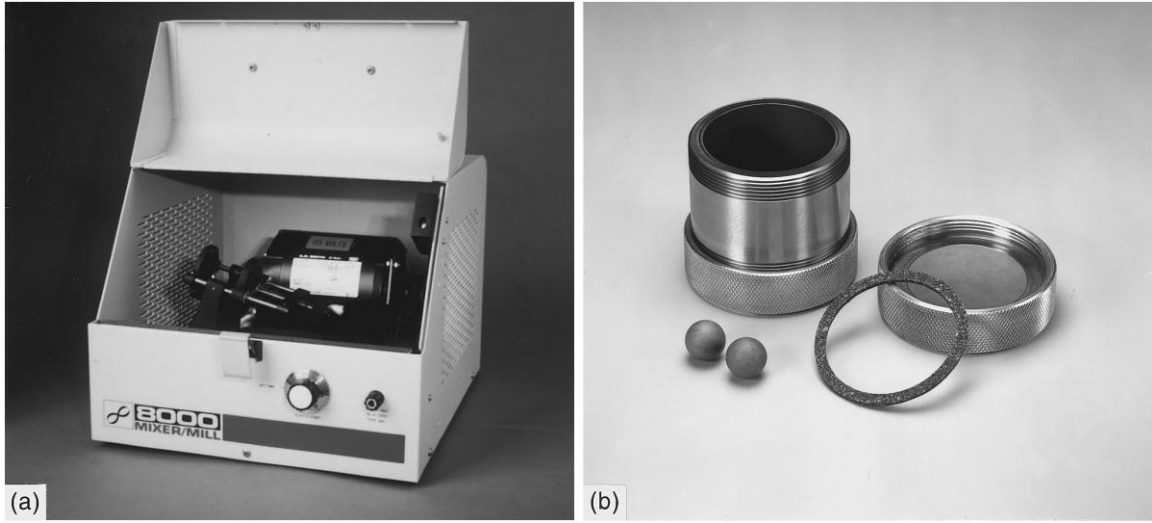
- Öğütücü ortam malzemesinin (kap ve bilyeler) öğütme tozuna karışması sonucu oluşan toz kirlenmesi ve alınacak önlem maliyeti [1],
- Yüksek enerjili öğütme ile elde edilecek kristal homojenliğinin, öğütmeye tabi tutulacak iki fazın termodinamik özellikleri, kristal bağ yapısı ve süneklik /gevreklik gibi koşullara bağlı olması, mekanik alaşımlama yapılan başlangıç toz karışımından yeni faz oluşumunu sınırlamaktadır,
- Öğütücü ortam atmosferinin öğütme tozuna karışması sonucu oluşan toz kirlenmesi ve alınacak önlem maliyeti [1],
- Mekanokimyasal sentez ile üretilen seramiğin yine toz karakterli olması,
- Mekanik alaşımlamayı etkileyen parametrelerin çokluğu, buna bağlı olarak güçlüğü.

2.2.1.4 Yüksek Enerjili Öğütücüler

Mekanik alaşımlama prosesinde farklı tip öğütücüler kullanılabilmektedir [1]. Farklı tipte öğütücüler farklı verim ve kapasitede olup, laboratuvar amaçlı yaygın olarak kullanılan yüksek enerjili öğütücüler SPEX, gezegen ve atritör tipleridir [50].

2.2.1.4.1 SPEX

İleri-geri çalkalama hareketini bilyelerin kap kenarına çarparak yanal hareketi ile birleştirir. Bu çok yönlü hareket 8 veya ∞ şekli gibi tanımlanabilir. Dar kap genişliği (5 cm) ve yüksek hız (1200 devir/dak.) bilye hareketini şiddetlendirmesi sonucu vuruş etkisi çok yüksektir. Bir defada toz öğütme kapasitesi 10-20 gr civarındadır. Kap ve bilye malzemesi olarak tungsten karbür yaygın kullanılmakla birlikte, sertleştirilmiş çelik, paslanmaz çelik, alümina, zirkonya, silikon nitrit, agat, ve plastik esaslı malzemeler kullanılır (Şekil 2.2a,b),[1].

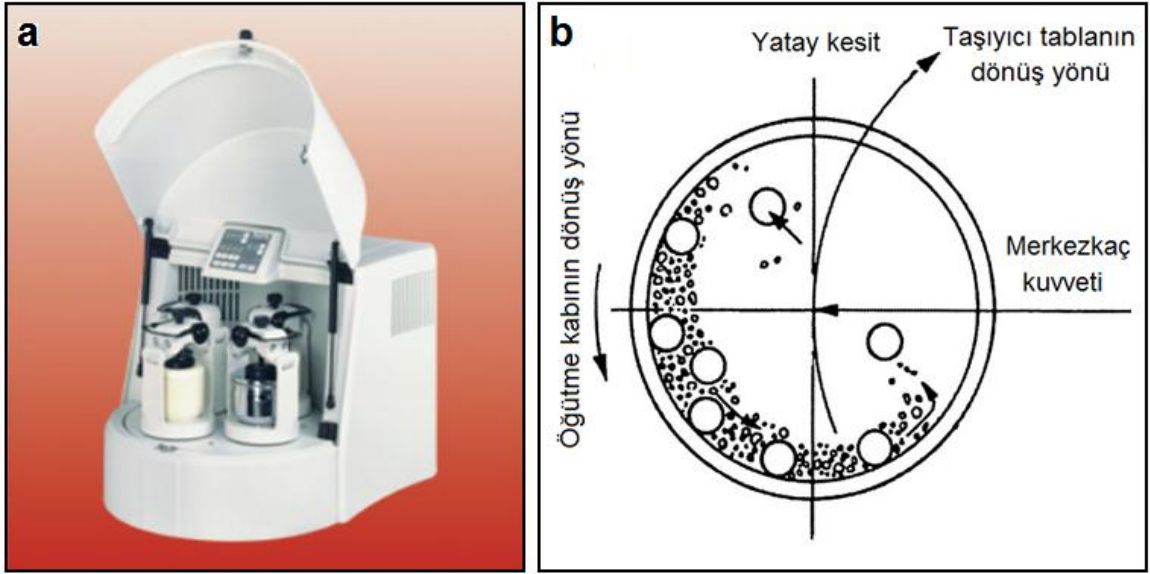


Şekil 2.2 SPEX öğütücünün, a) genel görünüşü, b) öğütme kabı ve tungsten karbür bilyeler [1]

2.2.1.4.2 Gezegen Değirmen

Gezegen öğütücünün kapasitesi SPEX öğütücünden fazla olmasına karşılık, bu öğütücüler SPEX öğütücülere nazaran daha düşük enerjili öğütücülerdir. Bunun nedeni, gezegen öğütücüde bilyelerin lineer hızı SPEX 'ten daha yüksek olmasına rağmen, çarpışma frekansı SPEX öğütücünden daha düşük olmasına bağlıdır [1].

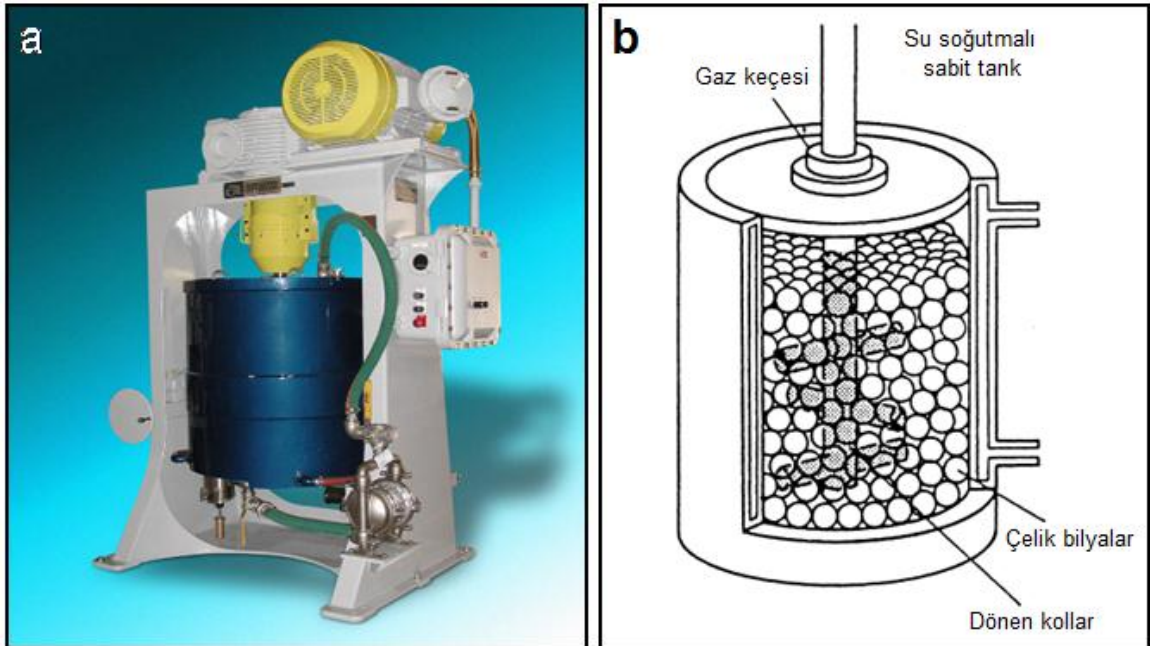
Taşıyıcı tabla merkezi etrafında dönerken, tabla üzerine yerleştirilmiş kaplarda merkezleri etrafında fakat tablaya zıt yönde dönerler. Bu dönüş şekline dolaylı olarak bu öğütücüye gezegen öğütücü denilmektedir. Taşıyıcı tabla ve kapların dönmesiyle oluşan merkezkaç kuvvetleri, kap duvarına doğru fırlatma etkisi yaparak bilye-toz reaksiyonunu gerçekleştirir. Kap ve bilye malzemesi olarak paslanmaz çelik, zirkonya, korondum, tungsten karbür ve polimer esaslı malzemeler kullanılmaktadır (Şekil 2.3a,b),[1].



Şekil 2.3 Gezegen öğütücünün, a) genel görünüşü, b) öğütme kabında bilyelerin sistematik hareketi [1]

2.2.1.4.3 Atritör

Atritörlerde bir kerede çok miktarda (0,1 kg ile 40 kg arası kadar) toz öğütülebilir. Bu öğütücülerde, bilyenin hızı diğer öğütücülere göre daha düşüktür ve dolayısıyla bilyelerin çarpma enerjisi de düşüktür. Bilyelerin hızı SPEX ve gezegen öğütücülere oranla yavaş mertebede olup düşük enerjili öğütücülerdir (Şekil 2.4a,b),[1].



Şekil 2.4 Atritör öğütücünün, a) genel görünüşü, b) bir mile bağlı dönen kollar şeklinde dizaynı [1]

Atritör, içerisinde küçük bilyelerle yarısına kadar doldurulan bir hazne (kap, tank) ve kendi eksenini etrafında dönebilen seri bir karıştırıcının bulunduğu bir cihazdır. Güçlü bir motor sayesinde karıştırıcı kollar döndükçe bilyeler, metal tozlarına ve öğütme haznesinin iç duvarlarına çarparak öğütme işlemi gerçekleşir. Kolların dönme hızı arttıkça öğütme hızı da artar ve metal toz boyutlarının küçülmesini sağlar. Öğütme hazneleri; paslanmaz çelik, alümina, silisyum nitrür, silisyum karbür vb. malzemeden yapılmaktadır [1].

2.2.1.5 SPEX, Gezegen ve Atritör Değirmenlerin Karşılaştırılması

SPEX, gezegen ve atritör öğütücülerin genel özellikleri Çizelge 2.3 'de verilmiştir. SPEX öğütücü düşük kap hacmi, yüksek öğütme hızı ve düşük öğütme süresine sahip olmasına karşılık, gezegen ve atritör öğütücüler sırasıyla artan kap hacmi ve öğütme süresi, azalan öğütme hızlarına sahiptir.

Çizelge 2.3 SPEX, gezegen ve atritör öğütücülerin karşılaştırılması

Öğütücü Tipi	Öğütme Süresi (saat)		Öğütme Hızı (d/dak)	Öğütülen Madde Miktarı (gram)	Çalışma Hacmi (mL)	Kap Hacmi (mL)	Üretilen Toz Boyutu (μm)
SPEX	4 [51]	65 [52]	1200 [1]	0,1-100 [59]	2-20 [59]	50 [59]	< 1
Plenary (Gezegen)	3 [53]	510 [54]	100-650 [57]	0,1-1000 [57]	2,5-225 [57]	225-450 [57]	< 1
Atritör	16 [55]	1300 [56]	150 250 [58] [1]	0,1-7000 [1]	3000 [58]	5000 [58]	< 1

2.2.2 Oksitlerin Karışımı Yöntemi

Bu yöntemde stokiometrik oranda tartılan tozlar, değirmende seramik veya çelik bilyalar kullanılarak öğütme ve karıştırma işlemine tabi tutularak fiziksel homojenlik sağlanır. Karıştırma işlemi genelde sıvı ortamda yapıldığından, elde edilen karışım kurutulur. Kurutmadan sonra tozların kalsinasyonu işlemine geçilir. Kalsinasyon işlemi karışımdaki oksit bileşenlerin elde edilmesine yönelik hidroksit veya karbonat gibi

bileşenlerin uzaklaştırılır. Yapıda özellikle düşük ergime sıcaklığına sahip bileşenler varsa sinterleme sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta ısıtma işlemi ile istenilen bileşiklerin oluşumu sağlanır ve sinterleme esnasında buharlaşma kayıpları önlenir [60].

Mühendislik (yüksek teknoloji) ve geleneksel seramikler çoğunlukla, toz halinde işlenir, son şeklini vermek için sıkıştırma ve pişirme gibi iki aşamalı bir işlem uygulanır. Kalsinasyon işlemi sonrası, seramik tozlar şekillendirme işlemine tabi tutulur. En yaygın kullanılan yöntemlerden biri çelik veya sert metal kalıp içerisinde farklı basınçlarda eksenel preslemedir. Yarı kuru olan karışım uygun dayanıma sahip preslenmiş ham tabletler oluşturmak için sıkıştırılarak, kalıptan çıkarılabilecek yeterli mukavemete gelmeleri sağlanır ve sinterleme öncesi taşıma işlemleri yapılabilir. Şekillendirme sonrası tabletler sinterleme işlemine tabi tutularak, malzemeyi oluşturan ince tozların difüzyon işlemiyle bağlanması ve sistemden gözeneklerin uzaklaştırılarak yüksek yoğunluğa sahip malzeme eldesi amaçlanır. Bu işlem sürecinde tozlar sinterlenen bileşimin ergime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta difüzyonla kaynaşır ve değen yüzeylerinde taneler atomsal yayınımla kimyasal şekilde bağlanır. Sinterleme süresine bağlı olarak taneler daha da büyür, gözeneklilik azalır ve denge tane büyüklüğüne ulaşılır [61],[62].

2.2.3 Diğer Yöntemler

2.2.3.1 Birlikte Çöktürme Yöntemi

İki çözeltinin tepkimeye girmesi sonucunda istenilen maddenin çöktürülmesi esasına dayanır. Bu işlem sırasında oluşan katıya çökelti, işleme de çöktürme denir. Çökeltinin fiziksel özellikleri, saflık derecesi, çözeltideki diğer maddelerin özellikleri önemli unsurlardır. Çöktürme işleminin yavaş olması elde edilen maddenin daha saf olmasını sağlar. Çöktürme yöntemi kısaca şu şekilde özetlenebilir. Önce metaller veya metal oksitler ile tuz çözeltisi hazırlanır. Çözelti, çöktürme işleminin gerçekleşmesini sağlayacak sulu amonyum hidroksit, potasyum/sodyum hidroksit veya alkali karbonat gibi bazik çözelti ile temas ettirilir ve bu esnada sonra çökelti oluşumu sağlanır. Oluşan çökelti suda veya herhangi bir çözücüde çözünmeyen metal hidroksit veya karbonattır. Oluşan metal hidroksit çökeltisi su ile yıkama ve kurutma işlemleri ile saf hale getirilme sonrası kalsine edilir [63].

2.2.3.2 Flux Yöntemi

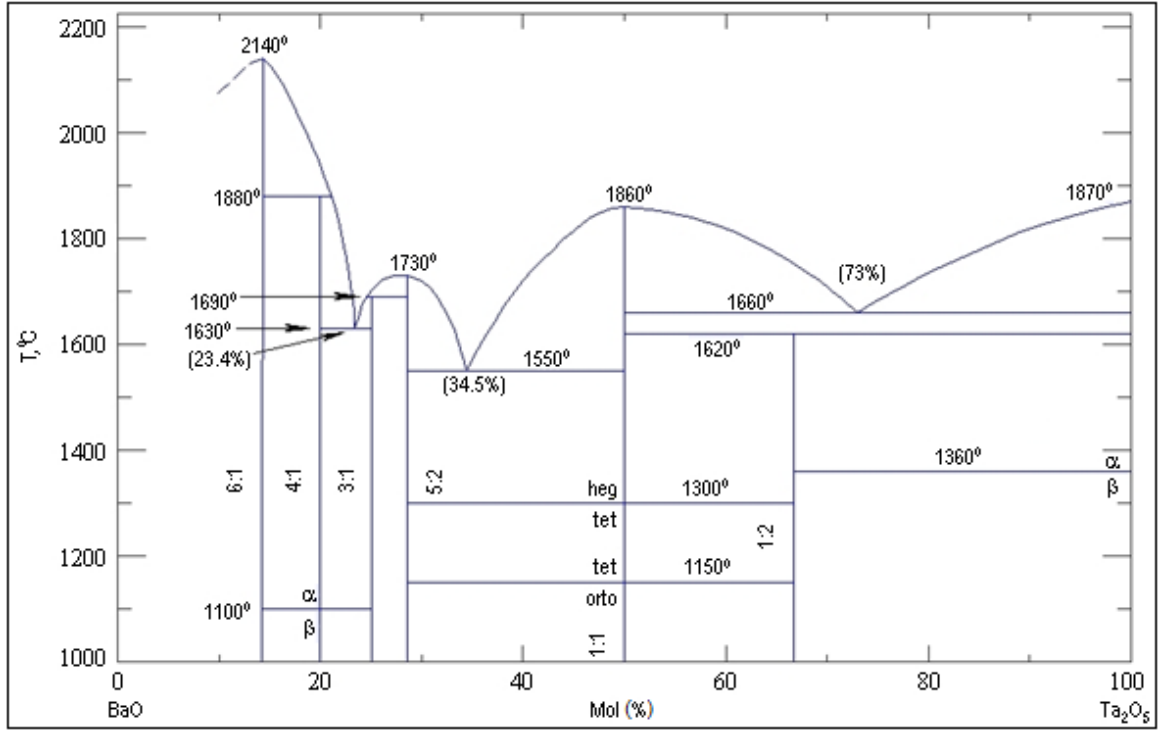
Temel olarak kristal büyütmede kullanılan bu yöntemde elde edilecek malzeme, istenen malzemenin cüruf içinde çözünmesi sonucu oluşur. Bu yöntem özellikle kristalleşmeyi termal gerilimden uzaklaştırmak ve reaktif olmayan malzemeden yapılmış bir pota ve pota ile reaksiyona girmeyen Pt, Ta, Nb vb. elementler için uygundur. Bilinen pota malzemeleri olarak alümina, zirkonya, boron nitrit sayılabilir. Pota içerisine yerleştirilen malzeme, kuvars ampul içine kapatılarak fırına yerleştirilir ve reaksiyonlar kontrollü ortamda yapılır. İstenen kristal oluşumunu sağlamak için hazırlanan çözelti, doyum sıcaklığının üzerinde ve yeterince uzun süre kalacak şekildedir. Daha sonra pota soğutma işleminde çekirdeklenme potanın en soğuk kısmından başlar ve istenilen kristal yapı elde edilir [64].

2.2.3.3 Sol-Jel Yöntemi

Kimyasal yöntemlerden biri olan sol-jel yöntemi nano boyutlu ve yüksek saflıkta oksit tozlarının hazırlanması için kullanılır. Metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir. Jel, kolloidal parçacıkların çöktürülmesiyle elde edilen ve bol miktarda su içeren katı ve sıvı faz arasında bir ara fazdır. Jel birbiri içinde çözünmeyen farklı iki faz içerir. Bu fazların çoğunlukta olanı ana faz (matris), diğeri ise çok ince taneciklerden oluşan dispers fazdır. Sol veya dispers fazı sıvı içerisinde kolloidal katı taneciklerinin kararlı bir süspansiyonudur. Kolloidal partiküllerin boyutu 1-100 nm arasındadır [63].

2.3 BaO-Ta₂O₅ Sistemi

BaO-Ta₂O₅ sistemi ve BaTa₂O₆ kristal yapıları uzun süredir çalışılmaktadır [11]-[13],[16]. BaO-Ta₂O₅ ikili sisteminde oluşan fazlar ilk kez BaO:Ta₂O₅ 6:1, 4:1, 3:1, 5:2, 1:1 ve 1:2 mol oranları kullanılarak sistematik bir çalışma ile raporlanmıştır (Şekil 2.5), [13],[65].

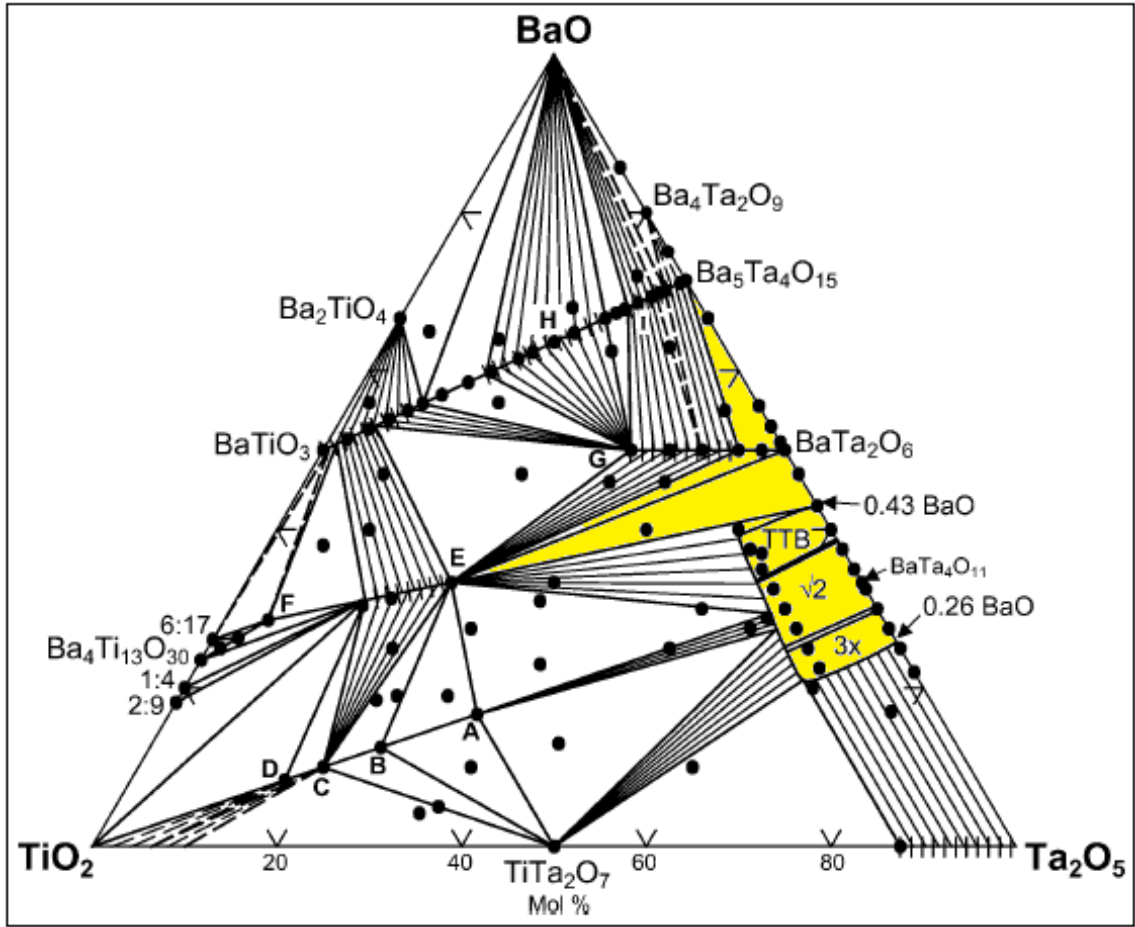


Şekil 2.5 BaO-Ta₂O₅ ikili faz sistemi [13]

Yapılan bu tek sistematik çalışmada, farklı araştırmacılar tarafından sistemde oluşan ve BaO:Ta₂O₅ mol oranları sırasıyla 5:2, 1:1, 1:2 olan son üç bileşik Ba₅Ta₂O₉, BaTa₂O₆, BaTa₄O₆ teyit edilmiştir. Buna karşılık, yüksek BaO oranlarında olduğu belirtilen BaO:Ta₂O₅ 6:1, 4:1, 3:1 mol oranlarındaki bileşiklerin oluşumu ve kristal kimyası ise tam anlaşılamamıştır [12]. BaO:Ta₂O₅ 5:2 mol oranındaki Ba₅Ta₄O₁₅ yapısı, beş katmanlı hegzagonal perovskite kristalidir [66]. BaO:Ta₂O₅ 1:1 mol oranında olan BaTa₂O₆ üç polimorfa sahiptir [11],[16]. BaO:Ta₂O₅ 1:2 mol oranında oluşan BaTa₄O₁₁ ise tetragonal tungsten bronz (TTB) tipi ile ilişkili yapıya sahiptir [67].

BaO-TiO₂-Ta₂O₅ üçlü sisteminde (Şekil 2.6); Ba₅Ta₄O₁₅ ve BaO arası bölgede bulunan ve BaO-Ta₂O₅ ikili faz diyagramında 1500 °C üzerine kadar stabil olduğu belirtilen; kristal oluşumu perovskite yapılarla ilişkili Ba₄Ta₂O₉ yapısı [13],[68],[69] 1100 °C ısıtılarda bozulmuştur [12]. Ayrıca, BaO-Ta₂O₅ ikili faz diyagramında olduğu belirtilen Ba₆Ta₂O₁₁ ve Ba₃Ta₂O₈ bileşiklerinin [13] yapılan çalışmada oluştuğuna dair bir kanıt bulunmamıştır [12]. BaTa₂O₆ ve Ba₅Ta₄O₁₅ arası bölgede, 1300 °C üzeri sıcaklıklarda (örneğin 1550 °C) BaTa₂O₆ tetragonal tungsten bronz tipi (TTB) yapıya sahip bileşik oluşmuş olup; bu da kristalin bu bölgede (sarı renkli bölge) (Şekil 2.6) kinetik olarak stabil halde olduğunu göstermiştir [12]. Aynı üçlü sistemde, BaTa₂O₆ ve düşük BaO oranına sahip bölgede TTB

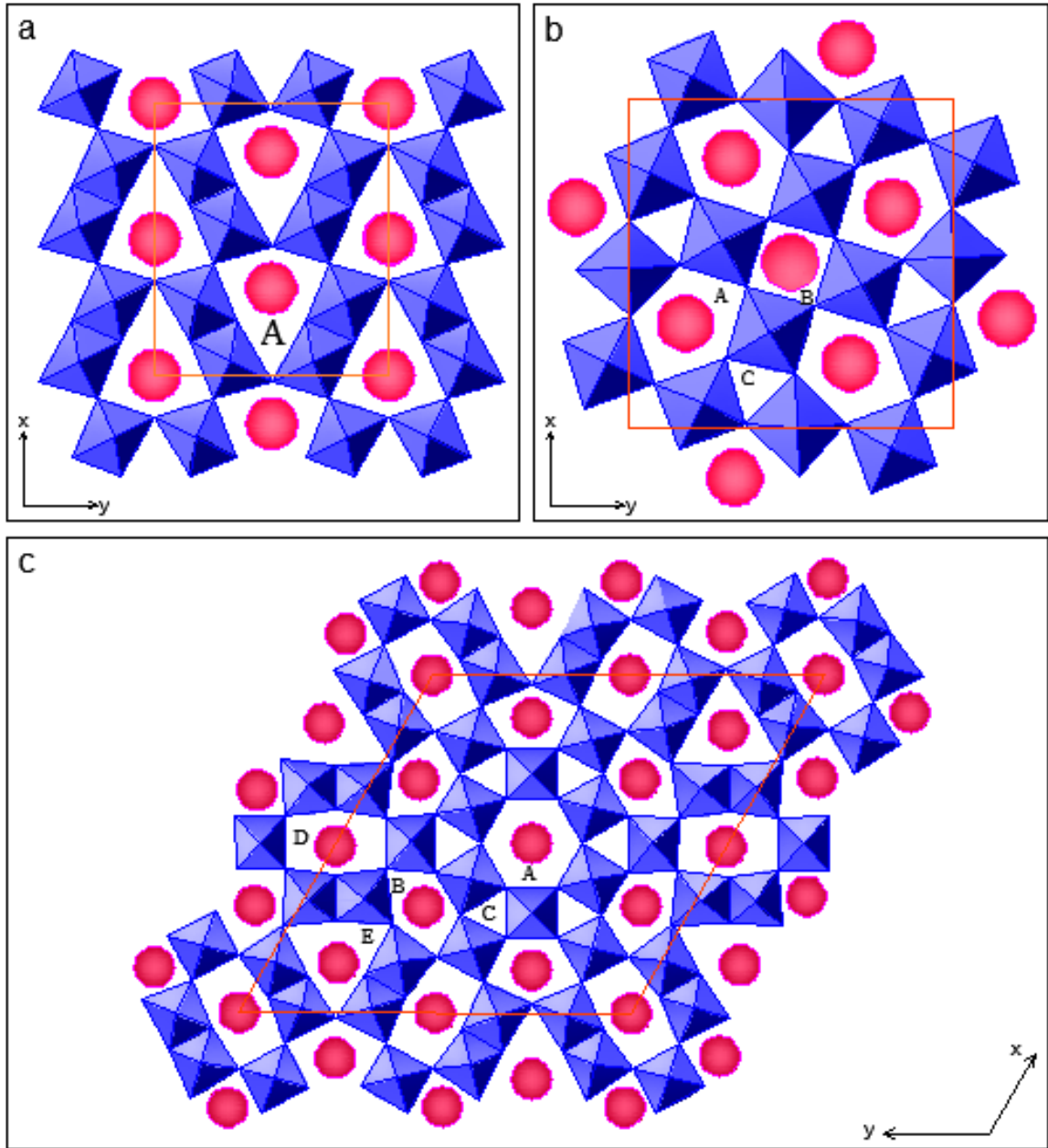
tipi $\text{BaTa}_4\text{O}_{11}$ (%33 mol BaO) yapısının hat şeklinde olduğu [13] rapor edilsede, %26 ile %43 mol BaO arası değişen oranlara bağlı oluşan TTB fazlar alan şeklinde ve geniş stokiyostride katı çözelti bölgesi oluşturmuştur [12].



Şekil 2.6 BaO-TiO₂-Ta₂O₅ üçlü faz sistemi ve TTB-baryum tantalat bölgeleri [12]

2.3.1 BaTa₂O₆ Kristal Yapısı

BaTa₂O₆ kristali 1150 °C altında ortorombik yapıya, ~1150 °C ile 1300 °C arasında TTB özelliğe sahip tetragonal yapıya, 1300 °C üzerindeki yüksek sıcaklıklarda ise hegzagonal yapıya sahiptir. Bütün bu kristallerin kafes yapısı Ta⁺⁵ koordinasyonlu oktahedral yapılı olup, kanallarda baryum iyonu yerleşiklidir [11],[16]. Baryum tantalat seramiğinin ortorombik formunda köşeler oktahedral çiftleri ile paylaşılırken, tetragonal formunda ise oktahedraller sadece köşe kısımlarından paylaşılmakta, hegzagonal formunda ise hem oktahedral hemde oktehdral çiftleri ile köşeler paylaşılmaktadır [70]. Ayrıca, ortorombik kristalinde uçlardan paylaşımlı TaO₆ oktahedral çiftlerinin düzeni zik-zak şeklindedir (Şekil 2.7a,b,c),[71].



Şekil 2.7 BaTa₂O₆ seramiğinin kristal formlarının polihedral düzende gösterimi, (a) ortorombik, (b) tetragonal, (c) hegzagonal [71],[72]

Baryum tantalat kristalinin; ortorombik formu sadece A tipi konumlardan oluşmakta iken (Şekil 2.7a), yapının tetragonal formunda A, B, C konumları (Şekil 2.7b), hegzagonal formunda ise A, B, C, D, E konumları (Şekil 2.7c) bulunmaktadır. Ortorombik formunda tüm konumlara baryum iyonu yerleşmiş olmasına karşılık, tetragonal ve hegzagonal formlarında C konumlarına baryum iyonu yerleşmemiştir [71].

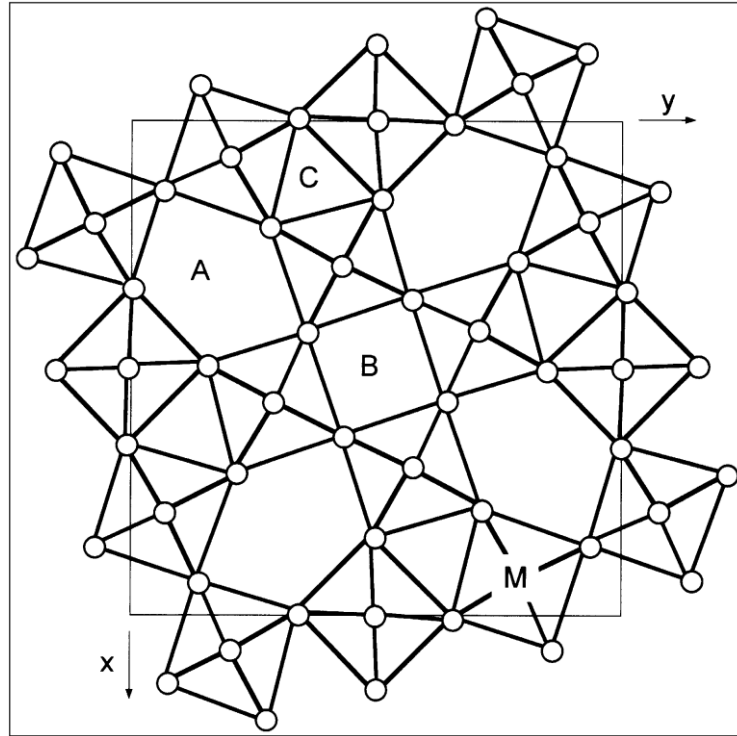
BaTa₂O₆ bileşiğinin, ortorombik, tetragonal, hegzagonal yapılarının kafes parametreleri Çizelge 2.4 'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 BaTa₂O₆ kristalinin üç formuna ait kristal kafes ölçüleri

BaTa ₂ O ₆	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Kaynak
Ortorombik	12,33	10,26	7,67	[11]
Tetragonal	12,52		3,956	[11]
Hegzagonal	21,14		3,917	[11]

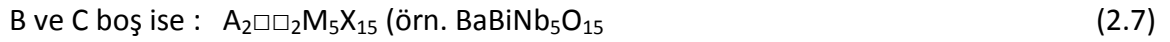
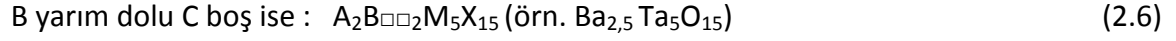
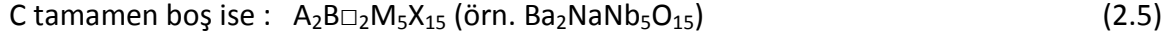
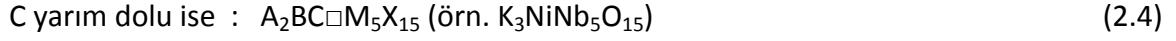
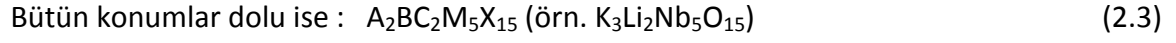
2.3.2 Tetragonal Tungsten Bronz (TTB) Yapılar

TTB (tetragonal tungsten bronz) yapıların kristal yapısı, K_{0.475}WO₃ (potasyum tungstat) ile ilişkili yapılardır [73]. TTB yapılarda, fiziksel özellikler dış gerilim ile doğrusal olmayan (polarizasyon-elektrik alan, gerilme-mekanik gerilim, mıknatıslık-manyetik alan vb.) değişiklik gösterir [74]. TTB kristal yapısı perovskite yapıdan daha fazla sayıda konum içerir (2 yerine 5), bu durum kristal yapının farklı elementlerle katkılanma dizaynında sayısız fırsatlar verir [20]. Ayrıca A, B, C yerleşimlerinin farklı koordinasyon numarasına sahip olması geniş aralıkta katkı elementi imkanı sunmaktadır (Şekil 2.8). TTB yapıların iyon yerleşimleri, konum özelliği ve koordinasyon numaraları Çizelge 2.5 'de verilmiştir.



Şekil 2.8 TTB kristalinin polihedral düzende görünümü 15, 12 ve 9 kordinasyon numarasına sahip sırasıyla A, B, C katyon konumları [74]

TTB yapılar (2.2) genel formülü ile ifade edilir.



Çizelge 2.5 TTB yapıların iyon yerleşimleri, konum özelliği ve koordinasyon numarası [74]

Kristal Özellikleri	A Yerleşimi	B Yerleşimi	C Yerleşimi	M Yerleşimi
Koordinasyon Numarası (KN)	15	12	9	6
Kristal kafese iyon yerleşimleri	$K^{+1}, Rb^{+1}, Cs^{+1},$ Tl^{+1} $Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2},$ Pb^{+2}	Na^{+1}, K^{+1}, Ag^{+1} $Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2},$ $Cd^{+2}, Eu^{+2}, Pb^{+2}$ $Ln^{+3}, ..., Bi^{+3}$ $Ce^{+4}, Th^{+4}, U^{+4}, ...$	$Mg^{+2}, Li^{+1},$ $Ni^{+2},$ $Cu^{+2}, ..., Li^{+1}$	$Mg^{+2}, V^{+2}, Fe^{+2},$ $Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2},$ $Zn^{+2}, V^{+3}, Mn^{+3},$ $Fe^{+3}, Ti^{+4},$ $Zr^{+4}, Sn^{+4}, Nb^{+4}$ $V^{+5}, Nb^{+5}, Ta^{+5},$ W^{+5}, Mo^{+6}, W^{+6}
Konum özelliği	Beşgen veya pentagonal şeklinde büyük konumlar	Dörtgen veya rectangular şeklinde büyük konumlar	Üçgen veya triangular şeklinde küçük ve düşük yüklü konumlar	Oktahedral içinde bulunan küçük ve yüksek yüklü konumlar
En büyük iyon yarıçapına ve çapına göre konum boyutu (Å)	(Cs^{+1}) 12 KN 1,88-3,76 [75]	(K^{+1}) 12 KN 1,64-3,28 [75]	(Mg^{+2}) 8 KN 0,89-1,78 [75]	(Mg^{+2}) 6 KN 0,72-1,44 [75]

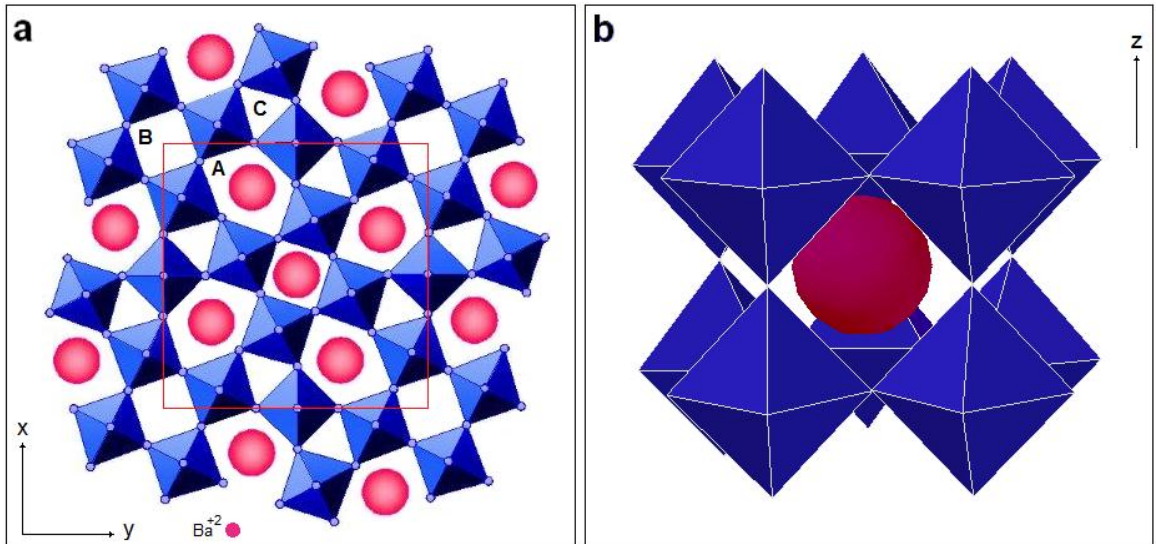
Ayrıca, Çizelge 2.5 'de A, B, C, M konumlarının boyutları hakkında bilgi edinebilmek için konumlara yerleşebilecek yaklaşık en büyük iyon boyutları yarıçap-çap şeklinde verilmiştir. İyon yarıçapı 1,88 Å olan 12 KN 'lı Cs^{+1} iyonu A konumuna, iyon yarıçapı 1,64 Å olan 12 KN 'lı K^{+1} iyonu B konumuna, iyon yarıçapı 0,89 Å olan 8 KN 'lı Mg^{+2} iyonu C konumuna, iyon yarıçapı 0,72 Å ve 6 KN 'lı Mg^{+2} iyonu M konumuna yerleşebilmektedir.

2.3.3 BaTa₂O₆ Tetragonal Tungsten Bronz (TTB) Kristal Yapısı

BaTa₂O₆ kristali TTB özelliğe sahip olduğundan, TTB formülünde (2.6) B yarım dolu, C boş olduğundan; $A_2B_{\square\square_2}M_5X_{15}$ formülüne veya $A_2BM_5X_{15}$ ifadesine göre BaTa₂O₆ kristal düzeni oluşturulabilir.

TTB kristalde büyük A konumları 4 Ba⁺² iyonu doldurulmuş olduğundan ve kristalin köşe kısımlarında veya orta kısmındaki 2 B konumundan biri boş olduğundan B konumlarında 1 Ba⁺² iyonu bulunmakta C konumları ise boş durumdadır. Bu nedenle, A=4, B=1 ve C=0 olmaktadır. Kristal yapı 10 oktahedralden oluştuğundan Ta⁺⁵ iyonlarının sayısı M=10 olmalıdır. Oktahedral yapıda 6 O⁻² iyonu 1 Ta⁺⁵ iyonunu kuşattığından 10 oktahedral toplam 60 O⁻² iyonu ile bağlıdır. Fakat, kristalde oktahedrelerin köşe kısımlarında 1 O⁻² iyonu iki oktahedral tarafından paylaşıldığından, kristal yapıda 10 oktahedrali kuşatan O⁻² iyonlarının sayısı bu oranın yarısı kadar veya X=30 şeklinde olmaktadır.

Bulunan değerler A=4, B=1, C=0, M=10, X=30 ve A, B, C=Ba, M=Ta, X=O olduğundan $A_2B_{\square\square_2}M_5X_{15}$ formülde yerine yazılarak formül düzenlediğinde $A_4B_1C_0M_{10}X_{30}$ şekline dönüşür. Ba, Ta ve O yerlerine konulduğundan Ba₅Ta₁₀O₃₀, diğer bir ifadeyle BaTa₂O₆ bileşiği elde edilir. BaTa₂O₆ seramiğinin, TTB kristal yapısını gösteren oktahedral yapısı ve TTB kristalinde A (beşgen) konumu ve oktahedrelerin üç boyutlu görünümü verilmiştir (Şekil 2.9a,b).



Şekil 2.9 TTB (tetragonal tungsten bronz) özelliğe sahip, tetragonal BaTa₂O₆ kristalinin polihedral düzende gösterimi, (a) A, B, C konumlarının x, y görünümü, (b) A (beşgen) konumunun üç boyutlu görünümü [72],[74]

2.3.4 Tetragonal BaTa₂O₆ Kristalinin XRD Datalarının İncelenmesi

Tez çalışmasında elde edilen BaTa₂O₆ bileşiğine ait XRD verileri ile Layden [11] ile Galasso ve diğ. [76] ait literatür verileri 2 θ açısı, pik yükseklik oranı (I/I₀) ve kristal kalınlığı (d₀) olarak Çizelge 2.6 'da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.6 Deneysel ve literatür XRD verilerinin karşılaştırılması

	Tez Çalışması			Kaynak [11]			Kaynak [76]		
	2 θ	I/I ₀	d ₀	2 θ	I/I ₀	d ₀	2 θ	I/I ₀	d ₀
1	22,623	40	3,927	22,491	40	3,950	22,319	60	3,980
2	25,685	40	3,466	25,577	57	3,480	25,502	60	3,490
3	26,820	10	3,321	-	-	-	26,668	10	3,340
4	27,752	70	3,221	27,594	60	3,230	27,594	70	3,230
5	28,556	10	3,123	28,420	20	3,138	28,401	30	3,140
6	29,433	90	3,032	29,297	95	3,046	29,160	80	3,060
7	30,365	37	2,941	30,252	40	2,952	30,137	40	2,963
8	32,069	100	2,789	31,867	100	2,806	31,890	100	2,804
9	34,477	35	2,599	34,331	33	2,610	34,277	60	2,614
10	36,728	10	2,445	36,573	10	2,455	36,434	20	2,464
11	37,485	5	2,397	-	-	-	37,200	10	2,415
12	38,704	5	2,325	38,628	5	2,329	-	-	-
A	39,553	5	2,228	-	-	-	-	-	-
13	42,080	10	2,146	41,969	15	2,151	-	-	-
B	-	-	-	43,671	15	2,071	-	-	-
14	45,860	30	1,965	45,863	30	1,977	45,814	50	1,979
15	48,765	15	1,866	48,652	23	1,870	48,403	30	1,879
16	49,414	10	1,843	49,326	15	1,846	49,042	30	1,856
17	51,634	48	1,769	51,502	47	1,773	51,223	50	1,782
18	52,185	20	1,751	52,070	27	1,755	51,879	30	1,761
19	53,530	10	1,711	53,379	10	1,715	53,045	30	1,725
20	54,380	15	1,686	54,267	17	1,689	53,990	30	1,697
21	55,634	30	1,651	55,514	27	1,654	55,259	30	1,661
22	57,012	35	1,614	56,936	33	1,616	56,554	50	1,626

Literatürde BaTa_2O_6 bileşiğinin XRD verileriyle ilgili iki çalışma rapor edilmiştir. Galasso ve diğ. [76] 1965 yılına ait XRD verilerinde BaTa_2O_6 bileşiğini (JCPDS Kart No.17-0793) 2θ açısı 20-60 derece arasında olmak üzere 20 adet pikle tanımlamıştır. Layden [11] 1967 yılında yayımlanan çalışmasında ise bazı ilave ve eksik olan pikler saptanmıştır. XRD piklerine ait olan değerler Çizelge 2.6 'da verilmiş olup, bu çizelgede Layden 'in yaptığı çalışmada Galasso ve diğ. tarafından tesbit edilmeyen 12, 13 ve B piklerinin varlığı rapor edilmiş ancak buna karşılık bu çalışma da 3 ve 11 piklerinin mevcut olmadığı saptanmıştır.

Mevcut tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda ise elde edilen verilerin A piki haricinde tümünün her iki çalışma ile uyumlu olduğu saptanmıştır. Buna karşılık, Layden 'in çalışmasında bildirilen B piki; gerek Galasso gerekse tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda tesbit edilememiştir.

2.3.5 BaTa_2O_6 Üretim Yöntemleri

Literatürde BaTa_2O_6 tozu ve seramiği farklı tekniklerle üretilmiş olup bazı üretim yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

2.3.5.1 Flux (Cüruf) Yöntemi

BaTa_2O_6 seramiği cüruf yapıcı BaB_2O_4 kullanılarak flux yöntemiyle üretilmiştir. BaTa_2O_6 stokiyometrisine göre hazırlanan BaCO_3 ile Ta_2O_5 tozları ve, %35-67 oranlarında ilave edilen cüruf yapıcı BaB_2O_4 tozu agat havanda karıştırılarak homojen hale getirilerek hazırlanmıştır. Hazırlanan karışım iridyum pota içerisine konarak fırına yerleştirilmiş, 1100-1500 °C sıcaklık aralığında ve 50-100 saat süreyle gerçekleştirilen ısı işlem sonrası, fırın 2 °C/saat hızında soğutulurken cüruf içinden kristal fazın büyütülmüştür. BaTa_2O_6 kristalinin her üç formunda yapılan çalışmada elde edilmiştir. Çizelge 2.7 'de BaTa_2O_6 kristalinin düşük soğutma hızında elde edilen üç yapısı verilmiştir [11].

Hegzagonal faz 1500 °C 'den 1300 °C 'ye 100 saat soğutma süresinde, tetragonal faz 1300 °C 'den 1200 °C 'ye ortorombik faz 1200 °C 'den 1100 °C 'ye 50 saat soğutma süresinde flux (cüruf) yöntemiyle elde edilmiştir.

Çizelge 2.7 Flux yöntemiyle elde edilen BaTa₂O₆ formlarına ait kristal yapılar [11]

BaTa ₂ O ₆ Formları	Karışım Ağırlık. (%)	Soğutma Aralığı (°C)	Soğutma Hızı (°C/saat)	Kristal Yapı Özellikleri
Ortorombik	50 BaTa ₂ O ₆ 50 BaB ₂ O ₄	1200-1100	2	İyice gelişmiş ortorombik faz ve bir miktar tetragonal faz
Tetragonal	35 BaTa ₂ O ₆ 65 BaB ₂ O ₄	1300-1200	2	İnce taneli tetragonal faz
Hegzagonal	32 BaTa ₂ O ₆ 67 BaB ₂ O ₄	1500-1300	2	Hegzagonal faz ve bir miktar tetragonal faz

Flux yöntemiyle kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada, V₂O₅ cüruf yapıcı kullanılarak BaTa₂O₆ üretilmiştir. BaO:V₂O₅ 51:49 mol oranlarında flux karışımı, BaCO₃ ve V₂O₅ tozları kullanılarak 710 °C civarında ergitilerek hazırlanmıştır. Elde edilen flux ve 1550 °C 'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve BaO:Ta₂O₅ mol oranı 51:49 olacak şekilde karıştırılarak platin pota içerisinde fırına yerleştirilmiştir. Fırında 1400 °C 'de 2 saat bekletilen karışım daha sonra, fırın sıcaklığı 1400 °C 'den 700 °C 'ye yavaş hızda (6 °C/saat) soğutularak elde edilen BaTa₂O₆ tozu, seyreltik 2M HCl ile yıkanmıştır. BaTa₂O₆ seramiğinin üç formu (hegzagonal, tetragonal ve ortorombik) elde edilmiştir [72].

2.3.5.2 Birlikte Çöktürme Yöntemi

BaTa₂O₆ kimyasal bir yöntem olan birlikte çöktürme yöntemi ile üretilmiştir. BaTa₂O₆ üretiminde tantal oksit ve baryum klorid başlangıç kimyasalları kullanılmıştır. Ta₂O₅ tozu sıcak suda 10 saat bekletildikten sonra HF (Hidroflorik asit) 'de çözülmüştür. Elde edilen çözeltiye BaCl₂·2H₂O ilave edilerek iyice karıştırılmıştır. Amonyum okzalat ve amonyum hidroksit karışımı su içerisinde çözüldükten sonra baryum ve tantalum çökeltisine azar

azar ilave edilerek amonyum okzalit, amonyum hidroksit karışımı ile çöktürülmüştür. Elde edilen çökelti yıkandıktan sonra 750 °C 'de 6 saat ısıtılma tabii tutulmuş ve ortalama tane boyutu 70 nm olan tek fazlı BaTa₂O₆ seramik tozu elde edilmiştir [77].

2.3.5.3 Oksitlerin Karışımı Yöntemi

BaTa₂O₆ tozu ve seramiği geleneksel katı-hal oksit dönüşüm yöntemi olan oksitler karışımı yöntemi kullanılarak da üretilmiştir. BaTa₂O₆ stokiometrisine göre hazırlanan başlangıç tozları (BaCO₃ ve Ta₂O₅) agat havanda birkaç kez öğütülerek karıştırıldıktan sonra 1000 °C sıcaklıkta 24 saat ısıtılma tabii tutulmuş ve tane boyutu ≈1 µm olan ortorombik yapıda BaTa₂O₆ tozu üretilmiştir [77].

Rapor edilen diğer bir çalışmada, BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç kimyasalları agat havanda 15 dakika karıştırılarak homojenleştirilmiş ve 950 °C 'de kalsine edilmiştir. Kalsine edilen toz tekrar agat havanda öğütülerek inceltilmiş ve daha sonra pelet haline getirilmiştir. Üretilen peletler 1500 ve 1275 °C sıcaklık aralığında sinterleme sonrası 700 °C 'ye soğutularak TTB-BaTa₂O₆ yapıları elde edilmiştir [12].

2.3.5.4 Mekanokimyasal Sentez Yöntemi

Mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılarak BaTa₂O₆ seramik tozu literatürde ilk kez yapılan doktora tezi kapsamında üretilmiştir [3].

BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları stokiometrik oranda karıştırılarak, agat havanda elle homojenleştirilmiş ve içinde 20 mm çapında yedi paslanmaz çelik bilye (bir bilye tanesinin ağırlığı 35 gr) bulunan, 500 ml hacminde paslanmaz çelik kap içerisine yerleştirilmiştir. Mekanik karışıma işlemi; bilye/toz oranı 40:1 seçilerek, hava atmosferinde ve 280 devir/dak hızda çalıştırılan bilyeli gezegen öğütücüyle yapılmıştır. Mekanik karıştırma işlemi süresince değirmen bir kaç kez durdurulup öğütme kabı açılarak reaksiyon sonucu oluşan CO₂ gazının uzaklaşması ve kap yüzeyine sıvayan tozların kazınarak tekrar öğütme tozuna iyice karışması sağlanmıştır [3].

Mekanokimyasal yöntemle tek fazlı BaTa₂O₆ seramik tozu başarılı bir şekilde üretilmiş olup, bu yöntemin detayları ve elde edilen sonuçlar Bölüm 4 'te (Değerlendirme ve Tartışma) verilmiştir.

2.3.5.5 Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Çizelge 2.8 'de BaTa₂O₆ üretimi amacıyla uygulanan yöntemler (oksitlerin karışımı, flux, birlikte çöktürme ve mekanokimyasal sentez) karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.8 BaTa₂O₆ üretim yöntemlerinin karşılaştırılması

	Oksitlerin Karışımı		Flux Yöntemi		Birlikte Çöktürme	Mekanokimyasal Sentez Yöntemi
Kaynak	[77]	[12]	[11]	[72]	[77]	[3]
Karıştırma Süresi (Saat)	1/4	1/4	1/4	1/4	-	10
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C) ve Süresi (saat)	1000 24	950 12	-	1550 16	750 6	500-1200 5
Toz Boyutu (µm)	≈ 1	-	-	-	0,07	-
Oluşan Fazın Kristal Yapısı	Orto.	TTB	Orto. Tetra. Hegza.	Orto. Tetra. Hegza.	Ortorombik	Tetragonal TTB yapısı
Sinterleme Sıcaklığı ve Süresi (°C)	-	1500 1275 -	1500 1100 100	1400 700 119	1300	1425 5
Yoğunluk (gr/cm ³)	-	-	7,84	-	7,25	7,10
Tek Faz Oluşum Sıcaklığı (°C)	1000	-	<1200 <1300 >1300	-	750	900
Oluşan Fazın Kristal Yapısı	Kristal Oluşum	TTB Yapılar	Dielek.	Fotoka.	Dielektrik	Tetragonal TTB yapısı

2.3.6 BaTa₂O₆ Seramiğinin Özellikleri

2.3.6.1 Fotokatalitik Özellikler

Farklı polimorfları BaTa₂O₆ özelliklerini güçlü şekilde etkilemekte ve BaTa₂O₆ kristalinin su ayırma özelliği veya fotokatalitik özellikleri kristal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Ortorombik BaTa₂O₆ formu suyun H₂ ve O₂ halinde ayrışmasında (özellikle %0,2 NiO katkılı) yüksek fotokatalitik etki göstermektedir. Diğer kristal yapılarından tetragonal formunun fotokatalitik özelliği hegzagonal formundan daha yüksektir [15],[78].

2.3.6.2 Dielektrik Özellikler

BaTa₂O₆ seramiğinin dielektrik özellikleri birkaç araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [16]-[18]. Ichinose ve Shimada [18] BaTa₂O₆ seramiğinin dielektrik sabitinin (ϵ_r) 70, kalite faktörünün Qxf (THz) 2.1 ve sıcaklığa bağlı rezonans frekans katsayısının (τ_f) 200 ppm/°C olduğunu bildirmiştir. Smolenskii ve diğ. [17] BaTa₂O₆ seramiğinin dielektrik sabitini (ϵ_r) 132, dielektrik kaybını ($\tan \delta$) 0,003 olarak bildirmiştir. Layden [18], BaTa₂O₆ seramiğinin dielektrik sabitini (ϵ_r) 65, dielektrik kayıp ($\tan \delta$) faktörünü 0,007 bildirmiştir.

2.3.7 BaTa₂O₆ Kullanım Alanları

Yarı iletken fotokatalistler, suyun ayrıştırılmasında, toksik maddelerin yok edilmesinde, güneş pilleri uygulamalarında önemli potansiyele sahiptir. Bazı fotokatalistler için suyun ayrıştırılmasında ilave katalist gerekli olmasına karşılık, BaTa₂O₆ ilave kataliste ihtiyaç duymadan yüksek aktivite göstermektedir [79]-[83]. Bu nedenle baryum tantalat üstün fotokatalitik özelliklerinden dolayı, artan çevre sorunları ve enerji problemleri nedeniyle fotokatalitik malzeme olarak uygulama alanı bulmaktadır [84],[85].

Transistör yapımında alternatif dielektrik malzeme olarak BaTa₂O₆ kullanılmaktadır. Zira kuvvetli polarizasyon etkisinin transistörlerde yüzey hatalarını ve lokal gerilimleri duyarlı hale getirmesi nedeniyle, baryum tantalatın seramiğinin alternatif dielektrik malzeme olarak kullanılması üretim esnasında daha uygun depolama yüzeyleri elde edilmesini sağlamaktadır [86].

Elektro-optik alanında BaTa₂O₆ seramik malzemesi, düşük akım ve yüksek kapasitans göstermesi nedeniyle elektrolüminesans cihazlarında kullanılmaktadır [87],[88].

2.4 Mekanik Alaşımlamada Kirlenme Etkisi

Literatürde rapor edilen bazı malzemeler için öğütücü tipine ve diğer parametrelere bağlı olarak öğütme esnasında oluşan kirlenme miktarları [Çizelge 2.9](#) 'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 Öğütme ortamı, öğütme süresi ve bilye/toz oranına bağlı olarak farklı tozların değişik öğütücülerde öğütülmesi sonucu oluşan kirlenme miktarları

Öğütülen Malzeme	Öğütücü Tipi	Öğütme Ortamı (Kap, Bilyeler)	Öğütme Süresi (saat)	Bilye/Toz Oranı	Kirlenme (%)	Kaynak
$\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Gezegen	Paslanmaz çelik	1	20:1	3	[89]
$\text{Ti} + \text{TiO}_2$	Gezegen	Sertleştirilmiş çelik	2	30:1	2	[90]
$\text{V}_2\text{O}_5 + 4\text{C} + \text{N}_2$	Gezegen	Steel	8	16:1	8,9	[91]
$\text{CoCl}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{NaOH}$	Gezegen	Sertleştirilmiş çelik	62	10:1	10	[92]
Al_2O_3	SPEX	Paslanmaz çelik	32	10:1	11	[93]
Al_2O_3	SPEX	WC	32	10:1	34,7	[93]
Al_2O_3	SPEX	ZrO_2	32	10:1	1,5	[93]
Nb	Gezegen	WC	40	10:1	12	[94]
W+C	SPEX	Paslanmaz çelik	310	30:1	22	[95]
Nb+92Be	SPEX	WC-Co	60	7:1	0	[96]
$\text{BaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$	Gezegen	Paslanmaz çelik	10	40:1	10,36	[3],[97]
W	SPEX	Paslanmaz çelik	50	4:1	13,31	[98]

Tireşimli, dönen, yuvarlanan öğütücülerde bilye-toz, bilye-kap çarpışması kirlenmenin ana kaynağını oluşturmaktadır [5]. Genellikle, öğütücü bilyeler ve öğütme kabı gibi çalışan malzemelerin hareketi, çarpışma ve sürtünme gibi iki önemli etkiyi öne çıkarmaktadır. Çarpışma darbe etkisini gösterirken, sürtünme aşındırma etkisini gösterir. İkiside çalışan kısımlarda koparma etkisi sonucu bir miktar aşındırma meydana getirir. Fakat, sürtünme hareketinin neden olduğu çalışan kısımlardaki ısı yükselmesi çok daha baskındır. Bu yüzden kirlenmenin kaynağı, sürtünme hareketi sonucu öğütücü bilyeler ve öğütme kabı gibi çalışan kısımların aşınması olduğu anlaşılmaktadır [99]. Sonuç olarak, kirlenmeyi engellemek için sistemdeki aşınma hareketinin en aza indirilmesi buna karşılık, çarpışma hareketinin yoğunlaştırılması gerekir [100].

Kirlenmenin derecesi öğütme süresi, öğütme yoğunluğu, öğütme atmosferi, tozun sertliği/direnci ve öğütme ortamına bağlıdır [1]. Genellikle, öğütme ortamı çelik malzemeden yapılan öğütücülerde %1-4 Fe kirlenmesi normal kabul edilmektedir [1]. Ancak kirlenmenin derecesi diğer faktörlere bağlı olarak daha da yükselebilmektedir. Literatürde değirmen tipine ve öğütme parametrelerine bağlı olarak farklı kirlenme dereceleri rapor edilmiştir. SPEX öğütücünde 310 saat öğütülen W-C toz karışımında Fe kirlenmesi %13,31 [98], yine SPEX öğütücünde 50 saat öğütülen saf W tozunda Fe kirlenmesi %22 şeklinde rapor edilmiştir [95]. BaTa₂O₆ seramik tozunun mekanokimyasal sentezinde, 10 saat yüksek enerjili öğütme sonrası %10,36 Fe kirlenmesi tesbit edilmiştir [3].

2.5 Liç Yöntemi

Liç işlemi temel olarak hidrometalurjik zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Hidrometalurji, sulu çözeltilerle yapılan çeşitli metalurjik işlemlerle cevherin ve/veya eski hurda ve atıklardan işlenebilir metalin uygun bir reaksiyonla giderimini ve/veya üretimini kapsar. Liç işlemi, reaktif sıvı ortamda bir katıdan çözünebilir katı bileşenin çıkarılmasıdır. Liç ortamı, asit, baz veya tuz olabilir [101],[102]. Liç verimi; pH değişimi, sıcaklık, oksidasyon potansiyeli gibi değişkenlerden etkilenebilir. Sıvı ortamadaki, kimyasaların türü ve konsantrasi, çözündürülecek metalin özelliklerine göre değişim gösterebilir [103],[104].

2.5.1 Fe Gideriminde Uygulanan HCl Liç İşlemleri

Liç işlemi ile demir giderimi, cevherden mineral zenginleştirilmesinde, nitelikli malzeme üretimi için empürite gideriminde, atık ve hurdaların geri dönüşümünden değerli metallerin kazanımı gibi amaçlarla uygulanmaktadır [105],[106].

Liç işleminde çeşitli inorganik ve organik asit çözeltileri kullanılmasına karşılık HCl ve H_2SO_4 asit çözeltileri yaygın olarak kullanılmaktadır [107].

Atık çözeltisinden yararlı serbest asitlerin kısmen kolay geri kazanımı, bütün metalleri orta sıcaklıkta çözme kolaylığı, demirin kolayca çökerek ayrılması ve metal kloritlerin diğer tuzlara nispeten yüksek derecede çözünürlüğü gibi nedenlerden dolayı, HCl asit çözücü malzeme olarak diğer asitlerle kıyaslandığında tercih edilmektedir [108]. Ayrıca, hidroklorik asit sıvı-sıvı çözeltileri ile giderilen metallerin miktarı, sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak elde edilen çözeltilerden oldukça fazladır [109],[110]. İlave olarak, ferrik klorit liç sisteminin oksidasyon potansiyeli sonucu ortaya çıkan elementel sülfür, pirometalurjiden gelen sülfür dioksit veya H_2SO_4 basınçlı liçten gelen sülfatla kıyaslandığında, klorit bazlı liç sistemi sülfat bazlı liç sistemine göre çevresel açıdan üretim avantajlarına sahiptir [108].

2.5.2 Liç İşleminde Önemli Parametreler

Liç işleminde, demir giderimi sonucu mineral zenginleştirme veya bir hammaddeden empürite demir giderimi ile ilgili literatürde farklı araştırmalar rapor edilmiştir. Fe giderimine yönelik yürütülen bu çalışmalarda liç verimi ve Fe giderimi oranı başlangıç malzemesinin partikül boyutu, sıcaklık, asit konsantrasyonu, karıştırma hızı ve sıvı/katı oranına bağlı olarak değişmektedir.

Literatürde HCl liçi uygulanarak demir giderimine yönelik bazı çalışmaların özeti, liç parametreleriyle birlikte Çizelge 2.10 'da verilmiştir. Yapılan bir çalışmada boksit içerisindeki %12,94 Fe içeriği 6M 'lık HCl kullanılarak, 60 °C sıcaklıkta, 6 saat liç işlemi sonucu ile %1,33 'e düşmüştür [111]. Diğer bir çalışmada vermiculite içerisinde %8,88 oranındaki Fe içeriği, 2M HCl, 80 °C sıcaklık ve 2 saat olarak uygulanan liç işlemiyle %0,28 'e düşürülmüştür [8].

Çizelge 2.10 Literatürde demir gideriminde uygulanan HCl asit liçi işleminde, liçi parametrelerine bağlı olarak Fe giderme oranları

Liçi Edilen Malzeme	Asit Konsant. (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (saa)	Karıştırma Hızı (d/dak)	Tane Boyutu (µm)	Katı / Sıvı Oranı (g/L)	Liçi Öncesi Fe Mik. (%)	Liçi Sonrası Fe Mik. (%)	Kayn.
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	HCl, 6,0	60	6	300	125-250	-	12,94	1,33	[111]
$MoO_2 + Fe$ oxide	HCl+HF %5wt	120	-	1500	-	200	2,93	0,46	[112]
$WO_3 + Fe$	HCl 2,0	80	2	900	-200	100	4,40	2,11	[113]
$MnO_2 + Fe_2O_3$	HCl 6,36	70	1	-	125	90	0,74	0,07	[114]
Vermiculite	HCl 2,0	80	2	-	500	440	6,26	0,28	[8]
$BaTa_2O_6 + Fe$	HCl 12	105	3	300	11.84	40	10,36	2,50	[97]

2.6 Fotolüminesans Özellikler

2.6.1 Lüminesans ve Lüminesans Türleri

Malzemenin kristal yapısındaki atom, iyon veya moleküller maddenin enerji almasıyla uyarılarak (excitation) daha yüksek enerji seviyesine (kararsız hale) geçerler. Atom, iyon veya moleküller gelmiş oldukları yüksek enerjili seviyeden, düşük enerji seviyesine (temel hale) geçerken; iki enerji seviyesi arasındaki fark kadar, bir dalga boyuna sahip foton yayarlar (emisyon). Foton yayılımı veya emisyon literatürde lüminesans olarak tanımlanır. Lüminesans, maddenin ısıtılmadan ışık yayması dolayısı ile soğuk cisimden yayılan radyasyon olarak da tanımlanabilir. Lüminesans oluşumuna neden olan faktörler; kimyasal reaksiyonlar, elektrik enerjisi, atomaltı hareketler ve kristal yapıdaki gerilmeler olarak sayılabilir [115]. Lüminesans türleri ve türlerine göre uyarma mekanizmaları Çizelge 2.11 'de verilmiştir.

Çizelge 2.11 Uyarma mekanizmalarına göre lüminesans türleri [116]

Lüminesans Türleri	Uyarma Mekanizması
Fotolüminesans	Işık (Görünür ve kızıl ötesi)
Katodolüminesans	Elektronlar
Radyolüminesans	X-Işınları (α , β , γ)
Termolüminesans	Sıcaklık
Elektrolüminesans	Elektrik alanı ve akımı
Tribolüminesans	Mekanik enerji
Sonolüminesans	Ses dalgaları (sıvı ortamda)
Kemilüminesans ve Biyolüminesans	Kimyasal reaksiyonlar

Cisimlerin renkleri; cismin emisyonu, ışık geçirgenliği ve insan gözünün farklı renklere hassaslığı ile anlaşılabilir [116].

Çizelge 2.12 'de ortalama bir insan için spektral aralıkları (dalga boyu, frekans ve foton enerji değişimleri) verilmiştir.

Çizelge 2.12 Ortalama bir kişi tarafından algılanan farklı renklerin spektral aralıkları [116]

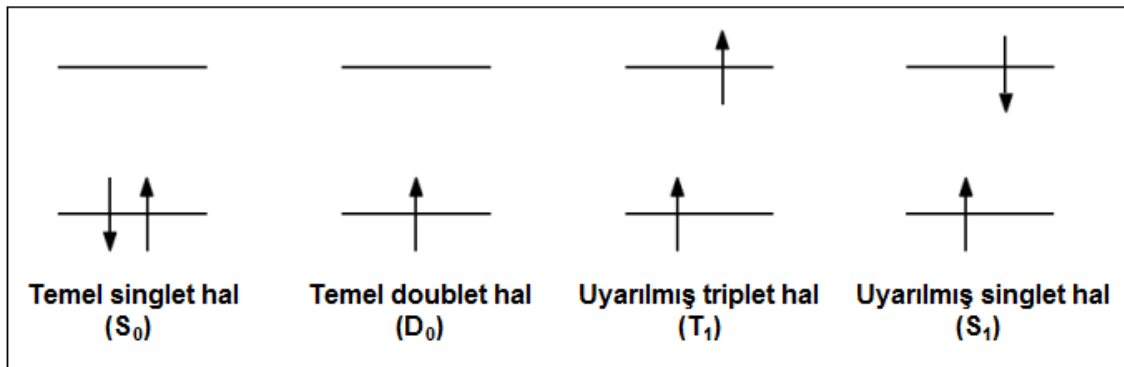
Renk	λ (nm)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	E (eV)
Mor	390–455	7,69–6,59	3,18–2,73
Mavi	455–492	6,59–6,10	2,73–2,52
Yeşil	492–577	6,10–5,20	2,52–2,15
Sarı	577–597	5,20–5,03	2,15–2,08
Portakal	597–622	5,03–4,82	2,08–1,99
Kırmızı	622–780	4,82–3,84	1,99–1,59

2.6.2 Fotolüminesans

Uyarma mekanizmasının fotonlarla sağlandığı lüminesans türüdür [117]. Fotolüminesans floresans ve fosforesans olarak ifade edilir. Floresans hemen yok olan ($<10^{-5}$ sn) kısa ömürlü, fosforesans ise ($>10^{-5}$ sn) bir kaç saniyeye varan uzun ömürlü fotolüminesanstır. Fotolüminesans emisyonu (yayınımı) dalga boyu, uyarıcı kaynaktan çıkan ışığın uyarma dalga boyundan daha büyüktür.

2.6.2.1 Singlet - Triplet Uyarılmış Haller

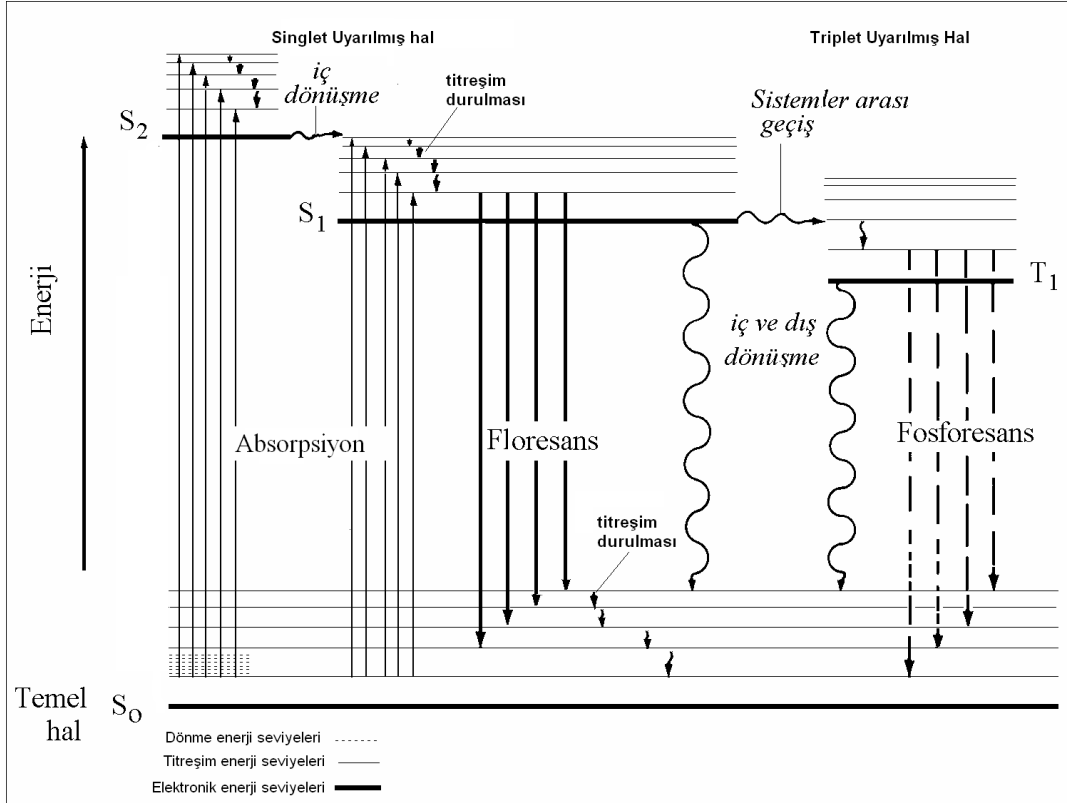
Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu moleküler elektronik hal; singlet hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez. Diğer taraftan, bir serbest radikal için temel hal bir dublet halidir (Şekil 2.10). Bu halde elektron çifti bulunmamakta ve tek elektronun bir manyetik alan içinde, sisteme az çok farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenmeye sahip olduğu kabul edilmektedir. Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet hal yada bir triplet hal meydana gelir. Singlet uyarılmış halde, elektron temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda ve zıt dönme yönündedir. Bu halde, eşleşmiş elektronların dönme yönleri birbirine ters olduğundan ve oluşturdukları manyetik alanlar birbirlerini sıfırlayacağından diamanyetik özelliktedir. Triplet uyarılmış halde, elektron temel haldeki elektronla spinleri (yörünge) eşleşmemiş ve paralel durumdadır. Bu nedenle, triplet hal manyetik alandan etkilenir ve paramanyetik özelliktedir [118],[119].



Şekil 2.10 Luminesans uyarma halleri

2.6.2.2 Perrin–Jablonski Diyagramı

Perrin–Jablonski Diyagramı; foton absorpsiyonu, iç dönüşüm, floresans, sistemler arası geçiş, fosforesans, gecikmiş floresans, triplet-triplet geçişleri gibi lüminesans proseslerini görselleştirmek için en basit ve güvenilir bir yoldur (Şekil 2.11). Singlet elektronik haller; S_0 (temel elektronik hal), S_1 , S_2 , ... olarak ve triplet haller; T_1 , T_2 , ... olarak nitelendirilir. Bir fotonun absorpsiyonu, bir molekülü S_1 , S_2 , ... titreşim seviyelerinin birisine getirebilir.



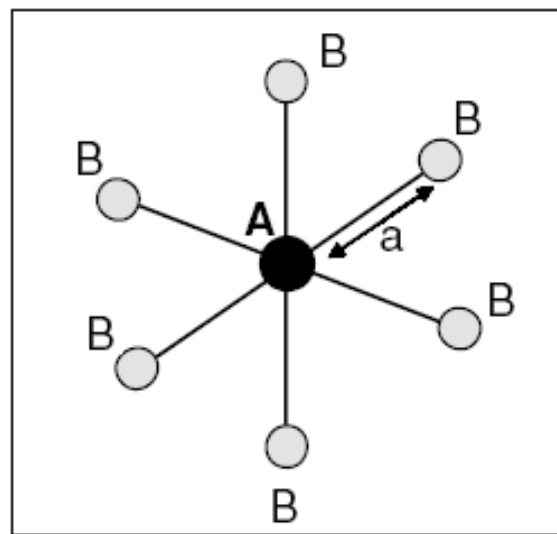
Şekil 2.11 Elektronik düzeyler arasındaki ışımalı ve ışısız geçişler ve karakteristik süreleri veren Perrin–Jablonski diyagramı (S: singlet, T: triplet) [118]

En alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci (S_1) ve ikinci (S_2) elektronik singlet hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi (T_1) birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür. Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıda titreşim enerjisi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir [118].

Seçim kuralları; $S \leftrightarrow S$, $T \leftrightarrow T$, $S \leftrightarrow T$ şeklindedir. Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halinden çok farklıdır. Bu nedenle, singlet triplet geçişi, singlet singlet geçişine göre son derecede zordur. Bunun sonucu olarak uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} sn den birkaç on saniyeye kadar uzayabilir ve fosforesans oluşturması uzun süre gerektirir. Buna karşılık uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} sn kadardır ve floresans oluşturarak daha kısa sürede emisyonu gerçekleşir. Oysa ki, bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür ve işlem 10^{-14} - 10^{-15} sn 'de tamamlanır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, singlet uyarılması kolayca gerçekleşirken, triplet hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu tip geçişe yasaklanmış geçiş denir [119].

2.6.3 Optiksel Aktif Merkezler

Optiksel aktif merkezler kristal kafese yerleşen katkı iyonlarının kafes içinde bulunan bağ iyonları ile yer değiştirmesi sonucu oluşan yerel merkezlerdir. Bu merkezler nedeniyle, malzemenin kristal kafes yapısında özellikleri katkı iyonunun bulunduğu ortama bağlı olan enerji seviyeleri meydana gelir. Bir optiksel merkezin davranışını anlamak için katkı iyonunun enerji seviyelerini ve kristal kafes içindeki yakın komşuların varlığında bu seviyelerin nasıl etkileştiğini bilmek gerekir. A ve B iyonları ile oluşturulan AB_6 molekülünde A katkı iyonu kafes içinde merkeze yerleşmiş ve a mesafesinde 6 adet B bağ iyonu ile kuşatılarak optik merkezi oluşturulmuştur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Oktahedral kristalinde B bağ iyonları ile çevrelenen, optik özellikli A katkı iyonunun şematik gösterimi [116]

Katkısız bir kristalde olmayan optik merkezlerin oluşumunu anlamak için statik etkileşim tanımı kullanılır. Bu tanımda AB_6 optik merkezinin enerji seviyesi şu şekilde açıklanır: A-B aralığındaki a mesafesinin sabit kaldığı ve kafesin titreşmediği düşünülür. Bu durumda B bağ iyonları, A iyonunun konumunda oluşturduğu elektrik alan etkisiyle A katkı iyonu enerji seviyelerinde kayma ve yarıma gibi değişikliklere yol açan statik elektrik alanı oluşturur. Oluşan bu statik elektrik alan, kristal alan olarak da tanımlanır [116].

2.6.4 Kristal Alan Teorisi

Kristal alan (H. Bethe) teorisi, kristal alan içine yerleştirilen optiksel aktif iyonun d orbitallerinin kristal kafes içinde farklı enerji düzeylerine yarılması temeline dayanır ve grup teorisi yardımıyla yarıma şemasının ortaya çıkarılacağını açıklar [120].

Kristal alan; zayıf orta ve güçlü olmak üzere üç farklı şiddete sahip olup, elektronların elektrostatik etkileşimleri kristal alanın şiddetini gösterir. Nadir toprak elementleri zayıf kristal alanına, kübik merkezli geçiş metali iyonları güçlü kristal alanına sahiptir [116],[121],[122]. Periyodik cetvelde, $3d^n$ geçiş metallerinin atom numaraları 21-30 arası bölgede, elektronik konfigürasyonları $3d^n4s^2$ veya $3d^n4s$ şeklindedir. Bu metal iyonları, kristal içine safsızlık şeklinde ilave edildiğinde 4s ve 3d kabuğundaki elektronlarının bir kısmını kaybederler ve iyonun manyetik özelliklerinden sorumlu olan kısmen boş 3d kabuğu yakın komşu iyonların hareketinden dolayı kuvvetli biçimde açığa çıkar ve dış kabuğu oluşturur. Bu durum, kristal iyonları ve serbest iyonların enerji seviyeleri arasında büyük farklılığa neden olur. Oysa nadir toprak iyonları kristal içinde serbest iyon davranışı gösterirler. Çünkü manyetik özelliklerinden sorumlu 4f kabuğu en dıştaki 5s ve 5p kabukları tarafından kuşatılmıştır [116],[117].

2.6.5 Nadir Toprak İyonları

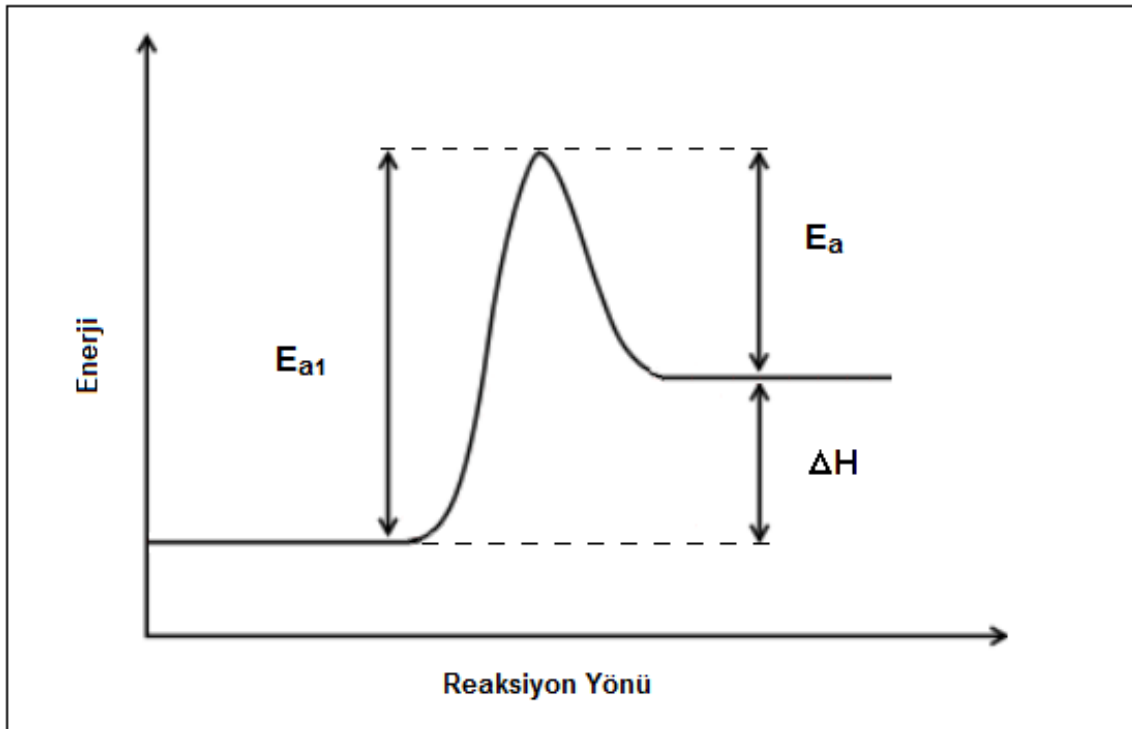
Periyodik cetvelde lantanit grubu, 58 atom numaralı ($5s^25p^65d^14f^16s^2$) en dış elektronik düzenine sahip Ce (seryum) atomu ile başlayan ve 70 atom numaralı ($5s^25p^65d^14f^{14}6s^2$) en dış elektronik düzenindeki Yb (yitterbiyum) ile biten 13 elemente ait atomlardan oluşmaktadır. Bu atomlar (RE^{+n} ; $n=2,3$) olmak üzere, üç değerlikli iyonlar (RE^{+3}) ve iki değerlikli iyonlar (RE^{+2}) şeklinde kristal yapıda bulunurlar.

Üç değerli iyonlar $5s^2 5p^6 4f^n$ dış elektronik düzeninde, Ce ile Yb arası $n=1,2..13$ değerleri olarak dolu olmayan 4f kabuğunun elektron sayısını belirtir. Aynı zamanda 4f değerlik elektronları optik geçişleride kontrol ederler. Bu elektronların $5s^2$ ve $5p^6$ elektronları ile perdelenmeleri üç değerlikli nadir toprak iyonlarının kristal kafes içindeki bağ iyonları ile zayıf etkileşmelerine yol açar. Oluşan bu durum, nadir toprak iyonları enerji seviyelerinin kristal alan tarafından hafif etkileşmesine, iyonların kristal yapıda serbest iyon davranışı göstermesine ve güçlü lüminesans özellikler taşımasına neden olur [116],[117].

2.7 Maddenin Kinetik ve Termodinamik Özellikleri

2.7.1 Kinetik Özellikler

Kimyasal reaksiyonlar parçacıklar arası çarpışma sonucu meydana gelir. Reaksiyonun meydana gelmesi için çarpışmanın yeterince güçlü olması gerekir. Aktivasyon enerjisi reaksiyonun meydana gelmesini sağlayan minimum enerji olup, kimyasal reaksiyon için aşılması gereken enerji olarak tanımlanır. Aktivasyon enerjisinin hesabında maddenin moleküllerinin eşik değeri geçmesi için gerekli olan toplam enerji baz alınır ve mol cinsinden hesaplanır. Aktivasyon enerjisi yükseldiğinde reaksiyon aynı oranda yavaşlar, ayrıca her kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisi farklıdır [123].



Şekil 2.13 Aktivasyon enerjisi diyagramı [123]

Şekil 2.13 'de aktivasyon enerji diyagramı verilmiştir. Diyagramda reaksiyonun meydana gelmesini sağlayan enerji (E_{a1}), aktivasyon enerjisi (E_a) ve meydana gelen enerji (ΔH) 'tır. Reaksiyon ($E_{a1} > E_a$) olduğunda ($\Delta H > 0$) olur ve sağa endotermik ilerler, ($E_{a1} < E_a$) olması durumunda ($\Delta H < 0$) olur ve sağa ekzotermik olarak ilerler [123].

Aktivasyon enerjisi, reaksiyon kinetik hız sabiti ile kimyasal reaksiyonun kinetik özellikleri belirlenebilir. Aktivasyon enerjisinin (E_a) formülü (2.8) ve aynı formülden türetilen reaksiyonun kinetik hız sabitinin (K) formülü (2.9) verilmiştir

$$E_a = - RT \cdot \ln K \quad (2.8)$$

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (2.9)$$

E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

R : İdeal gaz sabiti = $8,314 \cdot 10^{-3}$ (kJ/Kmol)

T : Sıcaklık (K)

K : Reaksiyon hız sabiti (1/sn)

A : Arrhenius faktörü (1/sn)

Arrhenius faktörü reaksiyonda 1 sn 'de meydana gelen çarpışma sayısını ifade eder.

2.7.2 Termodinamik Özellikler

Termodinamik davranış, çok genel bir geçerliliğe sahip olup sistemlerin hızı ile değilde maddenin enerji alış-verişiyle ilgilenir. Termodinamik karşılıklı etkileşimlerin ayrıntılarına veya incelenen sistemin özelliklerine bağlı olarak değişmez. Bu nedenle termodinamik özellikler, maddeyi karakterize eden başlıca özelliklerden biri olarak kabul edilir [124]. Önemli termodinamik parametrelerden bazıları hacim, basınç, sıcaklık, entropi, Gibbs enerjisi, entalpi ve sistemin iç enerjisidir. Kimyasal reaksiyonlar için 298,15 K (25 °C) sıcaklık, 1 atmosfer basınç ve 1 mol şartları, standart şartlar olarak belirlenmiştir.

2.7.2.1 Entalpi

Entalpi, maddenin yapısında depoladığı her türden enerjilerin toplamı olmakla birlikte maddenin miktarına, fiziksel haline, basıncına bağlıdır ve (H°) ile simgelenir. Maddelerin kesin entalpi değerinin hesaplanması zor olduğu için entalpi değeri olarak, entalpi değişimleri kullanılır. Entalpi değişim değeri maddenin sıfır Kelvin (K) sıcaklıktan mevcut

sıcaklığına yükseltilmesi için verilen ısılarla faz değıştirme ısılarının toplamına eşittir. Kimyasal tepkimelerde, $A + B \rightarrow C + D$ reaksiyonunun entalpisi, girenlerle (A ve B) ürünler (C ve D) arasındaki farka göre (2.10) belirlenir. Reaksiyonda ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değışimi ya da tepkime entalpisi denir ve ΔH° ile simgelenir.

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{\text{Ürünler}} - H^\circ_{\text{Girenler}} \quad (2.10)$$

Tepkimenin entalpi (ΔH°) değeri (-) ve (+) olabilir. Sabit basınçta altında gerçekleşen reaksiyonda;

- Ürünler girenlerden daha fazla enerji içeriyorsa reaksiyonda ısı absorbe edilir, reaksiyon sonucu iç enerji ve entalpi artar. Bu tip reaksiyonlar endotermik veya ısı alan olup ΔH° değeri (+) işaretli veya $\Delta H^\circ > 0$ şeklindedir.
- Ürünler girenlerden daha az enerji içeriyorsa reaksiyonda ısı dışarı verilir, reaksiyonda iç enerji ve entalpi azalır. Bu tip reaksiyon ekzotermik veya ısı veren olup ΔH° değeri (-) işaretli veya $\Delta H^\circ < 0$ şeklindedir [124].

2.7.2.2 Entropi

Entropi, bir sistemdeki rastgelelik ve düzensizlik olarak tanımlanır ve (S°) simgesi ile gösterilir. Bir sistem tamamı ile düzenli ise entropisi sıfır olabilir fakat düzensizlik arttıkça, entropi de artar. Enerji değışimlerinde çevre ile sistemin entropi değışimlerinin toplamı daima ($S^\circ > 0$) pozitifdir. Bir sistemin -273,15 °C veya (0 Kelvin) entropisi sıfır olarak kabul edilir. Termodinamik hesaplamalarda bu sıcaklık noktası referans olarak alınır ve entropinin sıfır olduğu bu noktaya mutlak entropi denir [124].

Kimyasal tepkimelerde entropi değışimi, ($A + B \rightarrow C + D$) reaksiyona girenlerle (A ve B), ürünler (C ve D) arasındaki farka göre (2.11) belirlenir.

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{Ürünler}} - S^\circ_{\text{Girenler}} \quad (2.11)$$

2.7.2.3 Gibbs Enerjisi Oluşumu

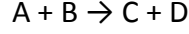
Gibbs enerjisi serbest entalpi olarak tanımlanır [125] ve (G°) simgesi ile gösterilir. Gibbs enerjisi (2.12) veya reaksiyonun Gibbs enerjisi (2.13) formüllerinden bulunabilir.

$$G^\circ = H^\circ - T \cdot S^\circ \quad (2.12)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (2.13)$$

Ürün ve reaksiyon hallerinde sırasıyla (G° , ΔG°) Gibbs enerjisi, (H° , ΔH°) entalpi, (S° , ΔS°) (entropi) ve (T) sıcaklığı ifade etmektedir.

Kimyasal reaksiyonunun Gibbs enerjisi (ΔG°);



- $\Delta G^{\circ} > 0$ yahut (+) olduğunda reaksiyon gerçekleşmez veya reaksiyon sağa doğru ilerlemez (A ve B, C ve D 'ye dönüşmez),
- $\Delta G^{\circ} = 0$ olduğunda reaksiyon dengededir,
- $\Delta G^{\circ} < 0$ yahut (-) olduğunda reaksiyon gerçekleşir veya reaksiyon sağa doğru ilerler.

2.7.2.4 Isı Kapasitesi

Isı kapasitesi ya da diğer ismiyle ısı sığası (C_p°) simgesi ile gösterilir. Isı kapasitesi bir maddenin sıcaklığını 1 °C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarıdır ve Joule/Gram-Kelvin birimiyle ifade edilir. Isı kapasitesi DSC analizi sonucunda malzemenin sıcaklık-ısı akışı grafiği ve sıcaklık-ısı kapasitesi eğrileri ile tesbit edilebilir [126]. Sıcaklığa bağlı deneysel şekilde elde edilen ısı kapasitesi $C_p^{\circ} = a + bT + cT^n + d^m + \dots$ şeklinde ifade edilir [127].

Sabit basınç altında sıcaklık T_1 'den T_2 'ye artırıldığında; ısı kapasitesinin (C_p°) fonksiyonu olarak entalpi değişimleri ($H_{T_2}^{\circ} - H_{T_1}^{\circ}$), (2.14) bağıntısından, entropi eğişimleri ($S_{T_2}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ}$) ise (2.15) bağıntısından bulunabilir [127].

$$H_{T_2}^{\circ} - H_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{\circ} \cdot dT \quad (2.14)$$

$$S_{T_2}^{\circ} - S_{T_1}^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} (C_p^{\circ}/T) \cdot dT \quad (2.15)$$

Kimyasal tepkimelerde $A + B \rightarrow C + D$ reaksiyonunun ısı kapasitesi (ΔC_p°) reaksiyona girenlerle (A ve B), ürünler (C ve D) arasındaki farka göre (2.16) belirlenir [127].

$$\Delta C_p^{\circ} = [C_p^{\circ}(C) + C_p^{\circ}(D)] - [C_p^{\circ}(A) + C_p^{\circ}(B)] \quad (2.16)$$

Hesaplamalarda sıcaklık (T) Kelvin biriminden, ısı kapasitesi (C_p° , ΔC_p°), entropi (S_T° , ΔS_T°) Joule/mol.K, entalpi (H_T° , ΔH_T°), Gibbs enerjisi (G_T° , ΔG_T°) kJ/mol.K birimi ile ifade edilir.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

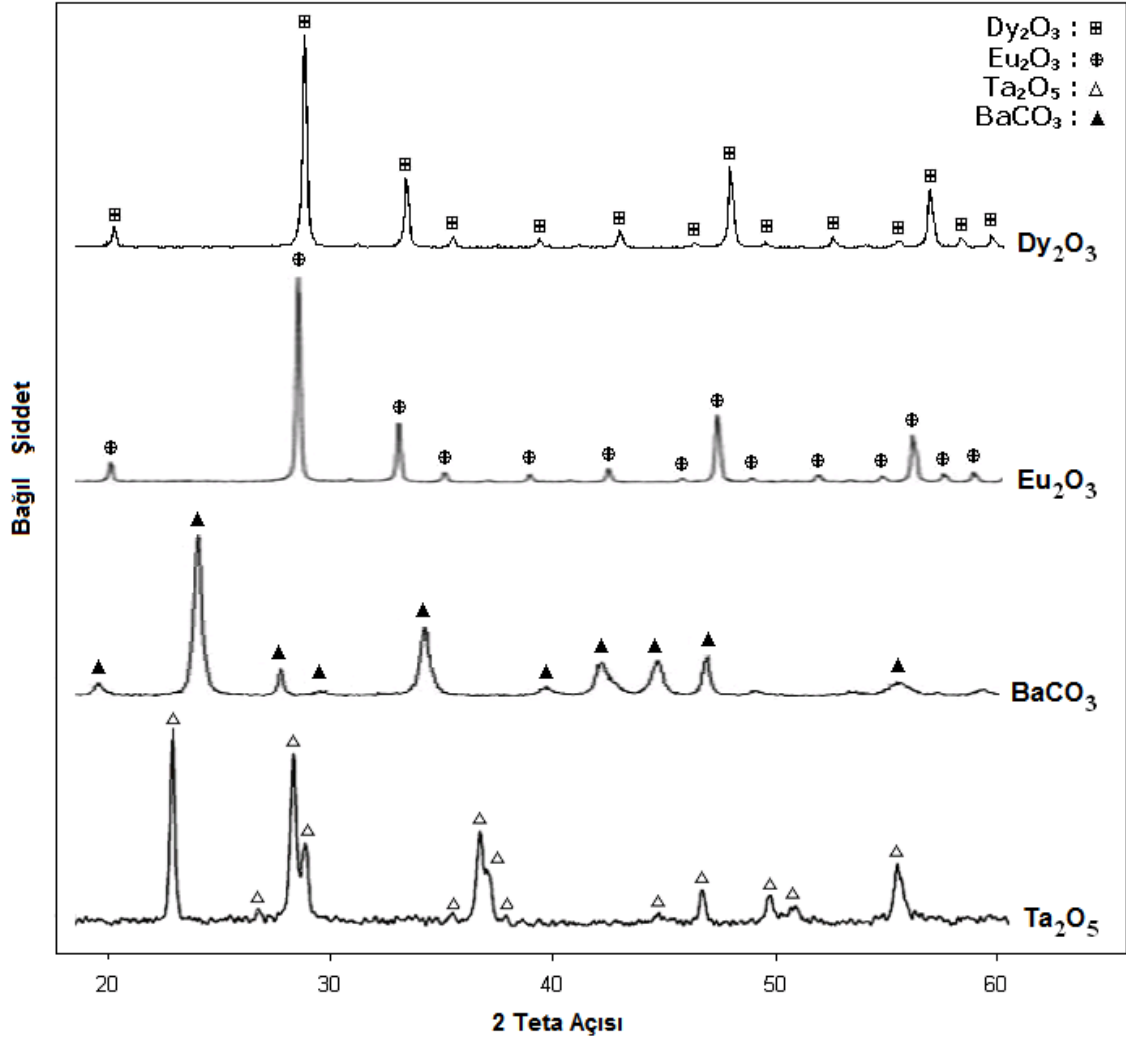
3.1 Başlangıç Kimyasallarının Karakterizasyonu

Mekanokimyasal sentez yöntemi kullanılarak BaTa_2O_6 üretiminde başlangıç kimyasalları olarak BaCO_3 ve Ta_2O_5 kullanılmıştır. BaTa_2O_6 seramiğine katkı ilavesi olarak ise Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 nadir toprak oksitleri kullanılmıştır. Kullanılan kimyasalların saflıkları ve satın alındıkları yerler Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal tozların özellikleri

Kimyasal	Safiyet (%)	Fonksiyonu	Satın Alındığı Yer	Katalog No
BaCO_3	99,0	BaTa_2O_6 bileşeni	Sigma Aldrich	11729
Ta_2O_5	99,9	BaTa_2O_6 bileşeni	Alfa Aesar	14709
Dy_2O_3	99,9	Katkı bileşeni	Alfa Aesar	11319
Eu_2O_3	99,9	Katkı bileşeni	Alfa Aesar	11300

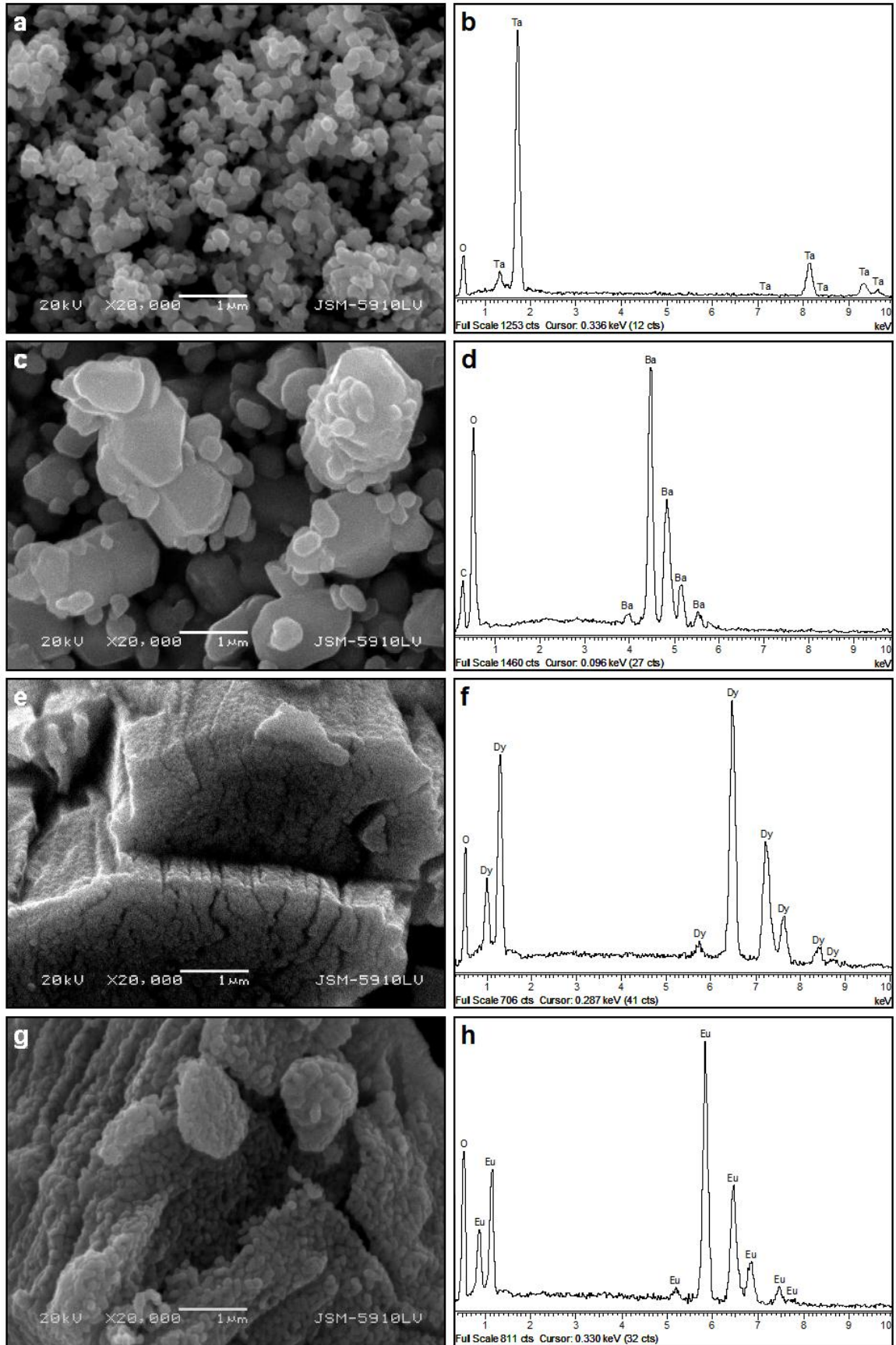
Üretim çalışmalarında kullanılan oksit tozlarının XRD analizlerinde, Ta_2O_5 (JCPDS Kart No.18-1304), $BaCO_3$ (JCPDS Kart No.41-0373), Dy_2O_3 (JCPDS Kart No.43-1006) ve Eu_2O_3 (JCPDS Kart No.43-1008) fazları ticari tozların bileşik yapılarını teyit etmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Tez çalışmasında kullanılan kimyasal tozların XRD analiz sonuçları

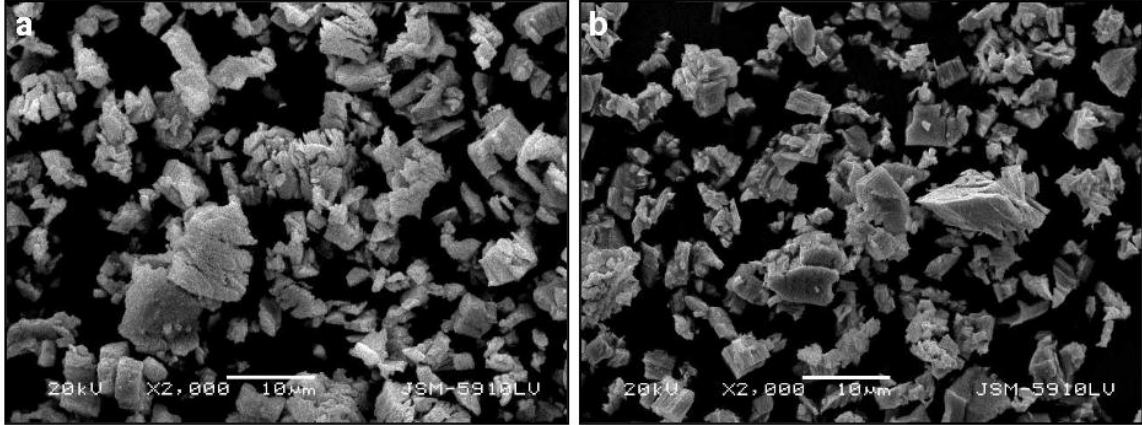
Kullanılan üretim tozlarının SEM incelemelerinde, Ta_2O_5 tane yapısı yuvarlak şekilli mikronaltı tanelerden oluştuğu, $BaCO_3$ ise yuvarlak-köşeli ve iri taneli yapıda olduğu belirlenmiştir. SEM incelemeleri sonucu belirlenen tane büyüklükleri, $BaCO_3$ için 0,3-4,0 μm , Ta_2O_5 için 0,15-0,4 μm olarak bulunmuştur (Şekil 3.2a,c).

EDS analizleri sonucunda, tozların kimyasal içeriklerinin verilen ticari saflık değerleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.2b,d,f,h).



Şekil 3.2 Kullanılan tozların x20.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları ve EDS sonuçları (a ve b) Ta_2O_5 , (c ve d) BaCO_3 , (e ve f) Dy_2O_3 , (g ve h) Eu_2O_3

Katkı oksitlerinin SEM incelemelerinde, Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 tane yapıları yuvarlakımsı ve ortalama büyüklüklerinin nanometre boyutlara yakın olduğu fakat tozların aglomerasyon nedeniyle iri taneli aglomerelerden oluştuğu görülmüştür. Belirlenen tane büyüklükleri sırasıyla Dy_2O_3 ve Eu_2O_3 için 50-150 nm ve 80-200 nm (Şekil 3.2e,g), aglomera boyutları ise Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 için 1-15 μm aralığında bulunmuştur (Şekil 3.3a,b).



Şekil 3.3 Nadir toprak oksit katkı tozlarının x2000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları (a) Eu_2O_3 ve (b) Dy_2O_3

3.2 BaTa_2O_6 Üretimi

Tez kapsamında BaTa_2O_6 seramiğinin üretimi mekanokimyasal sentez ve oksitlerin karışımı yöntemi olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle BaTa_2O_6 Üretimi

BaTa_2O_6 üretimi amacıyla BaCO_3 ve Ta_2O_5 başlangıç tozları (3.1) reaksiyonuna göre, stokiometrik oranlarda karıştırılmıştır. Daha sonra agat havan içerisinde aseton ilave edilerek 10 dakika ön karıştırma işlemine tabi tutulmuş ve iyice homojen hale getirilmek suretiyle hazırlanmıştır.



Daha sonra karışım 500 ml hacminde paslanmaz kap içerisine konmuş ve bu kaba 20 mm çapında yedi adet paslanmaz çelik bilye (bir bilye tanesinin ağırlığı 35 gr 'dır) öğütücü bilye olarak konmuştur. Bilye/toz oranı 40:1 olarak alınmıştır. Mekanik karışıma işlemi, hava atmosferinde ve 280 devir/dak hızda çalıştırılan bilyeli gezegen öğütücüyle (Fritsch Pulverisette 5) yapılmıştır.

Mekanik karıştırma işlemi süresince değirmen 1, 5, 10, 15, 20 saat aralıklarla durdurulup öğütme kabı açılarak reaksiyon sonucu oluşan CO₂ gazının uzaklaşması ve kap yüzeyine sıvı tozların kazınarak tekrar öğütme tozuna iyice karışması sağlanmıştır. Bu esnada karışımdan XRD ve SEM analizleri için düşük miktarlarda numune alınmıştır.

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa₂O₆ seramik tozu, 500, 700, 900, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda ve hava atmosferinde 5 saat süreyle kalsine edilmiştir. Fırının ısıtma-soğutma hızı 250 °C/saat olarak ayarlanmıştır.

3.2.2 Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle BaTa₂O₆ Üretimi

Oksitlerin karışımı yöntemiyle BaTa₂O₆ seramiği üretimi için BaCO₃ ve Ta₂O₅ tozları BaTa₂O₆ stokiometrik oranına hazırlanıp agat havanda aseton ilave edilerek 10 dakika elle karıştırmak suretiyle homojen hale getirilmiştir. Hazırlanan toz karışımı, ısıtma-soğutma hızı 250 °C/saat, ısı işlem süreleri 5 ve 20 saat seçilerek, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1425 ve 1450 °C sıcaklıklarda kalsine edilmiştir.

Mekanokimyasal sentez ve oksitlerin karışımı yöntemiyle yapılan üretimlerde belirlenen optimum parametreler katkılı BaTa₂O₆ seramiğinin üretiminde kullanılmıştır.

3.3 Nadir Toprak Oksit (Eu₂O₃ ve Dy₂O₃) Katkılı BaTa₂O₆ Üretimi

Mekanokimyasal sentez ve oksitlerin karışımı yöntemlerinin her ikisinde karşılaştırma amacıyla katkılı BaTa₂O₆ seramiğinin üretiminde kullanılmıştır.

3.3.1 Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle Katkılı BaTa₂O₆ Üretimi

Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ tozlarının üretimi amacıyla stokiometrik oranlarda BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozlarına belirli yüzde mol oranlarda (0,5, 2,5, 5, 10, 15, 20, 30, 40) Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ nadir toprak oksitleri katkı olarak ilave edilmiştir. Toz karışımı bir agat havan içinde aseton ilave edilerek yaklaşık 10 dak karıştırma işlemine tabi tutularak homojen hale getirilmiştir.

Hazırlanan Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ tozları daha önce katkısız BaTa₂O₆ seramiğinin üretiminde saptanan ve tek fazlı tetragonal kristal yapının elde edildiği ısı işlem koşullarında (1425 °C sıcaklıkta 20 saat) kalsine edilmiştir.

3.3.2 Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle Katkılı BaTa₂O₆ Üretimi

BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozlarına, %5 ve %20 mol oranlarında Eu₂O₃ nadir toprak oksit ilavesi yapılarak Bölüm 3.2.1 'de anlatıldığı şekilde toz karışımları hazırlanmıştır.

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen Eu₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ tozu, daha önce belirlenen optimum sıcaklık değerinde (1425 °C sıcaklıkta 5 saat) kalsine edilmiştir.

3.4 Mekanokimyasal Yöntemle Üretilmiş Tozların Liç İşlemi

3.4.1 Katkısız Tozların Liç ve Sinterleme İşlemi

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa₂O₆ tozları öğütmeden gelen Fe, Cr ve Ni empüritelerinin giderilmesi amacıyla 6 ile 12 molarlık HCl asit çözeltileri kullanılarak 95 ile 105 °C 'deki sıcaklıklarda 1, 3, 6, 9, 12, 15 saat sürelerde liç edilmiştir. Liç deneyinde karıştırma hızı 300 devir/dak., katı/sıvı oranı ise 40 (gr/lt) olarak alınmıştır. Liç edilen numunelerde Fe tayini SEM 'de EDS analizi ile yapılmış olup optimum liç parametreleri belirlenmiştir. Bu işlemlerin detayları bölüm 3.5 'te verilmiştir.

Optimum liç parametrelerine göre liç edilen katkısız mekanokimyasal tozlar kullanılarak 11 mm çapında peletler ≈102 ton/m² basınç kuvvetinde basılarak üretilmiştir. Üretilen peletler 1000, 1100, 1200, 1300, 1400, 1425 ve 1450 °C sıcaklıklarda, 5 saat süreyle sinterlenmiş ve pelet yoğunluklarının sinterleme sıcaklığıyla değişimi belirlenmiştir. Sinterleme esnasında fırın ısıtma-soğutma hızı 250 °C/saat olarak belirlenmiştir.

Sinterlenmiş peletlerin yoğunlukları Arşimet kuralına göre belirlenmiştir. Peletlerin (d) çapları (cm) ve (h) yükseklikleri (cm) ölçülerek (V) hacimleri (cm³) formülden (3.2) bulunmuştur. Daha sonra peletler kurutularak, hassas terazi ile havada ve suda tartılmış (W_a) havadaki kuru ağırlığı (gr) ile (W_b) sudaki ağırlığı (gr) bulunarak, peletlerin; (ρ_b) hacim (cm³/gr) ve relatif (ρ_{RD}) yoğunlukları sırasıyla (3.3) ve (3.4) 'den hesaplanmıştır.

$$V = \frac{\pi}{4} d^2 h \quad (3.2)$$

$$\rho_{RD} = \frac{W_a}{W_a - W_b} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$\rho_b = \frac{W_a}{V} \quad (3.4)$$

ρ_{BT} : BaTa₂O₆ seramiğinin tetragonal formunun teorik yoğunluğu; ρ_{BT} = 7,81 gr/cm³ [76].

3.4.2 Katkılı Tozların Liç ve Isıl İşlemi

Eu_2O_3 katkılı mekanokimyasal tozlar optimum liç parametreleri kullanılarak liç edilmiş ve 1425 °C sıcaklıkta 5 saat süreyle ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlem esnasında fırın ısıtma-soğutma hızı 250 °C/saat olarak belirlenmiştir.

3.5 Üretilen Tozların Karakterizasyonunda Kullanılan Sistemler

3.5.1 SEM-EDS Analizleri

Başlangıç tozları, mekanokimyasal ve oksitlerin karışımı yöntemiyle sentezlenen tozlar, liç edilmiş ve ısıtılma işlemi gören BaTa_2O_6 tozlar; SEM ve EDS kullanılarak tane şekilleri, boyutları, aglomerasyon derecesi, faz yapıları ve kimyasal kompozisyonları açısından incelenmiştir. Ayrıca, sinterlenen seramiklerin mikroyapıları, tane boyut ve şekilleri, porozite oranları ve toz yapıları SEM-EDS kullanılarak araştırılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde çalışma voltajı 20 kV, çalışma mesafesi ise ≈ 10 mm seçilmiştir. SEM incelemeleri için dar çaplı açıklık (aperture) kullanılırken, EDS analizleri geniş çaplı açıklık kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında kullanılan taramalı elektron mikroskobunun (SEM) modeli; (JEOL Ltd., JSM-5910LV) 'dir.

EDS kullanmak suretiyle, tozlar ve seramiklerin kimyasal bileşimlerinin saptanmasına çalışılmıştır. Ayrıca, EDS kullanılarak liç edilmiş numunelerde empürite demir tayininde gerçekleştirilmiştir. Literatürde EDS (Enerji Dağılım Spektrometresi) kullanılarak yapılan empürite tayinlerinde numune yüzeyinde farklı noktalardan alınan ölçümlerin aritmetik ortalamasına dayanan miktar analizi şeklinde yöntem rapor edilmektedir [128],[129]. EDS analizlerinde SEM çalışma voltajı 20 kV çalışma mesafesi 10 mm olup, EDS analiz süresi liç numunelerinde 120 sn diğer numunelerde 60 sn alınmıştır. Liç örneklerinde elektron demetinin tarama alanı yaklaşık $\approx 1 \text{ mm}^2$ olarak seçilmiştir.

Liç edilmiş numunelerde EDS ile empirik miktarı tayininde, 2 farklı sıcaklık, 2 farklı konsantrasyon ve 6 farklı süre olmak üzere toplam 24 adet örnek hazırlanmıştır. Her numune yüzeyinden 10 farklı noktadan EDS analizi alınarak, bu değerlerin aritmetik ortalaması kullanılarak empirik miktar tayini yapılmıştır. EDS analizleri sonucunda, liç deneylerinde Fe, Cr, Ni empürite giderimleri yanında süre, sıcaklık, molarite açısından optimum liç değerler belirlenmiştir.

Kullanılan enerji dağılım spektrometresi (EDS) modeli; (OXFORD Industries INCAx-sight 7274 (133-eV çözünürlükte 5.9 keV)) 'dir.

3.5.1.1 SEM İncelemeleri İçin Numunelerin (Au-Pd) Kaplama İşlemi

SEM için numune hazırlama iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada toz veya seramik numuneler 1,2 mm çapında, 1 mm yüksekliğinde Al altlık üzerine yapıştırılan iletken ve tutucu özellikte karbon üzerine yerleştirilmiştir. Bu aşamada, seramik numuneler direkt olarak karbon bant üzerine yapıştırılırken toz numuneler ise önce karbon bant üzerine serpiştirilmiş daha sonra fazlalıklar hava üflenerek süpürülmüştür. İkinci aşamada ise, yapıştırılan numuneler kaplama cihazı ile Au-Pd ile kaplama yapılarak yüzey iletkenliği sağlanmış ve SEM için hazır hale getirilmiştir. Numunelerin Au-Pd kaplama kalınlığı 5 ile 10 nm aralığında olacak şekilde yapılmıştır. EDS ile miktar tayini ölçümlerinde kaplama işlemi yapılmamıştır. Kullanılan kaplama cihazının modeli; (Polaron Range, SC-7620) 'dir.

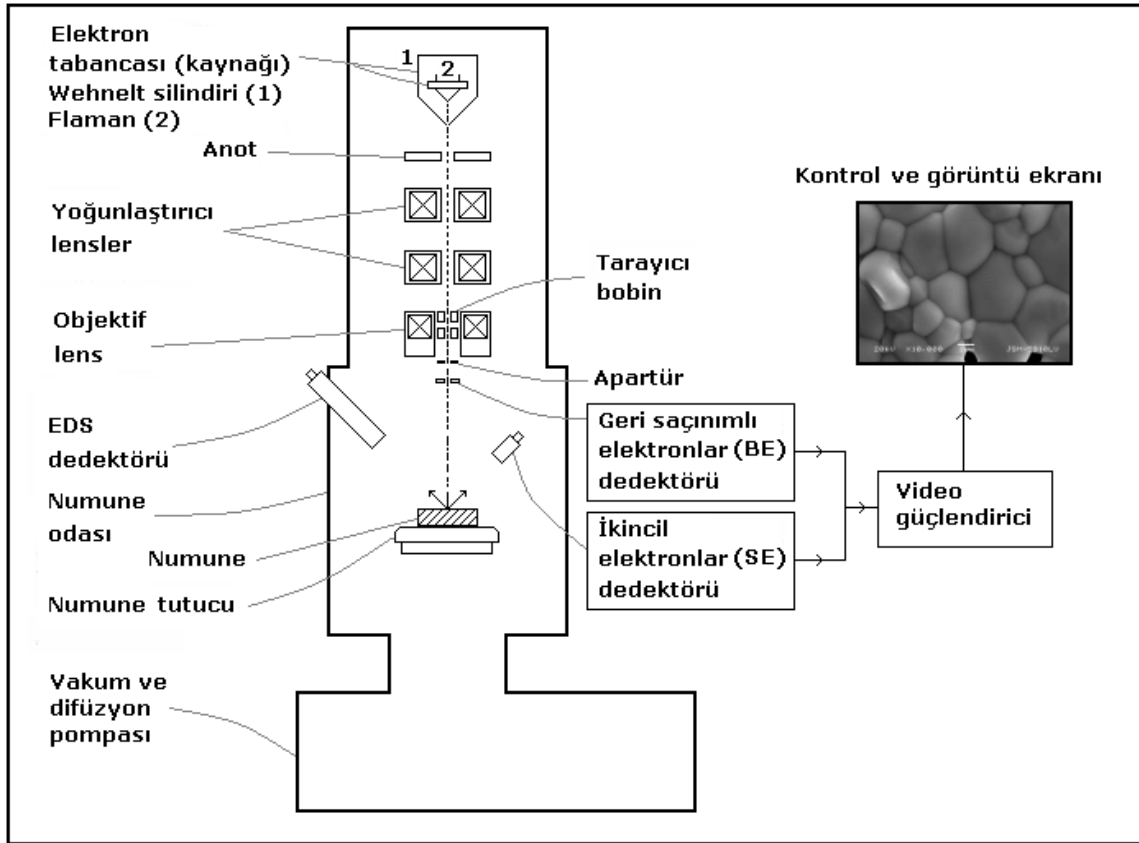
3.5.1.2 Kullanılan Sistemlerin Tanımı

3.5.1.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sistemi, elektron kaynağı olan elektron tabancası; saçılan elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin (0.5-30 kilovolt) uygulandığı anot plakası; demeti toplamak ve yönlendirmekte kullanılan kondenser (yoğunlaştırıcı) ve objektif mercekler; demet çapını sınırlamakta kullanılan açıklıklar (aperture); numune yüzeyinin taraması için demeti uygun şekilde saptıran tarama bobinleri; optik kolonun alt kısmında bulunan numune odası; dedektörler; vakum sistemi (10^{-6} - 10^{-8} Pascal) ve sistem bilgisayarından meydana gelmektedir (Şekil 3.4).

Elektron tabancasına takılı tungsten flamandan saçılan ve yoğun hale getirilerek anottan geçen elektron demeti veya birincil elektronlar, küçük yönlendirici bobinlerle kolonun optik eksenine doğrultusunda yönlendirilir. Demetin çapı yoğunlaştırıcı (kondensör) mercek sistemi ile 2-10 nm boyutuna kadar küçültülür. Kondensör mercekler, spot size (demet büyüklüğü) olarak adlandırılan ve tabancanın çapraz görüntüsünü daraltarak ince elektron demeti elde edilmesini sağlar. Objektif mercek elektron demetini numuneye yönlendirir, odaklama ve tarama görevi görür. Elektron demetinin numuneye

çarptığı andaki çapı, mikroskobun ayırma gücünü kontrol eden ana faktördür. Objektif mercek ile demet çapında küçük ayarlamalar numune aşağı yukarı hareket ettirilerek yapılabilir. Bu şekilde, çalışma mesafesi ve açıklık (aperture) ayarlamaları yapılarak ayırma gücü potansiyel olarak iyileştirilebilir [130].



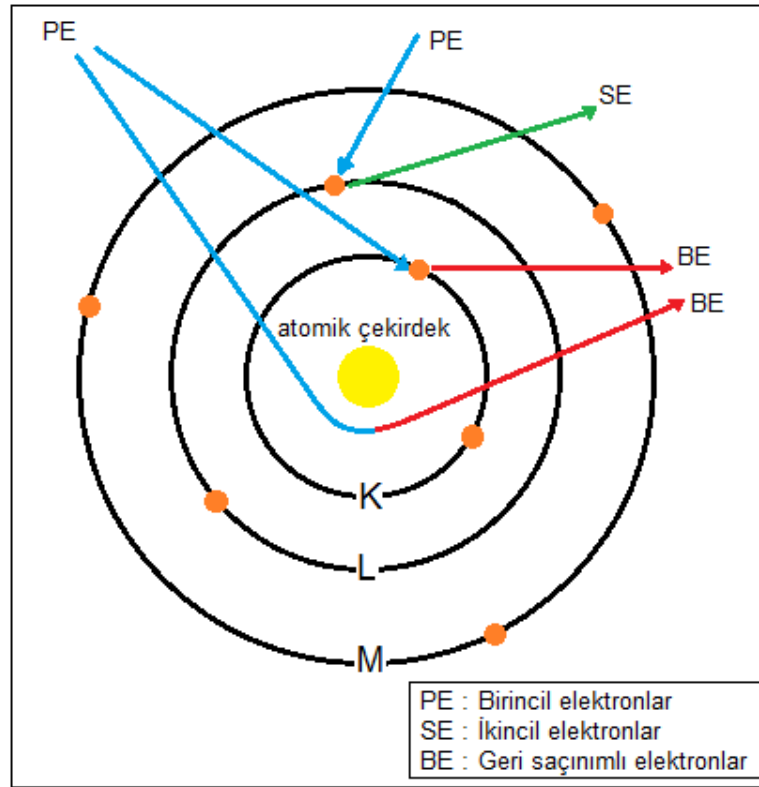
Şekil 3.4 Taramalı elektron mikroskobunu oluşturan temel kısımlar

Elektron demeti numuneye çarptıktan sonra numuneden, ikincil elektronlar (SE), geri saçılan elektronlar (BE) ve X ışınları üretimi gibi birçok karmaşık etkileşim gerçekleşir. Etkileşimler elastik ya da inelastik olabilir. Elastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin atomlarına ait çekirdekler arasında oluşur ve gelen elektronların geniş açı ile sapmalarıyla karakterize edilirler. Gelen elektronlar (PE) oldukça az enerji kaybına uğrarlar. İnelastik etkileşimler gelen elektronlarla numunenin orbital kabuklarındaki atomlarına ait elektronları arasında gerçekleşir. Gelen elektronlar çok küçük açı ile sapma gösterir ve böylece enerjilerinin büyük kısmını kaybederler [131].

İkincil elektronlar (SE), enerjileri düşük olduğundan dolayı numune tarafından kolaylıkla absorblanırlar. Numunenin yüzeyinde üretilen ikincil elektronların yalnızca %1'i kaçır ve görüntü oluşumunu sağlar. Numune yüzeyinden yoğun ikincil elektron tesbit edildiğinde

dedektörde voltaj artışına bağlı olarak görüntüde parlak veya tepeler, düşük miktarda ikincil elektron tesbit edildiğinde düşük voltaj oluşarak ekran görüntüsünde karanlık veya çukur kısımlar oluşur. Numune topoğrafyası bu şekilde farklı şiddete sahip binlerce nokta içerir ve üç boyutlu görüntü elde edilir [131].

Geri saçılan elektronlar (BE); bu elektronların algılayıcı bir dedektör ile kaydedilmesi sonucunda geri saçılmış elektron görüntüsü elde edilir. Numune yüzeyine bir demet halinde çarpan elektronların bir kısmı numune yüzeyini oluşturan elementlerin atom numaralarına bağlı olarak geriye saçılır. Yüzeydeki element bileşimi küçük atom numarasından büyük atom numarasına gidildikçe daha fazla ve daha yüksek enerjili elektron sektirerek daha parlak görüntü oluşturur. Atomik kontrast denilen siyah/beyaz oranı ile numune yüzeyindeki değişik kimyasal kompozisyonlu bölgeler hakkında ön bilgi alınabilir, ayrıca bu elektronlar numune yüzeyinin topoğrafyası hakkında bilgi verebilir.

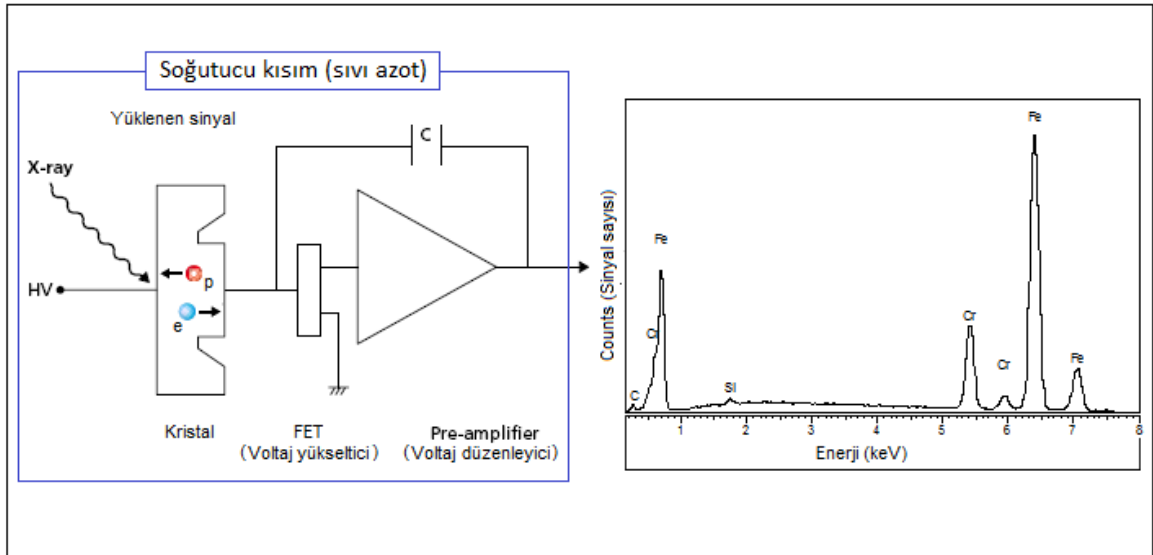


Şekil 3.5 Gelen ışın demetinin veya birincil elektronların (PE), incelenen numunede ikincil elektronlar (SE) ve geri saçılan elektronlar (BE) olarak yansımalarının, atomik düzeydeki şematik gösterimi

Gelen (elektron ışın demeti) birincil elektronların (PE); düşük enerjili ve inelastik ikincil elektronlara (SE); yüksek enerjili ve elastik geri saçılan elektronlara (BE) dönüşümünün atomik düzeydeki şematik görüntüsü Şekil 3.5 'de verilmiştir.

3.5.1.2.2 Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS)

EDS 'i oluşturan kısımlar, incelenen numune yüzeyinden gelen X-ışınlarının geçmesini sağlayan doğrultucu (collimatör assembly); vakumun devamını sağlayan aynı zamanda düşük enerjili X-ışınlarının geçmesini sağlayan Be veya polimerden yapılmış pencere (window); Be için gerekmeyen, fakat polimer pencere için kullanılan yüksek enerjili X-ışınlarının geçmesini engelleyen elektron tuzağı (trap); Si içine Li safsızlığı ile üretilen X-ışınlarının iyonlaşma ile elektrik yüküne çevrildiği kristal; yükün voltaja çevrildiği alan etkili transistör (FET) ve dedektörde üretilen küçük sinyallerin algılanabilmesi için dedektör ile FET sinyal gürültüsünü minimum seviyeye getirmek amacıyla kullanılan sıvı nitrojen dolu soğutucu kısımdır (Şekil 3.6), [132].

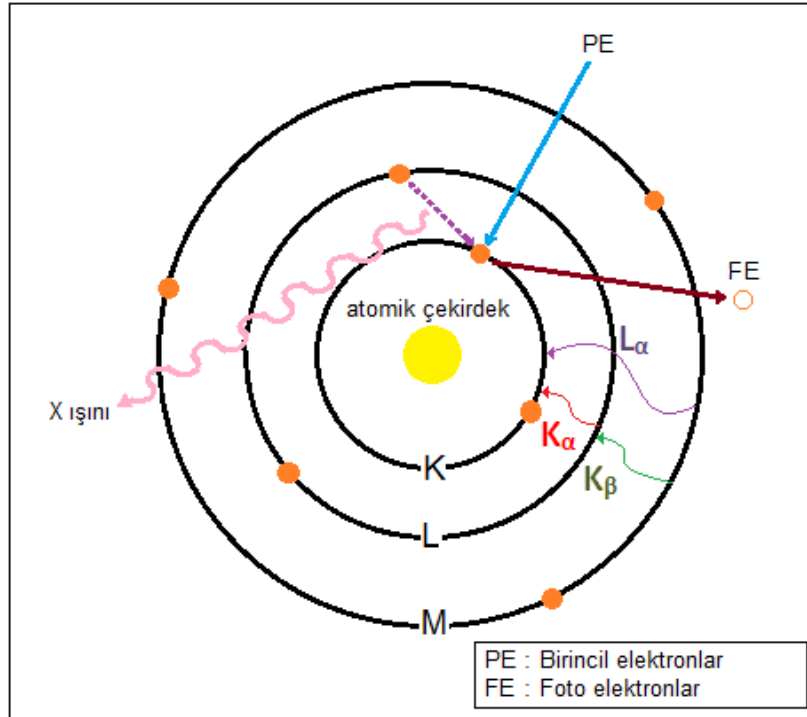


Şekil 3.6 Enerji dağılım spektrometresinin (EDS) şematik gösterimi [132]

EDS dedektörü her bir X-ışınını enerjisini büyüklüğü ile orantılı olarak voltaja çevirir. Bu işlem üç aşamada yapılır: Gelen elektronlar (PE) incelenen malzeme atomunun farklı yörüngelerinden elektron koparır, kopma sonucunda oluşan boşluk daha yüksek enerjili elektronlar (K kabuğundan elektron koptuğunda yeri K_{α} veya L_{α} ile, L kabuğundan koptuğunda K_{β}) tarafından doldurulur ve aradaki enerji farkı kadar o elemente özgü X-ışını yayar (Şekil 3.7).

Atomun farklı yörüngelerinden (K, L, M) gelen X-ışınları yarı iletken kristalin atomlarını iyonlaştırarak yüke çevirir, oluşan elektrik yükü FET ile voltaja dönüşür ve son aşamada voltaj ölçülebilir hale gelir. Voltaja çevrilen X-ışını sinyallerinin bir yazılım programı ile

örneği temsil eden enerji piklerine çevrilmesiyle belirlenen EDS sonuçları, sayısal olarak yüzde atom ağırlıkça, yüzde atomik ve diyagram şeklinde (spektrum) verilir [132].



Şekil 3.7 Gelen PE (birincil elektron) demetinin atomun değişik enerji seviyelerinde X ışınına dönüşümü

3.5.1.2.3 Yüzey İletkenliğinin Sağlanması

SEM ile incelenecek numune yüzeyinin elektriksel iletkenliğinin sağlanması gereklidir. Numune yüzeyi yüksek enerjili elektronlarla bombardıman edildiğinde, her elektron BE ve SE elektronları toplamı kadar etki oluşturur. Elektronların yüzeye çarpma ve terk etme voltajı (geçiş voltajı) çoğu malzemede 1-5 keV olmakta, oysa SEM çalışma voltajı bu değerin oldukça üstündedir. Bu nedenle iletken numunelerde rahat çalışılmasına karşılık, yalıtkan numunelerde (seramik, polimer, biyolojik vb.) düşük geçiş voltajından dolayı fazla elektronlar yüzeyde toplanırlar ve görüntü bozulmasına neden olur [133]. Bu yüzden numune yüzeyi, iletkenliği sağlamak için iletken özellikli malzeme ile kaplanır. Kaplama malzemesi olarak çoğunlukla altın, Au-Pd ve karbon kullanılmakla birlikte Pt, Ag gibi malzemelerde kullanılmaktadır. Numuneye yapılacak kaplama işleminin, yüksek büyütme SEM analizlerinde numune yüzeyindeki detayları örtmeyecek veya kaplama kirliliğine neden olmayacak şekilde yapılması önemlidir. SEM analizlerinde 5 ile 10 nm arası kalınlıkta Au kaplama çoğunlukla yeterli olmaktadır.

3.5.2 XRD Analizleri

Başlangıç tozları, mekanokimyasal ve oksitlerin karışımı yöntemiyle sentezlenen tozlar, liç edilmiş ve ısıtılmış tozlar ile sinterlenen BaTa_2O_6 seramiklerin; faz oluşumu, ikinci fazların varlığı, empüritelerin tayini, kristal yapı, kristalinite veya amorflaşma derecesi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla X-ışınları difraktometresi (XRD) kullanılarak incelenmiştir. Bununla birlikte, tez çalışmasında mekanokimyasal sentez ile üretilen tozların boyutları XRD verileri kullanılarak Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

XRD ile incelenecek numuneler agat havanda öğütülerek toz boyutu $20\ \mu\text{m}$ altında olacak şekilde hazırlanmıştır. İncelenecek 150-250 mg ağırlığındaki toz numuneler cam tutucu üzerine dökülerek, toz yüzeyi diğer temiz bir cam ile düzgün hale getirilmiş daha sonra cihaza yerleştirilerek XRD incelemeleri yapılmıştır. XRD analizleri CuK_α radyasyonla $2^\circ/\text{dak}$ 'lık tarama hızında 2θ : $20-60^\circ$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan X-ışınları difraktometresinin (XRD) modeli; (Rigaku Corp., D-Max 2200) 'dır.

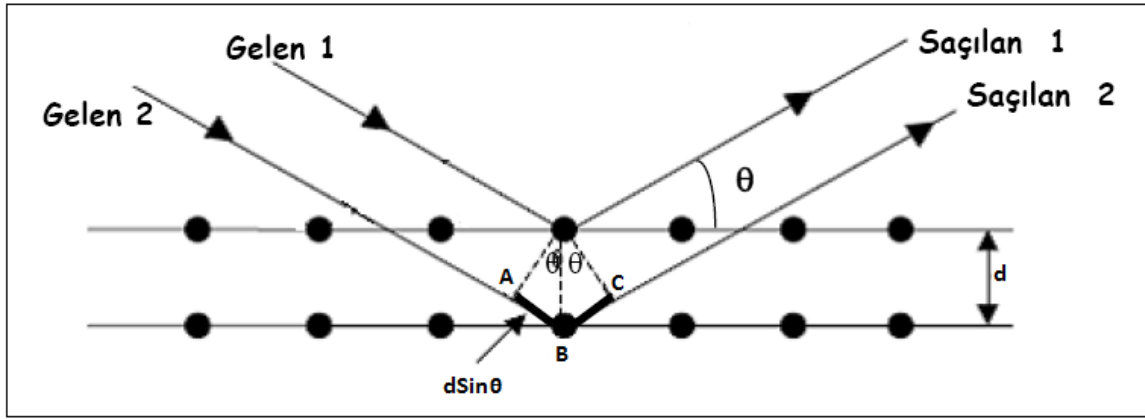
3.5.2.1 X-ışınları Difraktometresi (XRD)

X-ışınları kırınım tekniği, malzemenin kristal yapısı, kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi veren tahribatsız bir analiz yöntemidir. Bu teknikte, numuneye çarpan X-ışınının saçılma açısı, dalga boyunun bir fonksiyonudur. Kristallerde, atomlar veya moleküller belirli geometrik şekiller halinde tekrarlanarak, düzlemsel tabakalar halinde kristal yapıyı oluşturur ve kristal yapı elektron dalgaları için üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranır [134].

3.5.2.2 Bragg Kanunu

Bragg Kanunu kullanılarak düzlemler arası uzaklık, kristal yapı tayini ve faz tanımlaması gerçekleştirilebilir. Bragg Kanunu 'na göre dalgaboyu (λ) olan X-ışını saçılımı ve kristal düzlem kırınım açısı (θ) ilişkisinden kristal düzlemler arası uzaklık (d) formülünden (3.5) bulunur (Şekil 3.8).

Yapıcı girişimin (aydınlık maksimumların) oluşması için X-ışınlarının kat ettikleri mesafeler arasındaki yol farkının dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerekir [134].



Şekil 3.8 Bragg X-ışını kırınımı [134]

1 ve 2 numaralı ışınlar arasındaki yol farkı;

$$\Delta L = AB + BC = d\sin\theta + d\sin\theta = 2d\sin\theta = n\lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.5)$$

d : Kristal boyutu (nm)

λ : Dalgaboyu (nm), ($\lambda=0,15406$ nm, CuK_α)

n : Tekrarlanan düzlem sayısı

θ : Kırılan ışınla düzlem arasındaki açıdır ($^\circ$).

3.5.2.3 Scherrer Yöntemi

XRD analizinde XRD pikleri kullanılarak Scherrer yöntemiyle çoklu kristallerde, kristalit boyutu belirlenebilmektedir. Scherrer formülüne dayanan yöntem; X ışınları kırınımında çoğunlukla $0,1 \mu\text{m}$ 'dan küçük toz malzemelerin (Scherrer formülü $0,1 \mu\text{m}$ 'dan büyük boyutlu toz malzemelerde kullanışlı değildir) sonlu kristal büyüklüklerinin etkisini X ışını piklerinde genişleme göstermesi şeklinde açıklar [135]. Scherrer formülünde (3.6);

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (3.6)$$

D : Kristal boyutu (nm)

k : Sabit sayı (0,9 olarak alınan şekil faktörü)

λ : Dalgaboyu (nm) (CuK_α için $\lambda=0,15406$ nm)

B : Tam genişlikte maksimum açının yarısı (rad),

θ : Kırılan ışınla düzlem arasındaki açıdır ($^\circ$).

3.5.3 Isıl Metotlar

3.5.3.1 DTA Analizleri

DTA analizleri yapılarak aşağıda verilen (3.1) reaksiyonunda BaTa₂O₆ seramiğinin kinetik özellikleri ve reaksiyonun endotermik-ekzotermik termodinamik bölgeleri incelenmiştir.



DTA analizlerinde kullanılacak numuneler, BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları BaTa₂O₆ stokiometrik oranına göre agat havanda asetonla 10 dak. elle karıştırılmak suretiyle hazırlanmıştır. Reaksiyonun kinetik özelliklerinin araştırılmasında BaCO₃ ve Ta₂O₅ toz karışımına; 2, 5, 10, 20 K/dak ısıtma hızlarında ve 25-1200 °C sıcaklık aralığında DTA analizleri yapılmıştır. Ayrıca, BaTa₂O₆ kristalleşme piki ve reaksiyonun endotermik ve ekzotermik özelliklerinin araştırılmasında 5 K/dak ısıtma hızında ve 20-1200 °C aralığında DTA analizi yapılmıştır. Kullanılan numunelerin ağırlıkları 5 ile 20 mg aralığındadır. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) cihazının modeli; (DTA/TGA-SII EXSTAR 6000) 'dir.

3.5.3.2 DSC Analizleri

DSC analizleri ile (3.7) reaksiyonuna göre üretilen BaTa₂O₆ seramiğinin termodinamik özellikleri incelenmiştir.



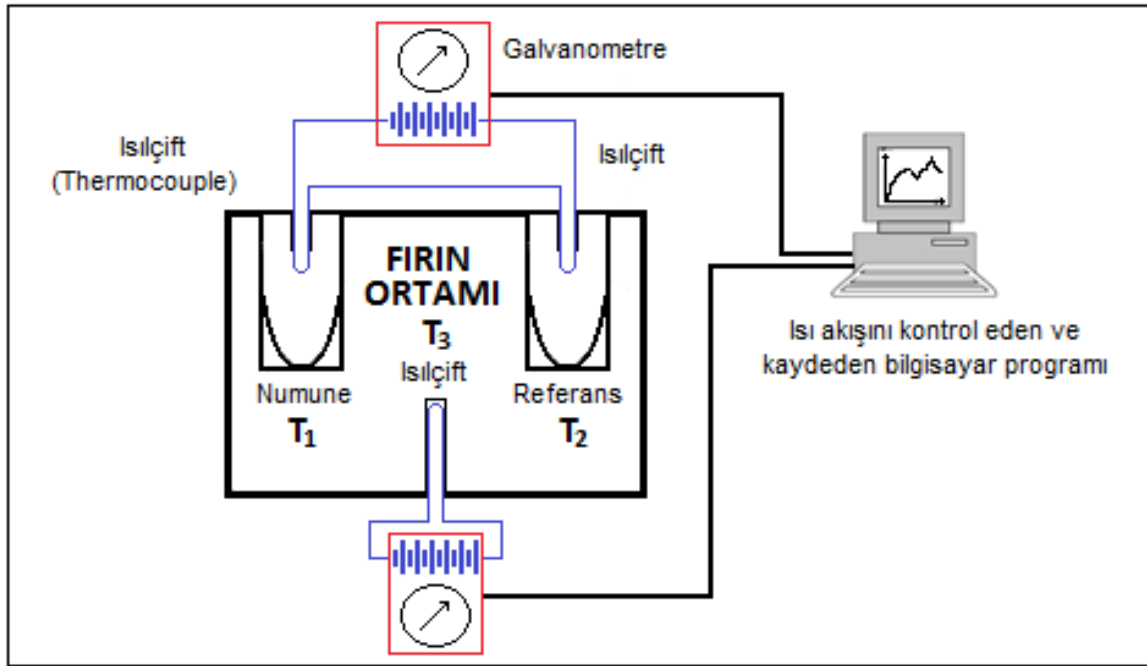
DSC analizlerinde kullanılacak numune için, BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları BaTa₂O₆ stokiometrik oranına göre agat havanda asetonla 10 dak. elle karıştırılmak suretiyle hazırlanmıştır. Daha sonra, toz karışımını 850 °C 'de 3 saat kalsine edilerek su ve CO₂ bileşenlerinin yapıdan uzaklaşması sağlanmış, ≈102 ton/m² basınç kuvvetinde hidrolik presle basılarak pelet haline getirilmiş ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

DSC analizinin ilk aşamasında, hedeflenen sıcaklık aralığında malzemesi Pt-Rh olan iki boş potanın ölçümüyle kalibrasyon işlemi yapılmıştır. İkinci aşamada ise, pelet numune boş potaya konulmuş ve diğer pota boş olmak üzere numunenin DSC ölçümü yapılmıştır. DSC analizi hava atmosferinde, 10 K/dak ısıtma hızında ve 70 °C ile 1190 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. Pelet numunesinin ağırlığı 90,982 mg 'dır. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) modeli; (NETZSCH Group, STA 449-F3 PC/PG)'dir.

3.5.3.3 Kullanılan Cihazlar

3.5.3.3.1 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA analizinde ısı artışı sonucu numune ve referans arasında meydana gelen termal değişimler termokupullar (ısı çift sensörleri) ile μVolt cinsinden sıcaklık veya süreye bağlı olarak cihaza bağlı bir kaydediciden grafik şeklinde aktarılır. Elde edilen bu eğrilere dilatasyon eğrileri denir. DTA eğrileri malzemedeki; faz değişimi, kristalleşme, kristal büyüme ve sinterleşme gibi olayları inceleme imkanı verir. Malzeme ısıtıldığında ısı veren (ekzotermik) ve ısı alan (endotermik) reaksiyonlar sonucu kimyasal veya fiziksel değişimlere bağlı olarak meydana gelen; ısı alışverişi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon türünü elde etmek mümkündür. Ayrıca, DTA analizine dayanarak malzemenin kristallenmesinde aktivasyon enerjisi, reaksiyon hız sabiti, aktivasyonun gibbs enerjisi gibi kinetik özellikleri de tayin edilebilmektedir [136].



Şekil 3.9 DTA cihazının şematik gösterimi

DTA analiz cihazının şematik gösterimi Şekil 3.9 'da verilmiştir. DTA cihazının iki ayrı bölmesine incelenecek numune ve inert (nötr) referans bulunur. Numune ve referans herbiri ayrı ısıtıcılarla doğrudan ısıtılarak, referans ile numunenin sıcaklığı aynı hızda artırılır ve aynı sıcaklık etkisinde numune ile referans arasındaki sıcaklık farkları tesbit edilir. Sıcaklık artışından referans (nötr) etkilenmez iken, numunede ısı alan, ısı veren reaksiyonlar ve ağırlık değişimleri gerçekleşir.

Numune ve referansın üzerine konulduğu blok fırın içinde ısınmaya başladığında, her ikisinde onunla birlikte ısınır ve bu durumda T_1 , T_2 , T_3 sıcaklıkları aynıdır. Belirli bir sıcaklıkta numunede ekzotermik reaksiyon meydana gelirse bulunduğu yerin sıcaklığı referans numunenin bulunduğu yere göre yükselirken, galvonometrede pozitif yönde sapma görülür ve iki nokta arasındaki sıcaklık farkı ($T_1 - T_2$) galvonametreden okunur. Eğer endotermik reaksiyon olursa deney numunesinin bulunduğu yerin sıcaklığı düşeceği için galvonometrede negatif yönde sapma görülür. Cihazın sıcaklığı termokupuldan sürekli okunur ve cihaza bağlı X - Y kayıt cihazından DTA eğrisi çizdirilir. DTA eğrilerine alternatif olarak DDTA eğrileri çizilebilir. Bu eğrilerde adım şeklindeki küçük değişimler büyütülerek doruk piklere dönüştürülür ve ekzotermik-endotermik detaylar ayrıntılı hale getirilir. Referans numune olarak Al_2O_3 (alümina) kullanılır ve DTA ölçümleri -200 ile 2000 °C aralığında yapılabilir [137].

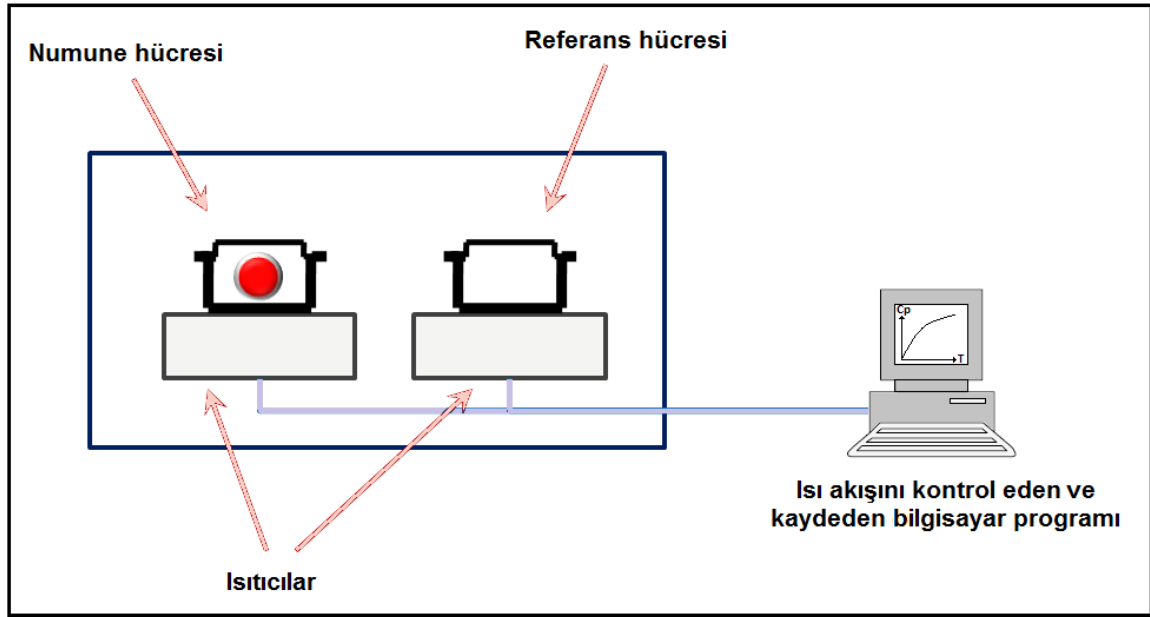
3.5.3.3.2 Termo Gravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) numunenin kütlesinde meydana gelen değişimin, sıcaklık yada zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak belirli bir ısıtma hızında ısıtılır ve numunenin kütlesinde meydana gelen değişimler incelenir. TGA analizi genellikle DTA analizi ile birlikte eşzamanlı olarak DTA cihazında yapılır. TGA ölçümünün sonunda kütlenin yada yüzde kütlenin zamana ya da sıcaklığa bağlı TGA eğrileri elde edilir. Kütle değişimi, numunenin ağırlık kaybıyla yada onu saran ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. TGA eğrilerine alternatif olarak DTG eğrileri kullanılabilir. DTG eğrileri TGA eğrilerinin birinci türevinin zaman yada sıcaklığa bağlı fonksiyonudur. Bu eğrilerde kütle değişimini gösterir. TGA eğrisinde bir adım şeklinde görülen eğri oluşumu, DTG eğrisinde bir doruk noktası şekline dönüşür.

3.5.3.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC analizi malzemelerin ısı analizinde kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. DSC ile ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri tesbit edilebilir. DSC verilerinin özgül ısı kapasitesi, faz değişim ısısı, faz değişim sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin tesbitinde kullanılması nedeniyle DSC, termodinamik özelliklerin tayin edilmesinde önemli bir cihazdır.

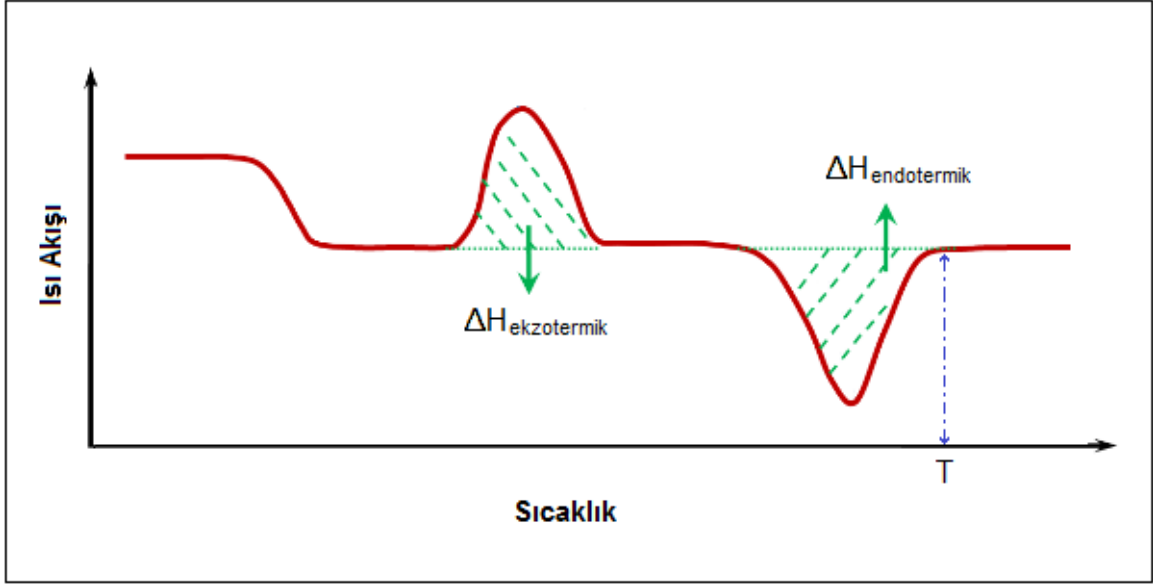
DSC cihazı, biri referans diğeri ise numunenin konduğu iki ısıtıcıdan, sistemi ısı kaybı olmadan tutan bir hücreden ve ısı akışını kontrol eden bir bilgisayardan oluşur. DSC analizinde test edilen numunenin ve referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli olan ısı miktarı, sıcaklık veya zamana bağlı fonksiyon şeklinde ölçülür. Numune ve referans test boyunca aynı sıcaklıkta tutulmaya çalışılarak ve aynı hızda ısıtılarak, numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 DSC cihazının şematik gösterimi [126]

Eğer örnek numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için numuneye verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Numunede faz değiştirme şeklinde dönüşüm olduğunda referansla aynı sıcaklıkta tutabilmek için numuneden daha az veya daha çok ısı akışı olacaktır. Daha az veya daha çok ısı akışı işlemin endotermik veya ekzotermik olmasına göre değişir [126]. DSC analizi sonucunda elde edilen, cihazın güç birimi türünden sıcaklık-ısı akışı grafiği ile malzemenin enerji birimi türünden ısı kapasitesi fonksiyonu tesbit edilebilir.

Şekil 3.11 'de DSC analiz eğrisinde ısı akışı-sıcaklık değişimi verilmiştir. Analiz eğrisinde endotermik ve ekzotermik olmak üzere iki farklı eğilim vardır. Numunedeki ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar kullanılan ölçüm cihazlarında farklı donanımlara bağlı olarak negatif veya pozitif tepe noktası olarak gösterilmektedir. DSC eğrisi ile faz değişimlerinin entalpileri hesaplanabilir. T sıcaklığında endotermik (ΔH_{en}°), ekzotermik (ΔH_{ek}°) toplam entalpi değişimi (ΔH_{top}°); $\Delta H_{top}^{\circ} = \Delta H_{en}^{\circ} + \Delta H_{ek}^{\circ}$ şeklinde açıklanabilir [126].



Şekil 3.11 DSC analizinde ısı akışı-sıcaklık grafiği ve grafikte ısı alan (endotermik) ısı veren ekzotermik) reaksiyonlar [126]

3.5.3.3.4 DTA ile DSC Cihaz Ölçümlerinin Karşılaştırılması

DSC ile DTA cihazlarında aynı ölçüm prensipleri kullanılır. Her ikisinde de ana numune ve referans örnekleri bulunur. DTA 'dan farklı olarak DSC 'de numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Örneğin, DSC analiz numunesinde ısı alan (endotermik) reaksiyon olduğunda numuneyi referans ile aynı sıcaklıkta tutabilmek için numune bölmesine daha fazla ısı akışı olacaktır. Numunede ısı veren (ekzotermik) reaksiyon olduğunda numune bölmesi daha fazla ısınacağı için, bu kez ısı akışı aynı sıcaklıkta tutabilmek için referans bölmesine olacaktır. DTA analizinde, numune ile referans birlikte ısıtıldığına numunede ısı artışına bağlı olarak endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşirken referans ile aralarında sıcaklık farkları oluşacaktır. DSC cihazında meydana gelen ısı artışında harcanan güç (mWatt) esas olmasına karşılık, DTA cihazında ise ısı artışına bağlı olarak numune ile referans arasında uygulanan gerilim (μ Volt) değişmektedir.

3.5.4 Fotoluminesans Ölçümler

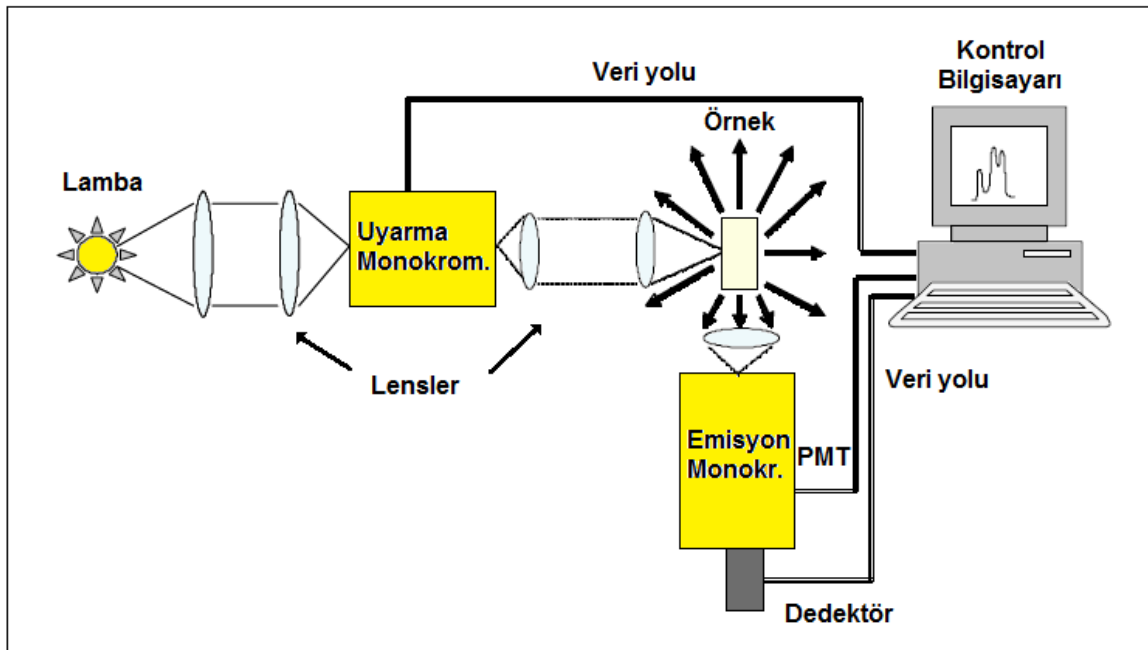
Nadir toprak oksit katkılı (Eu_2O_3 , Dy_2O_3) BaTa_2O_6 numunelerin fotoluminesans analizleri floresans spektrofotometresi ile yapılmıştır. Numuneler (öğütme, liç, ısıtma işlem tozları, pelet) agat havanda öğütülerek toz boyutu dağılımı 20 μm ve altında olacak şekilde hazırlanmıştır. Ölçümü yapılacak yaklaşık 200-250 mg ağırlığındaki toz numuneler cihazın

1 cm çaplı katı aparat tutucu bölmesine konulmuş ve tutucunun kuvars cam kapağı kapatılmak suretiyle floresans spektrofotometre analizleri yapılmıştır.

Floresans spektrofotometre ölçümleri, her iki katkı için (Eu_2O_3 ve Dy_2O_3) uyarılma dalga boyu 350 nm seçilerek analizler yapılmıştır. Ölçümler, Eu_2O_3 katkılı tozlar için emisyon tarama aralığı 570-645 nm, Dy_2O_3 katkılı tozlar için emisyon tarama aralığı 450-620 nm alınarak gerçekleştirilmiştir. Katkılı tozların uyarılma piklerinin tesbitinde aynı tarama aralığı veya 300-440 nm aralığı seçilmiştir. Analizlerde, foton çoklayıcı tüp (PMT) voltajı emisyon ve uyarma ölçümleri için 600 volt olarak seçilmiştir. Kullanılan floresans spektrofotometresinin modeli; SCİNCO CO., FluoroMate FS-2 'dir.

3.5.4.1 Floresans Spektrofotometresi

Floresans spektrofotometresinin başlıca kısımları, ışık kaynağı, monokromatörler (kaynaktan gelen ışını farklı dalga boylarına ayırıcı), çakıştırma ve odaklama lensleri, dedektör, PMT (photomultipliers tubes-foton çoklayıcı tüpler), optik ızgara, örnek odası ile tutucusu ve kontrol bilgisayarından oluşur (Şekil 3.12).



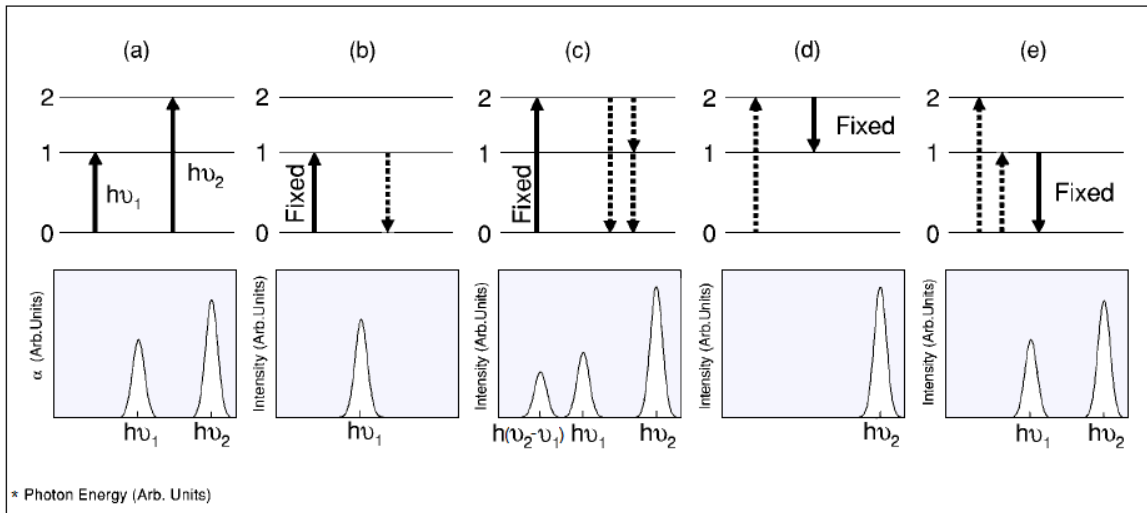
Şekil 3.12 Floresans spektrofotometresinin şematik gösterimi [116]

Numuneden gelen ışın, floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan yahut sınırlandıran filtreden veya bir uyarılma (ekzitasyon) monokromatöründen geçer ve lenslerle numuneye yönlendirilir. Numunede meydana gelen floresans tüm yönlerle

doğru olur, fakat en uygun floresans uyarılma ışınına dik açıdan gözlenir, çünkü diğer açılarda toz numuneden, çözeltiden veya hücre duvarından meydana gelen saçılmalar, şiddet ölçümünde büyük hatalara sebep olabilir. Floresans ışınmasını ölçümü, numuneden yayılan ışınların emisyon monokromatöründen geçerek analiz için dedektöre (PMT) ve oradan kontrol bilgisayarına ulaşması sonucunda ışıma veya emisyon ölçülür. PMT voltajı (volt) değiştirildiğinde emisyon ve uyarılma spektrumlarının şiddetleri değişir.

Floresans spektrofotometresinde uyarılma ve emisyon olmak üzere iki tür spektrum elde edilir. Emisyon spektrumu; uyarılma dalga boyu sabit ve değişik dalga boylarından yayılan ışık şiddeti emisyon monokromatörü ile taranır. Uyarılma spektrumu; emisyonun (yayınımın) herhangi bir dalga boyunda sabitlenmesiyle uyarılma dalga boyları belirli bir dalga boyunda taranır [116].

Şekil 3.13 'de foton enerjileri $h\nu_1$ ve $h\nu_2$, bant geçişleri $0 \rightarrow 1$ ve $0 \rightarrow 2$ olan iki absorblama mekanizması karşılaştırılmıştır. Şekilde (a) absorblama durumunu, (b) başlangıç veya 0 konumundan 1 konumuna, belirlenmiş bir seviyeden uyarılmayı ve foton enerjisi $h\nu_1$ olan durumunu, (c) 0 konumundan 2 konumuna, belirlenmiş bir seviyeden uyarılma sonucu ortaya çıkan foton enerjileri $h\nu_1$, $h\nu_2$ ve $h\nu_2-h\nu_1$ arasındaki enerji seviyesi $h(\nu_2-\nu_1)$ geçişlerini, (d) $h\nu_2$ emisyon enerjisi sonucu oluşan $0 \rightarrow 2$ uyarılma bant geçişini, (e) $h(\nu_2-\nu_1)$ emisyon enerjisi sonucu oluşan $0 \rightarrow 1$ uyarılma bant geçişini göstermektedir [116].



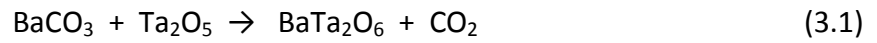
Şekil 3.13 Lüminesans (emisyon ve uyarılma) oluşum mekanizmaları [116]

DEĞERLENDİRME ve TARTIŞMA

4.1 Mekanokimyasal Sentez ile BaTa₂O₆ Üretimi ve Isıl İşlemi

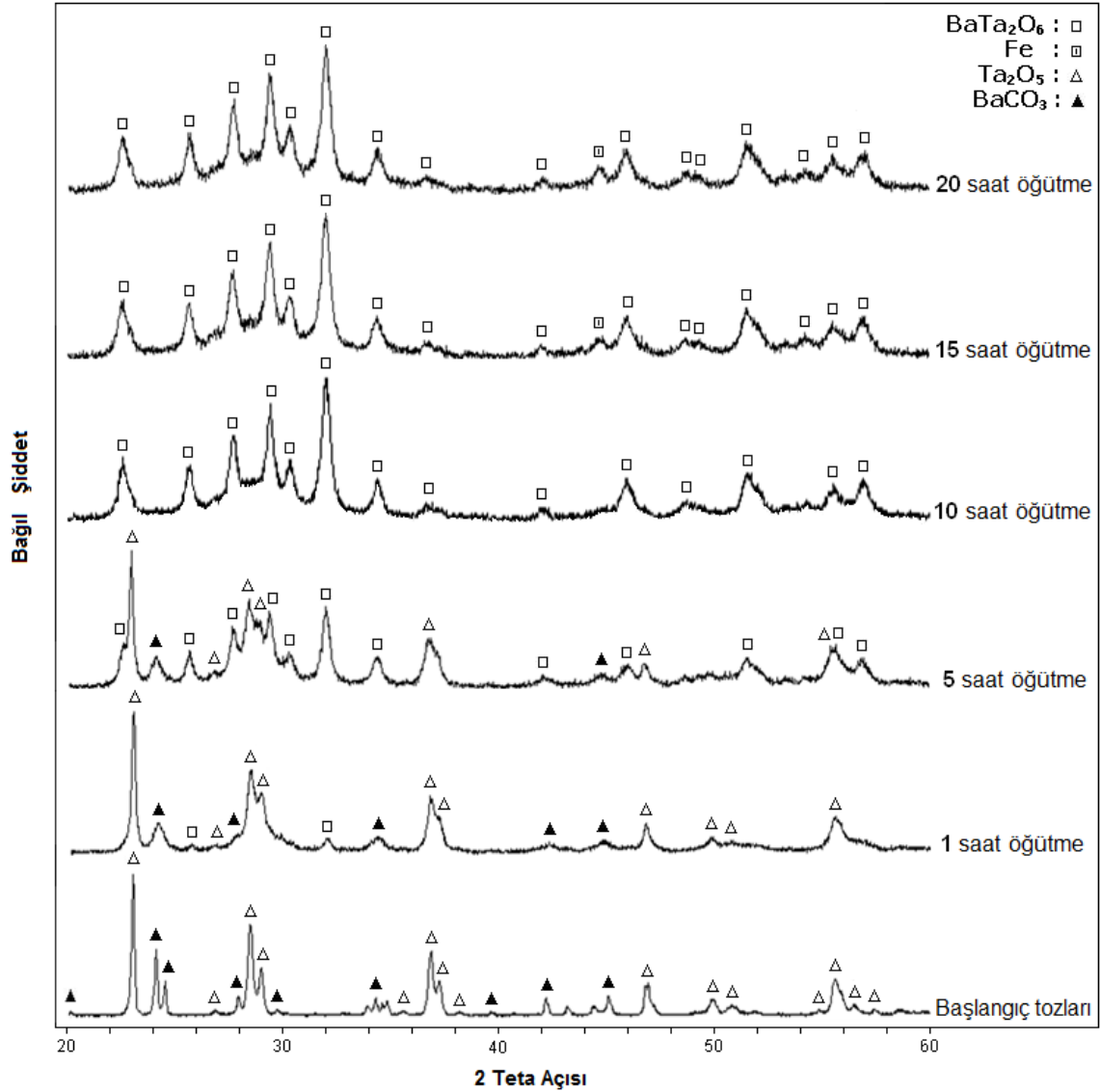
4.1.1 Yüksek Enerjili Öğütme ile BaTa₂O₆ Üretimi

Mekanokimyasal yöntemle BaTa₂O₆ üretimi, stokiometrik oranda karıştırılan BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozlarının 10 saat yüksek enerjili öğütme sonrasında (3.1) reaksiyonuna göre gerçekleşmiştir.



Başlangıç tozlarının farklı öğütme süreleri sonunda elde edilen XRD analiz sonuçları [Şekil 4.1](#) 'de verilmiştir. Bir saat yüksek enerjili öğütme sonrası BaCO₃ ve Ta₂O₅ yanında düşük miktarda BaTa₂O₆ (JCPDS Kart No.17-0793 ve bölüm 2.3.4 'te güncellenmiş verilerle birlikte) fazının oluşması, bir saat öğütme sonunda dahi baryum tantalat fazının mekanokimyasal olarak oluşmaya başladığını göstermektedir. Öğütme süresi beş saate çıktığında Ta₂O₅ ve BaCO₃ piklerinin şiddeti düşerken, BaTa₂O₆ fazına ait piklerin şiddeti ise artış göstermektedir. On saat yüksek enerjili öğütme sonrası Ta₂O₅ ve BaCO₃ başlangıç fazları BaTa₂O₆ fazına dönüşerek tamamen tükenmiştir. XRD sonuçları 10 saatlik öğütme sonrası tek fazlı BaTa₂O₆ fazının elde edildiğini göstermektedir. Bu sonuç, öğütme esnasında ortaya çıkan mekanik enerjinin Ta₂O₅ ve BaCO₃ arasındaki kimyasal reaksiyonu hızlandığını ve kimyasal olarak faz dönüşümünün sağlandığını ortaya koymaktadır. 15 saat yüksek enerjili öğütme sonrası öğütücü sistemden (kap ve bilyeler) kaynaklanan kirlenmeye bağlı olarak XRD paternlerinde metalik demir fazı (JCPDS Kart No. 06-0696) oluşmaya başlamıştır.

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen BaTa_2O_6 fazının orta sıcaklık tetragonal formu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, uzun süre öğütmelerde BaTa_2O_6 piklerinin genişlemesi ve şiddetinin azalması, yapıda hataların ve amorflaşma miktarının artmasıyla açıklanabilir [11],[7].



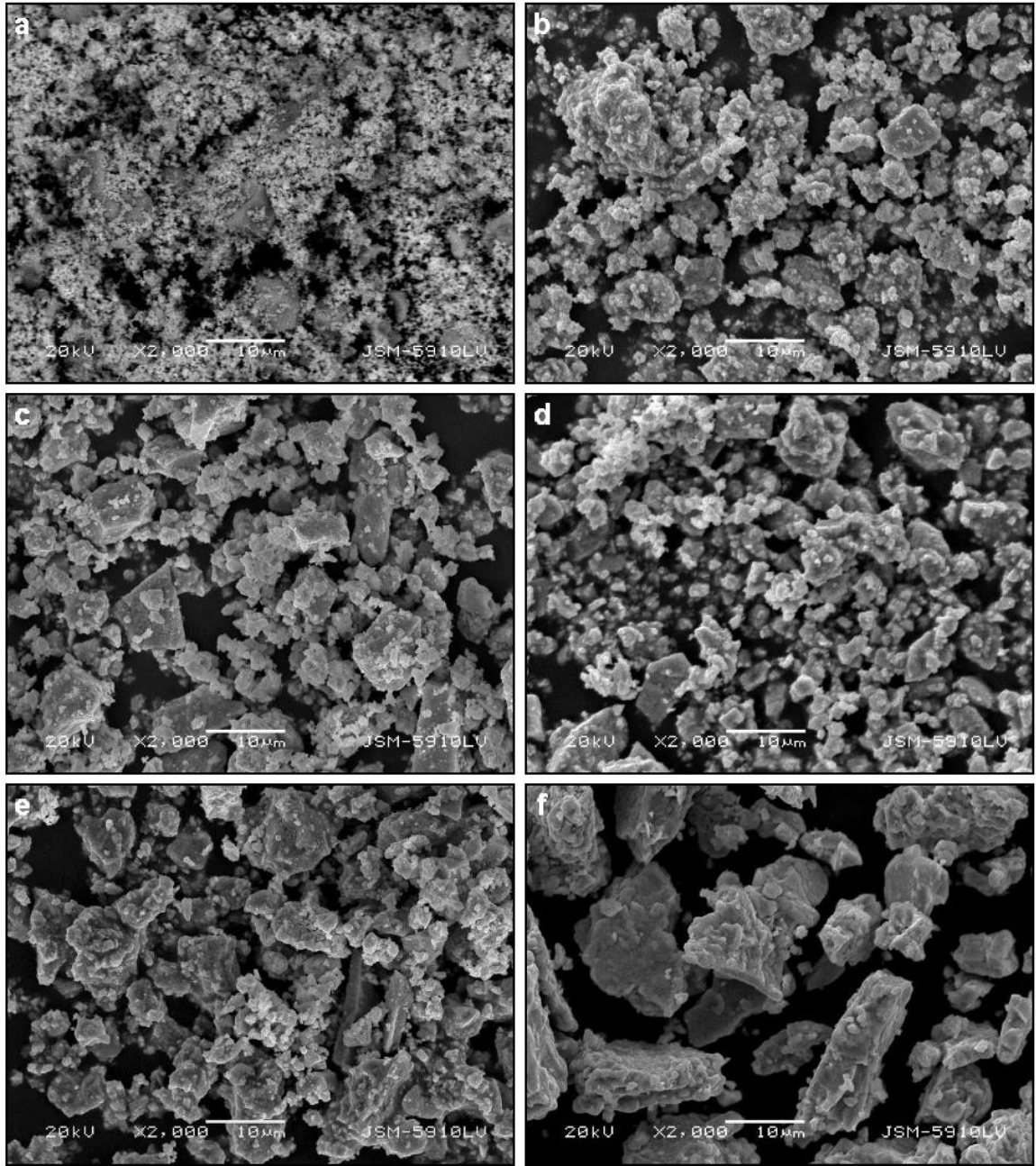
Şekil 4.1 Başlangıç tozları ve 1 ile 20 saat aralığında farklı sürelerde mekanokimyasal öğütülen başlangıç tozlarının XRD paternleri

Öğütülmüş tozların ortalama kristal boyutu Scherrer formülü [135], (3.6) ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.1 'de verilmiştir. BaTa_2O_6 tozunun beş saat öğütme sonrası kristal boyutu yaklaşık 25 nm iken, 10 saat yüksek enerjili öğütme sonrası kristal boyutunda önemli değişiklik meydana gelmeyip çok az oranda düşerek 22 nm olmuştur. 15 ve 20 saatlik öğütme sonrası ise kristal boyutları 22 ve 23 nm olarak ölçülmüştür.

Farklı sürelerde öğütülmüş numunelerin SEM mikrografları Şekil 4.2 'de verilmiştir. Öğütülen tozların genel olarak aglomere olduğu ancak 10 saate kadar öğütme süresi arttıkça aglomere boyutunun arttığı, 10 saatlik yüksek enerjili öğütme sonunda ise aglomere boyutunun azaldığı ancak öğütme süresi 15 saate çıktığında tozların tekrar kaynaşmasıyla aglomere boyutunun tekrar arttığı saptanmıştır. Aglomere boyutları 1 saat öğütme sonucunda 2-15 μm iken, 5 saat sonra 4-24 μm 'ye yükselmiştir. 10 saat öğütme sonrası 1,5-15 μm 'ye düşen aglomere boyutları 15 ve 20 saat öğütme sonrası tekrar artarak sırasıyla 2,5-17 μm ve 3,5-25 μm 'ye ulaşmıştır (Çizelge 4.1). Aglomere boyutlarında meydana gelen değişim yüksek enerjili öğütmeden veya BaTa_2O_6 fazı oluşumundan kaynaklanabilir. Çünkü 5 saatlik öğütme sonunda yapıdaki BaTa_2O_6 faz oranı düşükken 10 saatlik öğütme sonunda yapı tamamen tek fazlı baryum tantalata dönüşmüştür. 10 saatlik yüksek enerjili öğütme sonrası aglomerasyon oranının azalması, yapıda aglomere olmuş BaCO_3 ve Ta_2O_5 toz karışımının BaTa_2O_6 fazını oluşturmasıyla ve aglomerelerde meydana gelen parçalanmayla açıklanabilir. Tozların morfolojileri incelendiğinde, öğütme sonrası yuvarlak-köşeli ve yuvarlak şekle sahip olan BaCO_3 ve Ta_2O_5 toz karışımlarının öğütme sonrası kaynaşarak açısız keskin köşeli aglomereleri oluşturdukları, ancak 10 saat öğütme sonucunda oluşan BaTa_2O_6 fazının tane boyutu 50-110 nm aralığında olup (Çizelge 4.1), tozların 1,5-15 μm boyutunda yuvarlakımsı şekle sahip aglomerelerden meydana geldiği görülmektedir. Bu durum 10 saat öğütme sonrası tek fazlı BaTa_2O_6 oluşumuna neden olan faz dönüşümüyle açıklanabilir. 15 saat öğütme sonunda tozların tekrar iri keskin köşeli açısız aglomerelere dönüştükleri görülmüştür.

Çizelge 4.1 Öğütülen tozun öğütme süresine bağlı kristal, öğütme ve aglomere boyutları

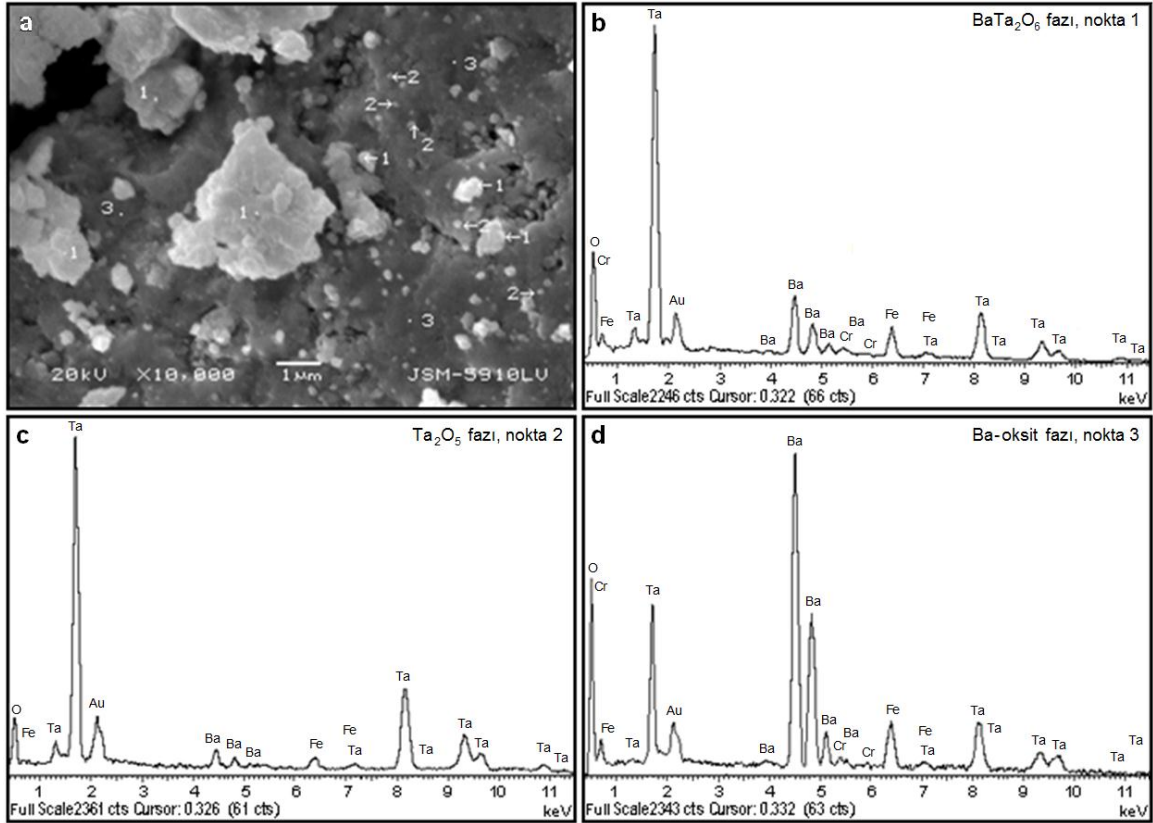
Öğütme Süresi (saat)	Kristal Boyutları (nm)			Tane Boyutları (μm)			Aglomere Boyutları (μm)
	BaCO_3	Ta_2O_5	BaTa_2O_6	BaCO_3	Ta_2O_5	BaTa_2O_6	
Başlangıç	46	31	-	0,3-4,0	0,15-0,4	-	-
1	-	-	24	0,3-2,5	0,15-0,3	0,05-0,10	2-15
5	-	-	25	-	-	0,06-0,12	4-24
10	-	-	22	-	-	0,05-0,11	1,5-15
15	-	-	22	-	-	0,06-0,12	2,5-17
20	-	-	23	-	-	0,07-0,13	3,5-25



Şekil 4.2 Başlangıç tozlarının öğütme sonrası, x2.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) öğütme öncesi BaCO_3 ve Ta_2O_5 başlangıç tozları, (b) 1 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat, (e) 15 saat ve (f) 20 saat öğütme sonrası

Öğütülmüş tozlara uygulanan SEM-EDS analizi öğütme süresine bağlı olarak BaTa_2O_6 fazı oluşumunu göstermektedir. Şekil 4.3a 'da 5 saat öğütme sonrası elde edilen tozun farklı bölgelerinden alınan EDS analizlerini gösteren SEM fotoğrafı verilmiştir. Yapıda 3 farklı faza rastlanmıştır; BaTa_2O_6 fazı (nokta 1), Ta_2O_5 içerikli Ta-zengin faz (nokta 2) ve Ba-zengin faz (nokta 3). Yüksek enerjili öğütme nedeniyle BaCO_3 ve Ta_2O_5 fazları karışarak Ta ve Ba içerikli fazlara ve en nihayetinde BaTa_2O_6 fazına dönüşmektedir (Şekil 4.3b,c,d).

Her üç fazda da öğütücü ortam kirlenmesinden kaynaklanan demir empüritesi yer almaktadır. Ancak, BaTa_2O_6 ve Ba-zengin fazların Fe içeriğinin gevrek Ta-zengin fazdan daha yüksek oranda demir içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.3 Beş saat mekanokimyasal öğütülen tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) BaTa_2O_6 fazı (nokta 1), (c) Ta-zengin veya tantal oksit fazı (nokta 2), (d) Ba-zengin faz (nokta 3)

4.1.2 Mekanokimyasal BaTa_2O_6 Tozunun Isıl İşlemi

Mekanokimyasal öğütülmüş tozda ısıtılmanın, faz gelişimi ve kristallenmeye etkisini belirlemek amacıyla 1, 5 ve 10 saat öğütülen tozlar 500 ile 1200 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulmuştur.

4.1.2.1 Farklı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Gören, Aynı Sürelerde Öğütülen Tozların XRD ve SEM Analizleri

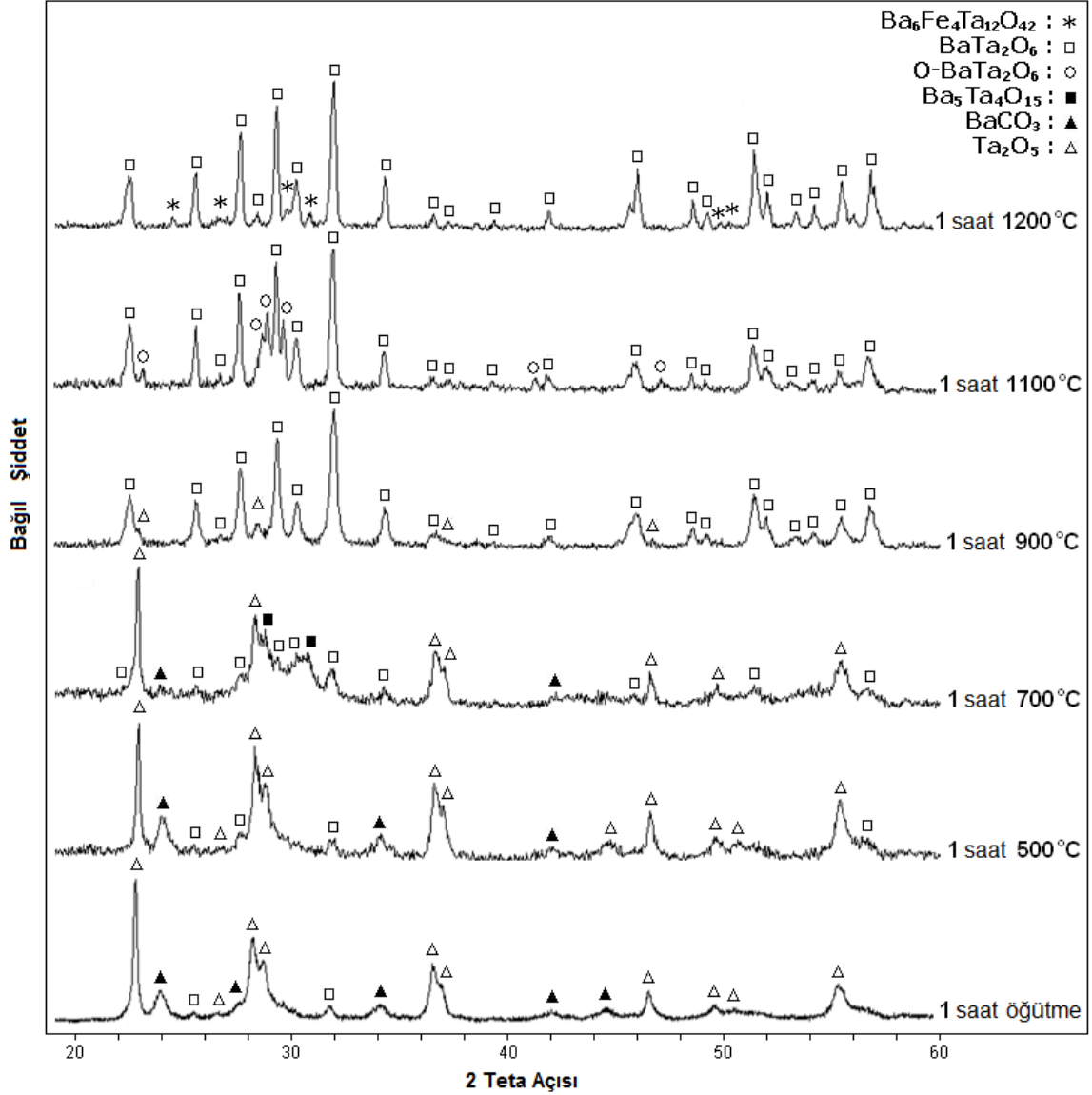
1 saat öğütülen ve farklı sıcaklıklarda ısıtılma tabi tutulan numunelerin XRD sonuçları Şekil 4.4 'de verilmiştir. 1 saat öğütülmüş tozun XRD paterninde 500 °C 'de 5 saat ısıtılma sonrası belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Buna karşılık 700 °C sıcaklıkta BaCO_3

pikleri azalırken BaTa_2O_6 fazına ait piklerin şiddeti artmakta ve bununla birlikte $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS Kart No. 18-193) ara fazı oluşmaktadır. Düşük ısı işlem sıcaklıklarında (gerek $500\text{ }^\circ\text{C}$ ve gerekse $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de) BaTa_2O_6 fazının miktarı düşükken ana fazlar Ta_2O_5 ve BaCO_3 'dır. Isıl işlem sıcaklığı $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildiğinde Ta_2O_5 - BaCO_3 reaksiyonu sonucu yapıdaki oksitlerin neredeyse tamamı BaTa_2O_6 fazına dönüşmekte $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ara fazı ise kaybolmaktadır. $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BaTa_2O_6 fazı yanında düşük miktarda reaksiyona girmemiş Ta_2O_5 fazına rastlanmıştır. Isıl işlem sıcaklığı $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildiğinde tamamen tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmektedir. 1 saat yüksek enerjili öğütme sonrası $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat ısıleme tabi tutulan tozların tetragonal yapıya sahip olduğu saptanmıştır. Ancak, ısı işlem sıcaklığı $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildiğinde yapıdaki fazların büyük bir kısmı tetragonal olmasına rağmen, tetragonal fazların bir kısmı baryum tantalatın düşük sıcaklık formu olan ortorombik forma dönüşmektedir. $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ısı işlem sıcaklığında ise oluşan ortorombik BaTa_2O_6 fazları kaybolmakta ve tetragonal BaTa_2O_6 oluşmaktadır. Ancak, bu sıcaklıkta öğütme ortamından gelen demir empüritesine bağlı olarak az miktarda da olsa Fe içerikli $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazı (JCPDS Kart No. 51-1871) oluşmaktadır.

1 saat öğütülen tozda, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de düşük sıcaklık ortorombik formu oluşmadan direkt olarak tetragonal form oluşmasının nedeni; yüksek enerjili öğütme esnasında oluşan yüksek ısı ve mekanik stresler nedeniyle ortorombik formun oluşum reaksiyonunun ve tetragonal yapıya geçiş sürecinin hızlanması, bu nedenle ortorombik faz (JCPDS Kart No. 20-0146) görülmeksizin tetragonal yapının ortaya çıkması mümkün olabilir.

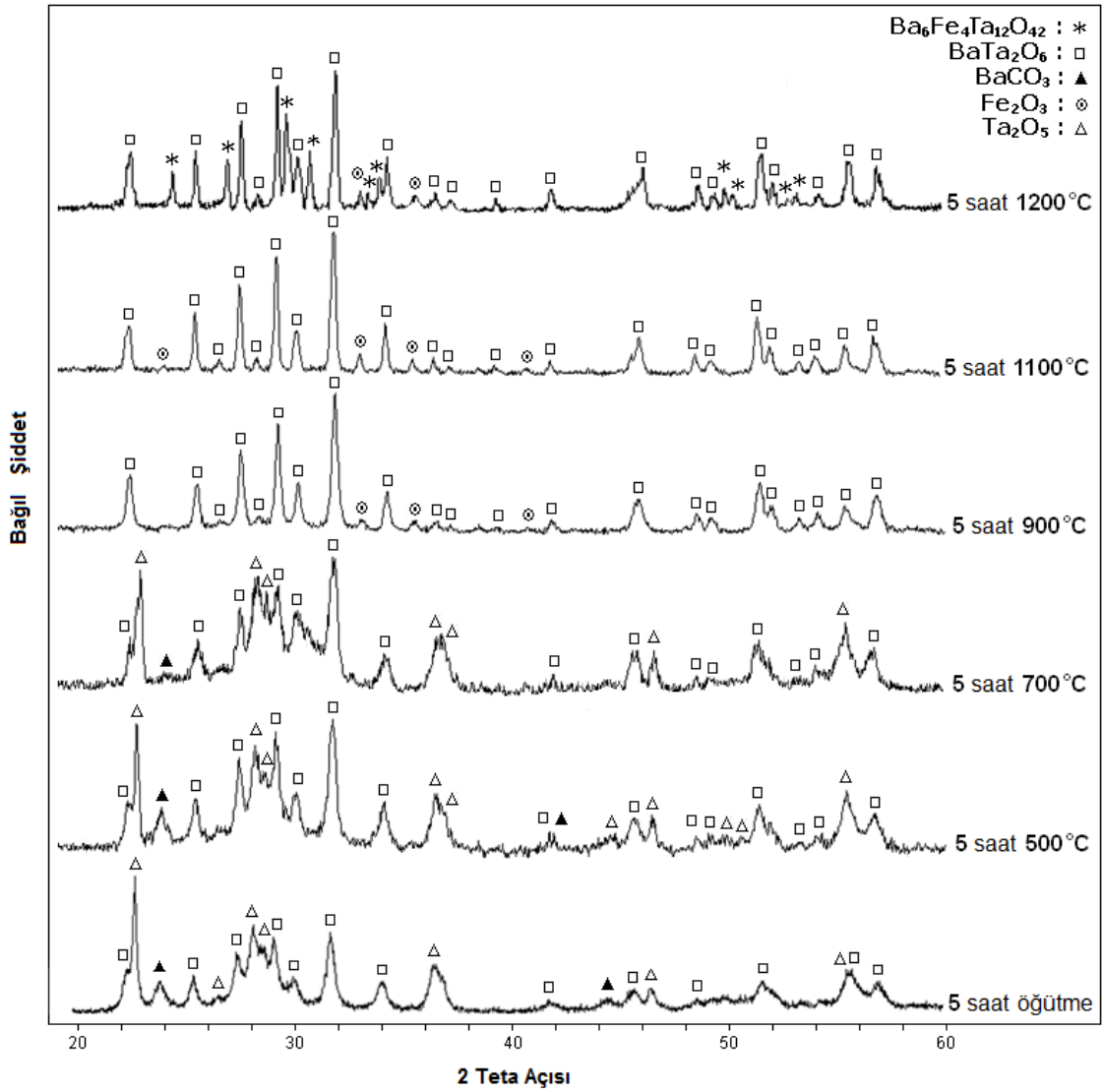
5 saat öğütülen ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen tozların XRD sonuçları ise [Şekil 4.5](#) 'de verilmiştir. Beş saat öğütülen Ta_2O_5 ve BaCO_3 toz karışımının 500 ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ısı işlemi BaTa_2O_6 miktarında artışa neden olmasına karşılık, yapıda hala reaksiyona girmeyen yüksek oranda Ta_2O_5 bulunmaktadır. Ancak, 500 ve $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısı işlem gören 5 saat öğütülmüş toz 1 saat öğütülmüş toz ile karşılaştırıldığında, 5 saatlik tozda BaTa_2O_6 fazının oranı çok daha yüksektir. 5 saat öğütülen tozun $700\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki ısı işlemi büyük oranda BaTa_2O_6 fazı vermesine rağmen, bu sıcaklıkta reaksiyona girmeyen yüksek oranda Ta_2O_5 fazı ortaya çıkmakta, ancak bu faz $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de tamamen BaTa_2O_6 fazına dönüşerek kaybolmaktadır. Bununla birlikte, bu sıcaklıkta yapıda öğütme kaynaklı Fe-oksit fazı oluşmaktadır. Sıcaklık $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıkarıldığında BaTa_2O_6 fazı ile birlikte Fe-oksit

fazıda artış göstermekte, buna karşılık 1200 °C 'de BaTa_2O_6 fazı yanında $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazı oluşmaktadır. 1100 °C 'de Ba-Fe-Ta fazının oluşumu nedeniyle yapıda demir oksit fazına ait piklerin şiddeti düşmektedir.



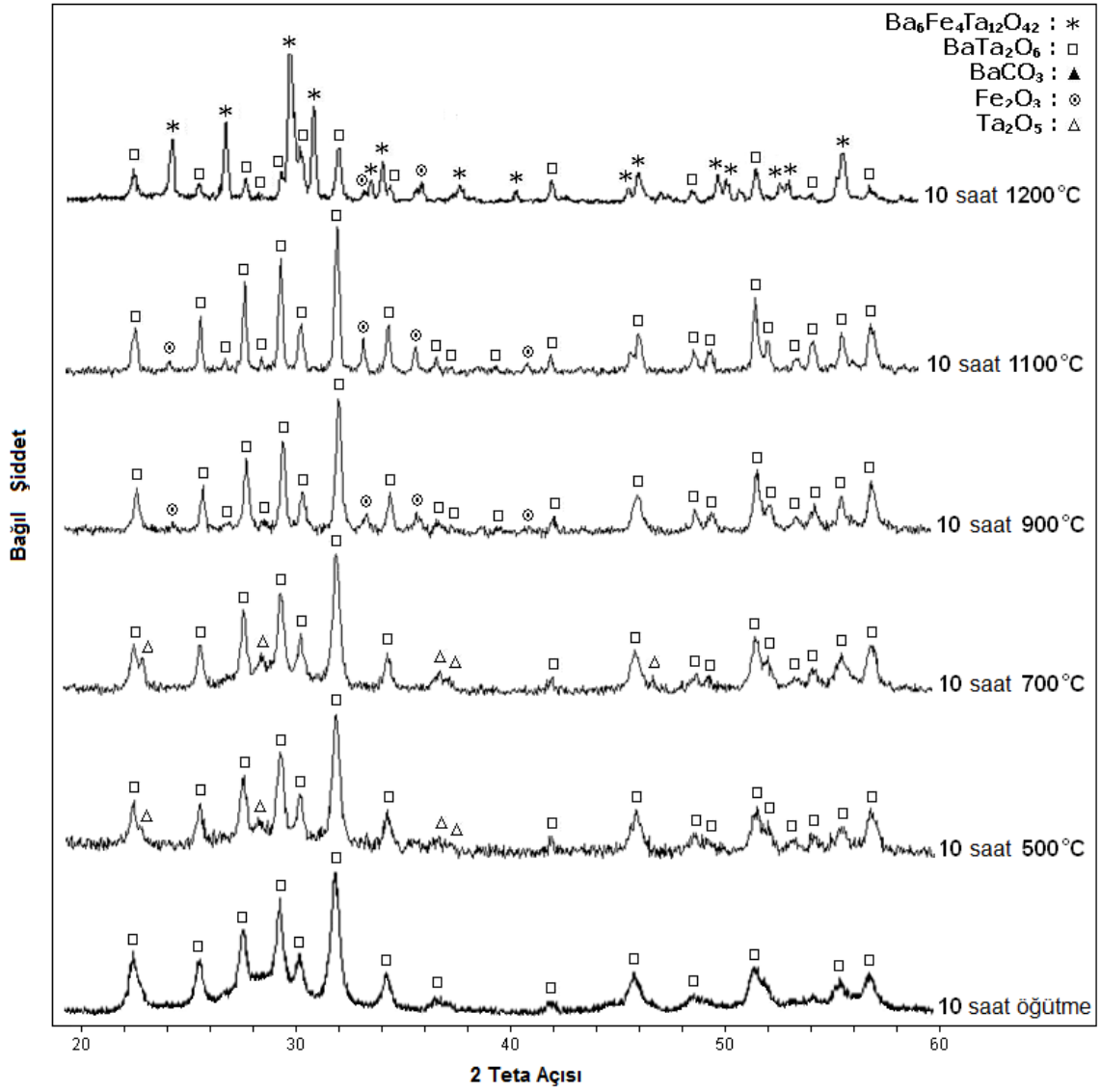
Şekil 4.4 Bir saat öğütme sonrası 500-1200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 5 saat ısı işleme tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri

1 saat öğütülen tozda 1100 °C 'de ortorombik yapı oluşmasına karşılık, 5 saat öğütülen tozda ısı işlem sonucu aynı kristal formun oluşmadığı görülmektedir. Daha uzun süreli öğütme nedeniyle 5 saat öğütülen toz, 1 saat öğütülen toza oranla daha yüksek amorf yapıya ve mekanik streslere sahip olabilir. Bu nedenle, daha uzun süreli öğütmeye tabi tutulmuş olan 5 saat öğütülmüş tozda oluşan yüksek ısının ortorombik formun geçişini hızlandırmakta ve tetragonal yapının ısı işlemde stabil hale geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.5 Beş saat öğütme sonrası 500-1200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri

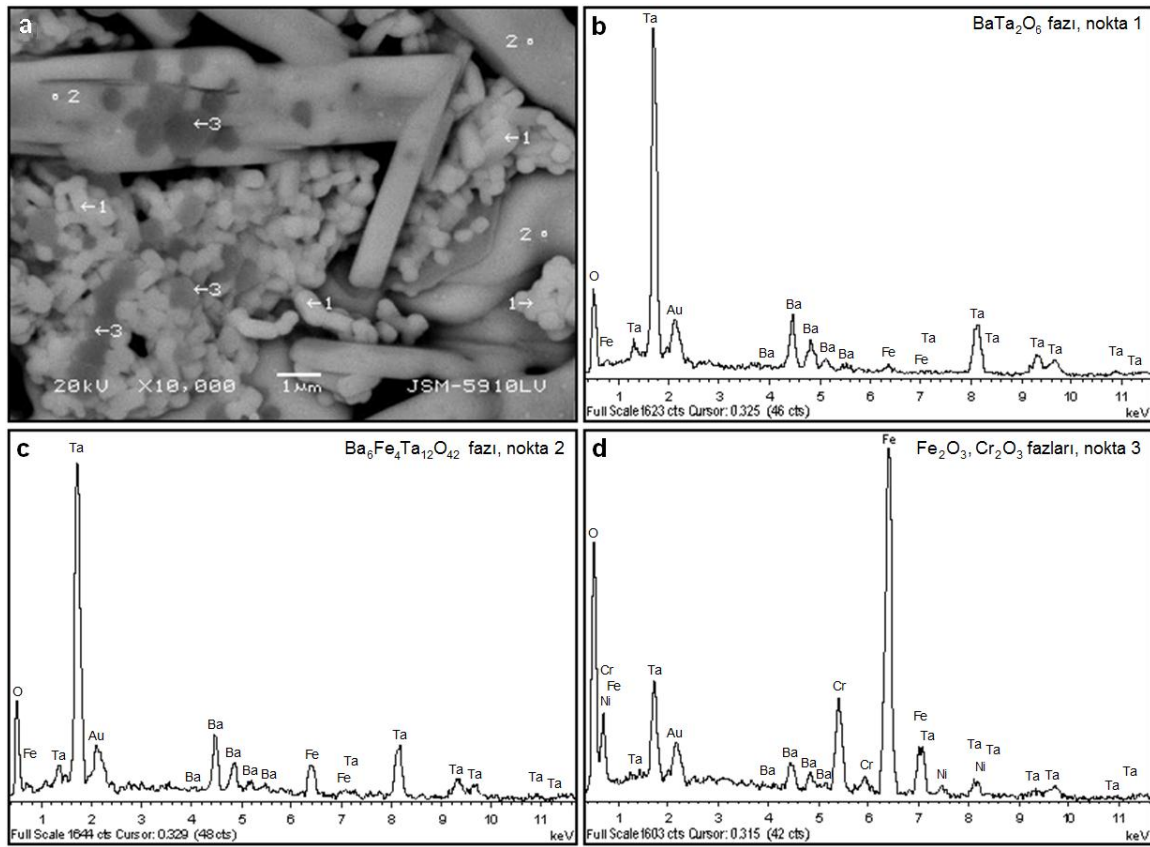
10 saat mekanokimyasal öğütmeye tabi tutulan ve tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilen tozun farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi sonrası XRD analiz sonuçları Şekil 4.6 'da verilmiştir. Mekanokimyasal tozun 500 ve 700 °C 'deki ısıtılma işleminde amorf fazdan kristallenmiş BaTa_2O_6 fazı ve bunun yanında düşük miktarda Ta_2O_5 fazı gözlemlenmiştir. 900 °C 'de Ta_2O_5 fazı tükenmekte ancak bu sıcaklıkta Fe_2O_3 fazı oluşmaktadır. Bu fazın, yüksek enerjili öğütme esnasında Fe kirliliği nedeniyle, amorf fazın kristalleşmesinden meydana geldiği düşünülmektedir. Demir oksit fazının miktarı 1100 °C 'de artmakta, 1200 °C 'de ise $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazının oluşumu nedeniyle azalmaktadır. 1200 °C 'de elde edilen XRD paternleri 10 saatlik mekanokimyasal öğütme sonucu elde edilen BaTa_2O_6 fazının, büyük oranda azalması Fe kirliliğine bağlı olarak bu sıcaklıkta stabil olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.6 On saat öğütme sonrası 500-1200 °C aralığında farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan mekanokimyasal tozların XRD paternleri

1200 °C 'de ısıtılma tabi tutulan 1, 5 ve 10 saatlik mekanokimyasal tozlar SEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.7a 'da verilen 5 saatlik tozun SEM (BE) fotoğrafında üç farklı faza rastlanmıştır. Bu fazlara EDS analizleri uygulanarak; küçük tane boyutuna sahip BaTa₂O₆ fazı (nokta 1), uzun tane yapısına sahip Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazı (nokta 2) ve Fe-Cr oksit fazı (nokta 3) saptanmıştır. SEM 'de gözlenen BaTa₂O₆ ve Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazlarına uygulanan EDS analizi bu fazların teorik kompozisyonuyla uyumludur. Ancak, her iki fazda da kirlenme nedeniyle belirli oranlarda Fe empüritelerine rastlanmıştır. Fe-zengin fazın EDS analizinde ise Fe yanında yine kullanılan kap ve bilyelerden geldiği düşünülen Cr ve Ni elementleride mevcuttur (Şekil 4.7b,c,d).

Uzun tane yapısına sahip $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazının sıvı faz oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Uzun tanelerin koyu küçük taneli Fe-zengin fazla sarılması demir kirlenmesi sonucu sıvı faz oluşumunu doğrulamaktadır. Uzun taneli yapı içerisinde bulunan koyu renkli ve küçük taneli Fe-zengin fazın, sıvı faz oluşumunun neden olduğu hızlı tane büyümesi nedeniyle tane içerisinde hapsoldüğü düşünülmektedir. Geri saçılımlı elektron fotoğrafında oluşan fazların koyulukları, fazların ortalama atom numaralarıyla doğru orantılıdır. En düşük ortalama atom numarasına sahip Fe 'ce zengin faz en koyu, ortalama atom numarası en yüksek faz olan BaTa_2O_6 ise en açık renge sahiptir.

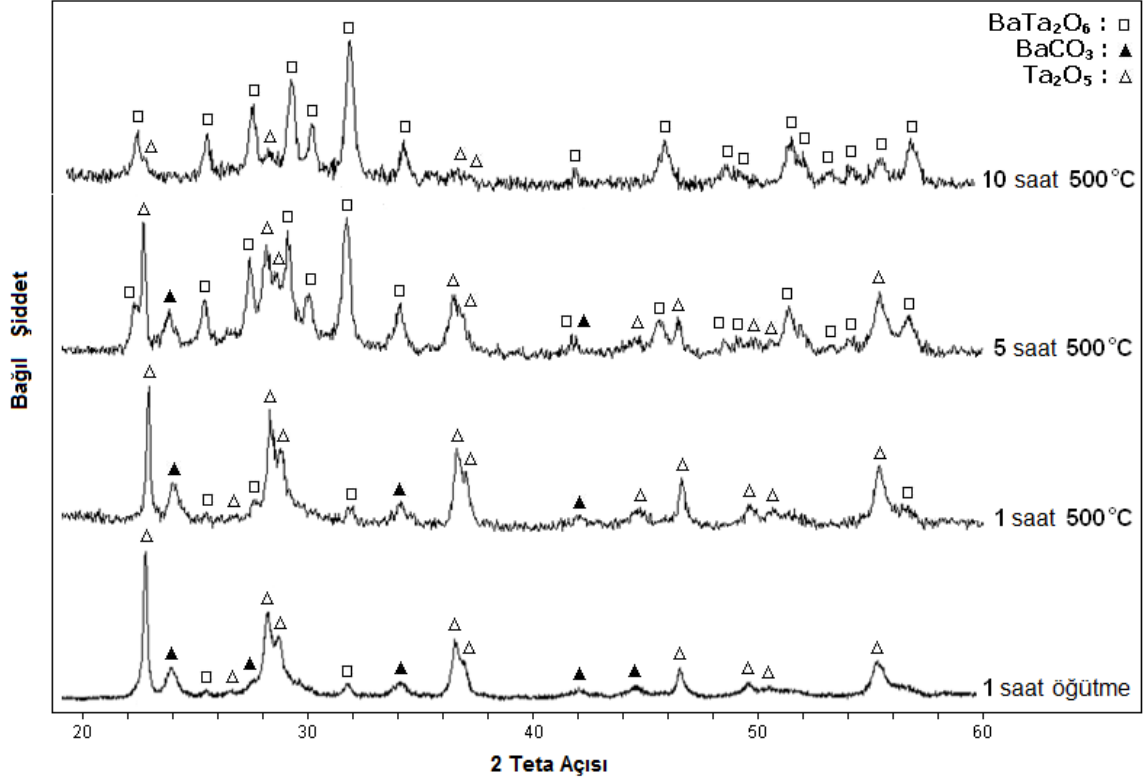


Şekil 4.7 Beş saat öğütülen ve 1200 °C 'de 5 saat ısıtılma yapılan tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) BaTa_2O_6 taneleri (nokta 1), (c) Fe içeren baryum tantalat fazı ($\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$), (nokta 2), (d) Fe-zengin fazlar (nokta 3)

4.1.2.2 Aynı Sıcaklıklarda Isıl İşlem Gören, Farklı Sürelerde Öğütülen Tozların XRD Analizleri

Farklı sürelerde öğütülmüş mekanokimyasal tozların, 500 °C 'de ısıtılma sonrası XRD sonuçları Şekil 4.8 'de verilmiştir. XRD sonuçları, 500 °C 'de yapılan ısıtılma işlemde faz

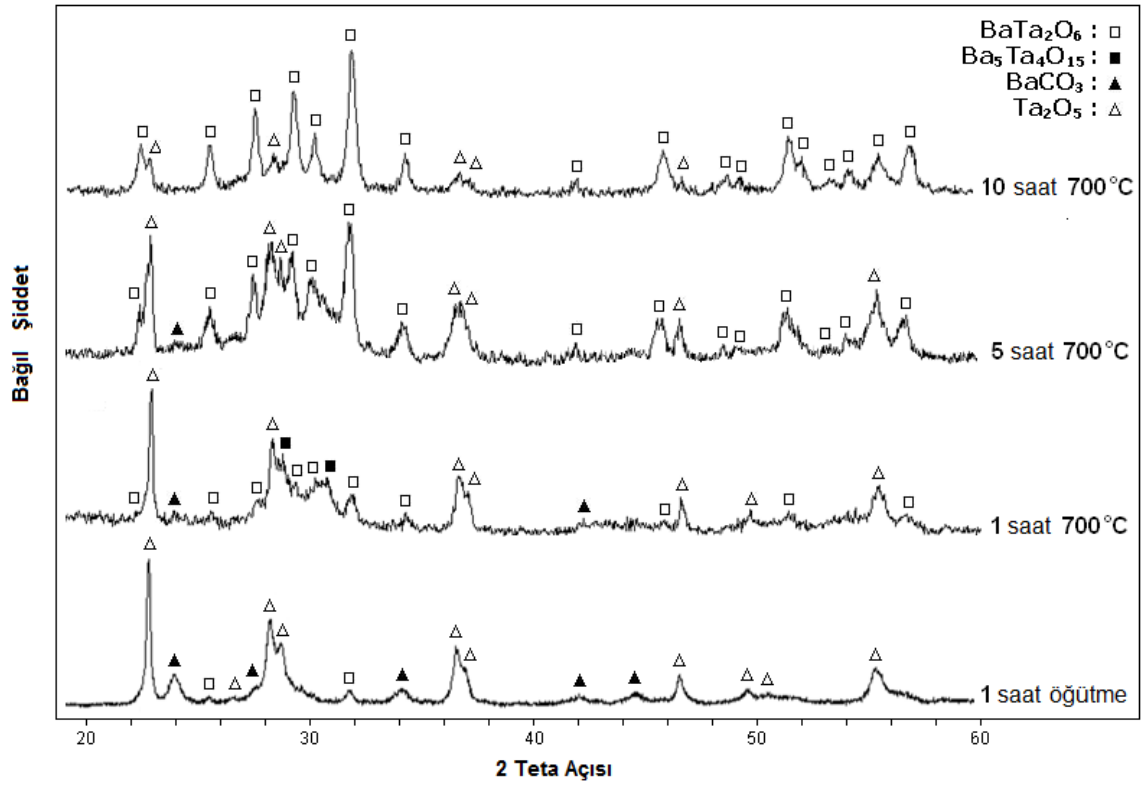
oluşumuna sıcaklıktan ziyade öğütme süresi etkisinin daha etkili olduğunu göstermiştir. Çünkü, 1 saat öğütülen tozun 500 °C 'de ısıtılma sonrası yapısında oldukça düşük miktarda BaTa_2O_6 oluşurken, 5 saat öğütme ve 500 °C ısıtılma sonrası yapıda büyük oranda BaTa_2O_6 fazı oluştuğu görülmektedir. 10 saat öğütme ve 500 °C 'de ısıtılma sonrası ise neredeyse tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmiştir.



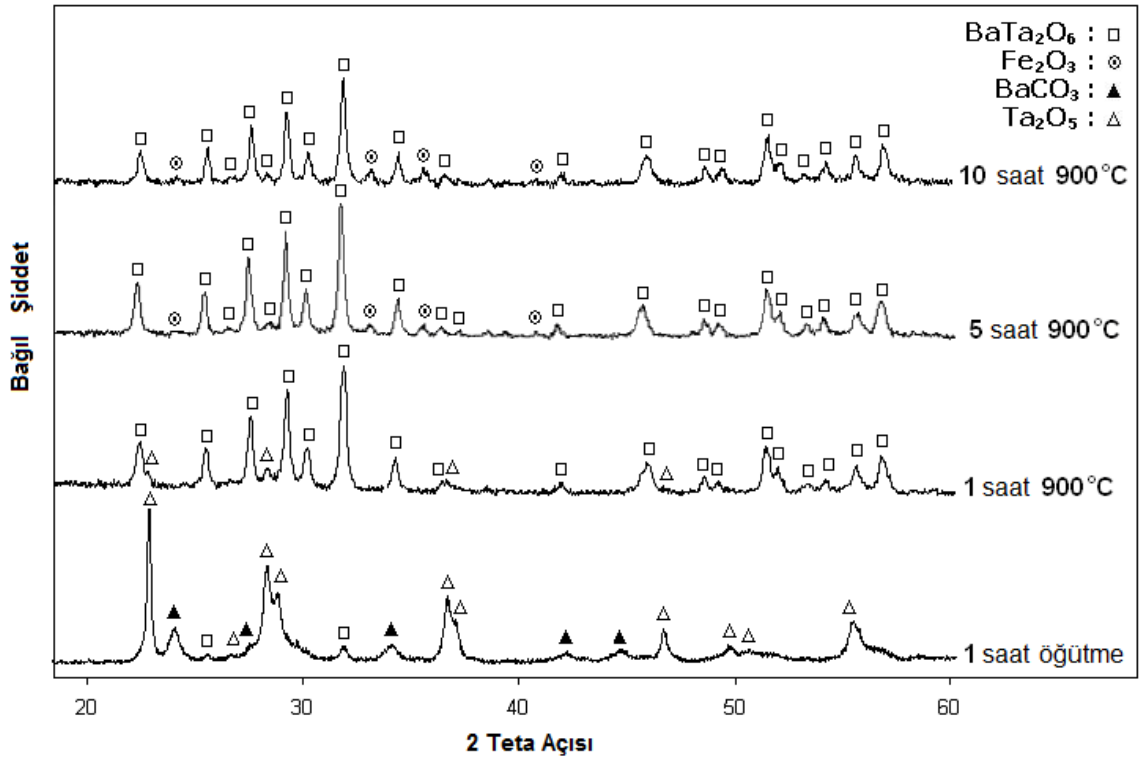
Şekil 4.8 Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 500 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri

Farklı sürelerde öğütülen tozların 700 °C 'de ısıtılma sonucu öğütme süresinin faz oluşumuna belirgin etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Ancak, 500 °C 'de yapılan ısıtılma işlemi ile karşılaştırıldığında 700 °C 'de oluşan kristalin faz sayısı ve miktarı daha yüksektir (Şekil 4.9). 1 saat öğütme toza 500 ve 700 °C 'de ısıtılma uygulanması sonucunda, XRD paterninde önemli bir değişiklik gözlenmemesine rağmen, 1 saat öğütülmüş tozun 900 °C 'de ısıtılma sonucunda XRD paterni önemli oranda değişmiş neredeyse tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmiştir (Şekil 4.10).

Bu sonuç 1 saat öğütülmüş toza 500 ve 700 °C 'de yapılan ısıtılma işleminin etkisi olmamasına karşılık, 900 °C 'de yapılan ısıtılma işleminin faz yapısını etkilediğini göstermektedir.

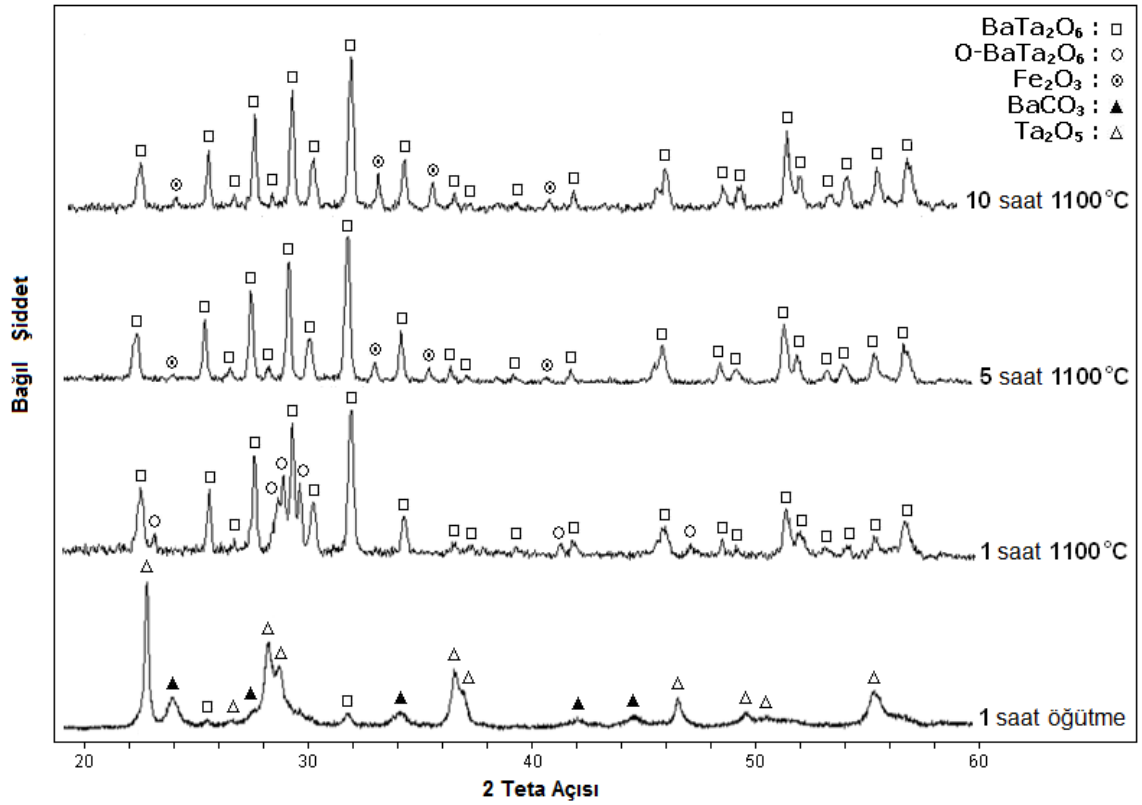


Şekil 4.9 Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 700 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri



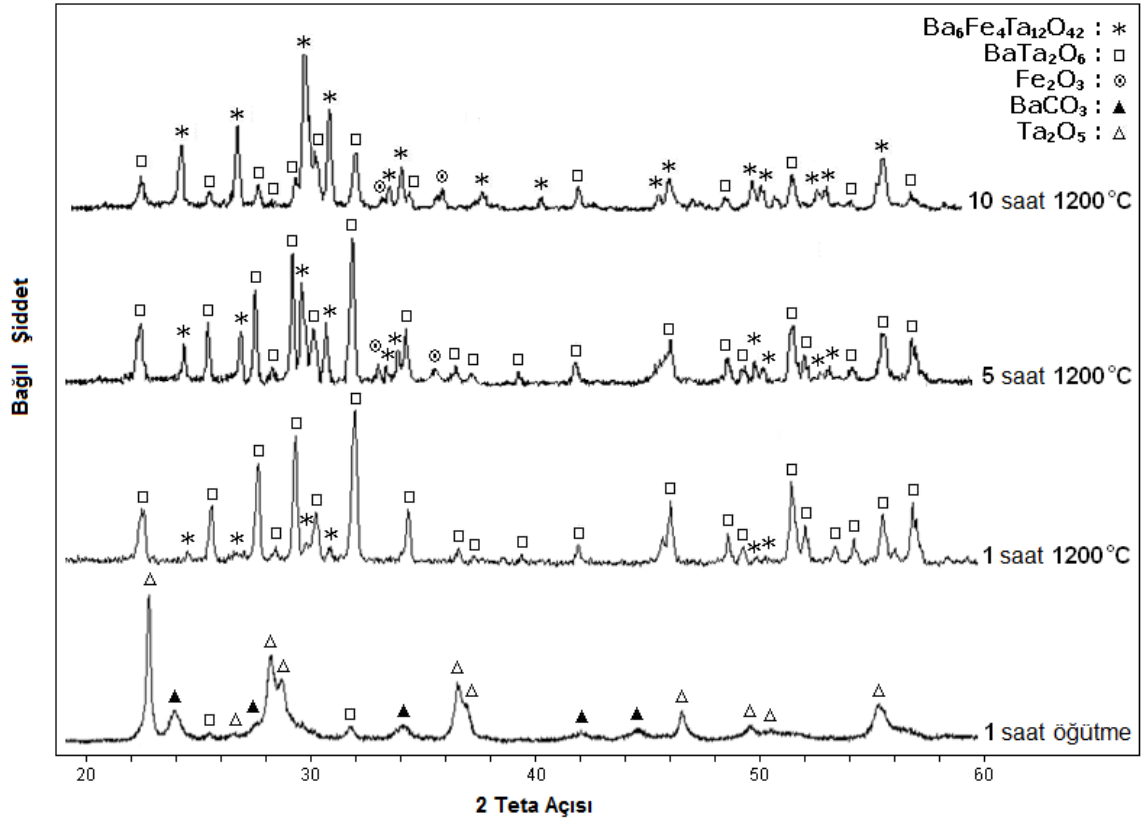
Şekil 4.10 Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 900 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri

Öğütme süresinin artışıyla (5 ve 10 saat) XRD paternlerinde meydana gelen tek değişiklik BaTa_2O_6 fazı yanında Fe_2O_3 fazının gözlemlenmesidir. Bu sonuç, 5 ve 10 saat öğütülen numunelere uygulanan ısı işlemi 700 °C 'deki faz oluşumunu önemli oranda etkisi olmamakta, buna karşılık 900 °C 'deki faz oluşumunu önemli bir şekilde etkilediğini ortaya koymaktadır. 1100 °C ve 1200 °C 'lik ısı işlem sıcaklıklarında 900 °C 'ye göre meydana gelen farklılıklar; 1100 °C 'de tetragonal BaTa_2O_6 yanında ortorombik BaTa_2O_6 fazının oluşması 1200 °C 'de ise Fe_2O_3 fazı yanında $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ demir içerikli fazın oluşmasıdır (Şekil 4.11),(Şekil 4.12).



Şekil 4.11 Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 1100 °C sıcaklıkta 5 saat ısı işleme tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri

XRD sonuçları göstermektedir ki, aynı ısı işlem sıcaklığında daha uzun öğütme süreleri BaTa_2O_6 fazının miktarında artışına neden olmakta, bu nedenle tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı 10 saat öğütülmüş tozda daha düşük sıcaklıkta elde edilmektedir. 1 saat yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulan tozda tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı 1200 °C 'de elde edilirken, 5 saat öğütülen tozda tek fazlı yapı 900 °C 'de elde edilmektedir. Sonuçlar, daha uzun süreli yüksek enerjili öğütmenin ve yüksek ısı işlem sıcaklıklarının BaCO_3 - Ta_2O_5 reaksiyonunu ve dolayısıyla BaTa_2O_6 oluşumunu hızlandırmaktadır.



Şekil 4.12 Mekanokimyasal yöntemle 1 saat öğütülen ve 1200 °C sıcaklıkta 5 saat ısıtılma tabi tutulan 1, 5, 10 saat öğütülmüş tozların XRD paternleri

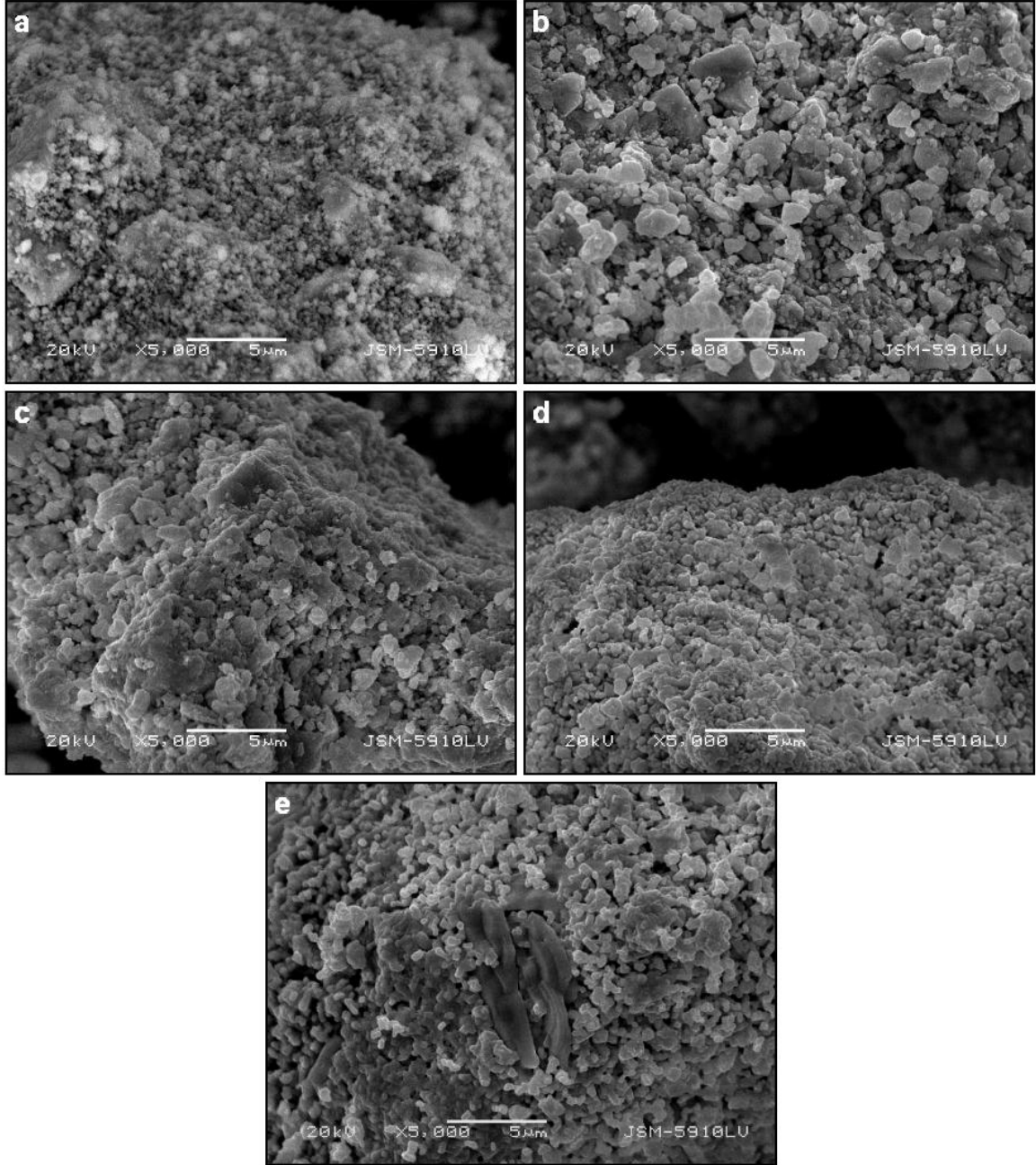
Buna karşılık yüksek enerjili öğütmeden kaynaklanan ve öğütme süresine bağlı olarak artış gösteren empürite Fe içeriğinin ısıtılma işlemi sırasında sıvı faz oluşumunu hızlandırarak tek fazlı yapının oluşumunda sıcaklığının düşmesine etkisinin olduğu düşünülmektedir.

4.1.2.3 Isıl İşlem Sıcaklığının Tane Büyümesine Etkisinin İncelenmesi

Farklı sıcaklıklarında ısıtılma işlemi tabi tutulan 1, 5 ve 10 saat süreyle öğütülmüş mekanokimyasal toz numuneleri, tane gelişimi ve tane morfolojilerinin ortaya çıkarılması amacıyla SEM 'de incelenmiştir.

Yüksek enerjili 1 saat öğütme sonrası, yuvarlakımsı BaCO_3 ve mikronaltı Ta_2O_5 tozların boyutları sırasıyla 0,3-2,5 μm ile 0,15-0,3 μm aralığında değişmektedir. 500 ve 900 °C aralığındaki ısıtılma işlemi sıcaklıklarının öğütme tozunun tane boyutunda, önemli bir artışa neden olmadığı, tozların bu aralığa yakın boyutta olduğu görülmektedir (Şekil 4.13a,b,c). 1100 °C 'de BaTa_2O_5 fazının oluşması sonucunda toz boyutu küçülerek toz boyutları 200-750 μm aralığında gerçekleşmektedir (Şekil 4.13d). 1200 °C 'de ise ısıtılma işlemi etkisiyle BaTa_2O_5 fazının boyutu sınırlı artışla göstererek 500-900 nm aralığında oluşmaktadır.

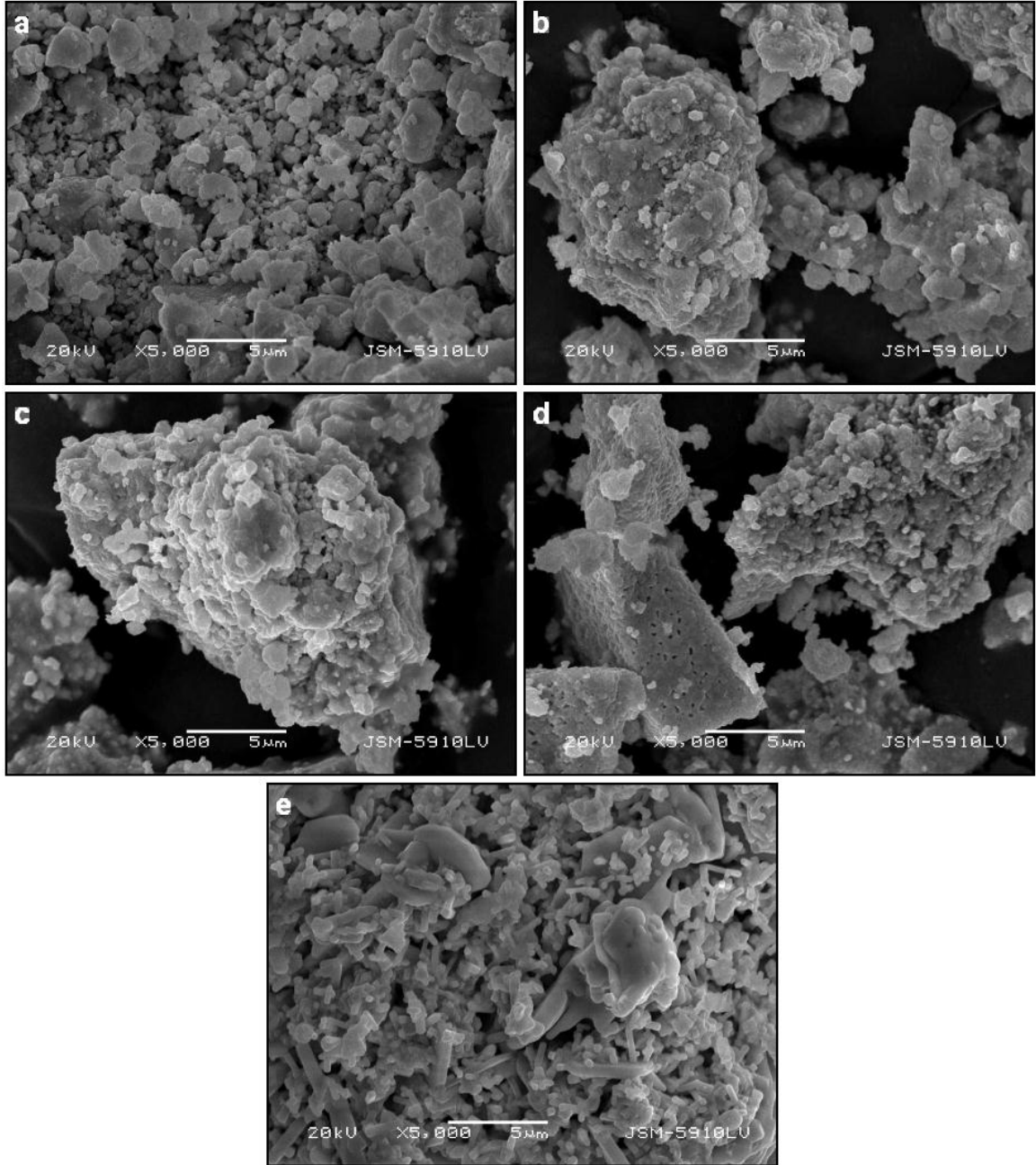
1200 °C sıcaklıkta empürite demire bağlı olarak az miktarda oluşan $Ba_6Fe_4Ta_{12}O_{42}$ fazının tane boyutunda ise kalınlıklar 0,3-3,0, uzunluklar 1,5-8,0 şeklindedir (Şekil 4.13e).



Şekil 4.13 Bir saat mekanokimyasal öğütmeye ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan mekanokimyasal tozların x5.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C

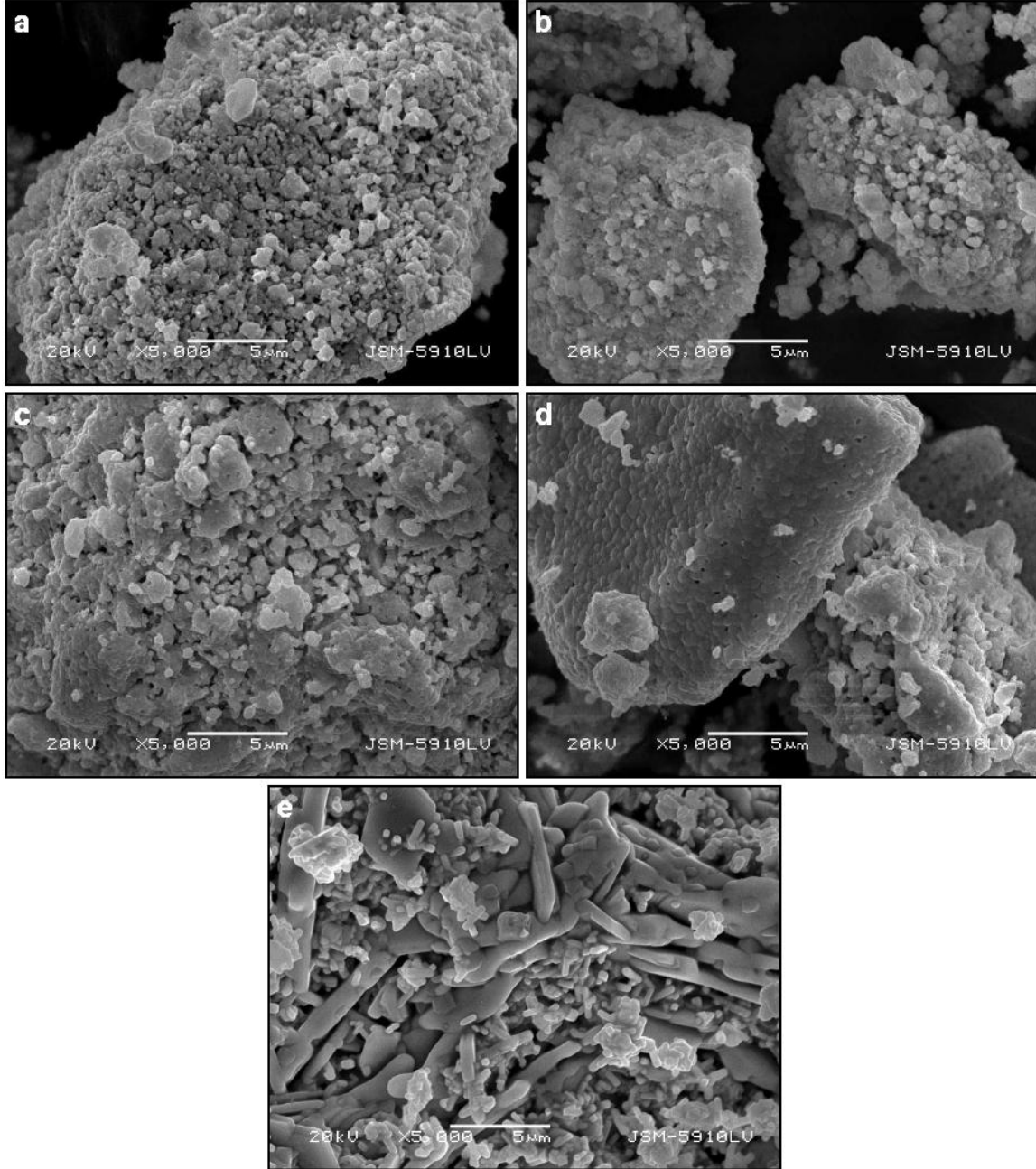
Yüksek enerjili 5 saat öğütme sonrası, yuvarlak şekilli ve mikronaltı tozların boyutları 60 ile 125 nm aralığında değişmektedir. 500-900 °C aralığındaki ısıtılma sıcaklıklarında ise boyutlar 120-300 μm aralığında olup, 500-900 °C aralığındaki ısıtılma sıcaklıklarının 5 saat öğütme tozunun tane boyutunda önemli bir artışa neden olmadığı görülmektedir.

(Şekil 4.14a,b,c). Tane boyutları 900 °C üzerindeki sıcaklıklarda önemli oranda değişim göstererek 1100 °C ısıtım sıcaklığında 230-850 nm aralığında yuvarlakımsı şekilli olurken (Şekil 4.14d), 1200 °C 'de ise farklı iki fazdan BaTa_2O_6 taneleri yuvarlak şekilli ve tane boyutları 1100 °C 'ye göre sınırlı artışla submikron boyutta kalarak 550-950 nm aralığında belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta empürite demire bağlı olarak meydana gelen $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazının tanelerinde ise uzun şekilli ve kalınlıklar 0,4–7 μm , uzunlukları ise 2,5–30 μm 'a ulaşmaktadır (Şekil 4.14e),(Çizelge 4.2).



Şekil 4.14 Beş saat mekanokimyasal öğütmeye ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtım işlemine tabi tutulan mekanokimyasal tozların x5.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C

Yüksek enerjili 10 saat öğütme işlemi sonrası yuvarlak şekilli ve mikronaltı tozların tane boyutları 50 ile 110 nm aralığında değişmektedir. 500-900 °C aralığındaki ısıtma işlem sıcaklıklarında tane boyutları 100-250 nm aralığındadır. 500-900 °C aralığındaki ısıtma işlem sıcaklıklarının 10 saat yüksek enerjili öğütme tozunun tane boyutunda (1 ve 5 saat öğütme tozlarının tane boyutuna benzer şekilde) önemli bir artış meydana getirmemiştir (Şekil 4.15a,b,c).



Şekil 4.15 On saat mekanokimyasal öğütmeye ve farklı sıcaklıklarda 5 saat ısıtma tabi tutulan mekanokimyasal tozların x5.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 500 °C, (b) 700 °C, (c) 900 °C, (d) 1100 °C, (e) 1200 °C

Tane boyutları 900 °C üzerindeki sıcaklıklarda önemli oranda değişim göstererek 1100 °C ısıtım işlem sıcaklığında 220-950 nm aralığında yuvarlakımsı şekilli olurken (Şekil 4.15d), 1200 °C ısıtım işlem sıcaklığında ise farklı iki fazdan BaTa₂O₆ taneleri yuvarlak şekilli ve boyutları 0,55-1,10 µm aralığında, yapıda ağırlık fazı oluşturan Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazının tanelerinde ise kalınlıklar 1,0–12,0 µm 'a, uzunluklar ise 5,0–40,0 µm 'a ulaşmaktadır (Şekil 4.15e), (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulan BaTa₂O₆ tozların ve 500 ile 1200 °C aralığındaki sıcaklıklarda 5 saat ısıtım sonrası elde edilen tozların tane boyutu ve şekilleri

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Tane Şekli	Tane Büyüklüğü		
		1 saat öğütme	5 saat öğütme	10 saat öğütme
Mekanokimyasal toz	Yuvarlak	BaCO ₃ 0,3-2,5 µm Ta ₂ O ₅ 0,15-0,3 µm	60-125 nm	50-110 nm
500-900	Yuvarlak	150-350 nm	120-300 nm	100-250 nm
1100	Yuvarlak	200-750 nm	230-850 nm	220-950 nm
1200 (BaTa₂O₆)	Yuvarlak	500-900 nm	550-950 nm	0,55-1,10 µm
1200 (Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂)	Uzun taneli	kalınlık: 0,3-3,0 µm uzunluk: 1,5-8,0 µm	kalınlık: 0,4-7,0 µm uzunluk: 2,5-30 µm	kalınlık: 1,0-12,0 µm uzunluk: 5,0-40,0 µm

4.2 Mekanokimyasal BaTa₂O₆ Tozundan HCl Liçi ile Fe Giderimi

4.2.1 EDS Analizleri

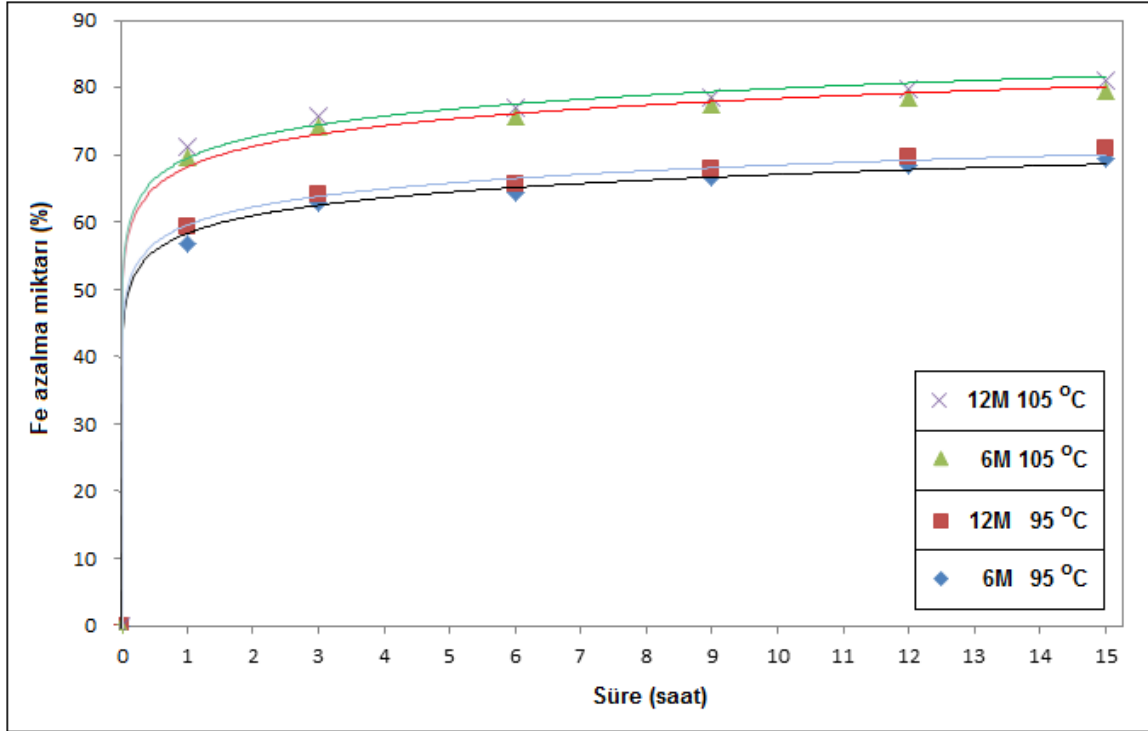
BaTa₂O₆ seramik tozu 10 saat yüksek enerjili öğütme sonucunda mekanokimyasal sentez yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir [3]. EDS analiz sonuçları mekanokimyasal toz içerisinde %10,36 Fe olduğunu göstermekle birlikte, öğütülen tozda paslanmaz çelik kap ve bilye kaynaklı yüksek miktarda demir empüritesi yanında ≈%1,6 Cr ve ≈0,8 Ni varlığını göstermiştir. BaTa₂O₆ seramiğinin teorik kompozisyonu ağırlıkça miktar olarak %25,76 BaO, %74,24 Ta₂O₅ içerdiğinden, EDS analizinde empürite Fe değerleri çıkarıldıktan sonra elde edilen BaO ve Ta₂O₅ yüzde ağırlıkça miktarları içerik olarak BaTa₂O₆ kompozisyonu uyumludur. Zira, mekanokimyasal BaTa₂O₆ içerisindeki BaO ve Ta₂O₅ ise ağırlıkça miktar olarak sırasıyla ≈%25 ve ≈%75 şeklindedir.

EDS analiz sonuçları liç işleminin ilk 1 saati içinde BaTa₂O₆ tozunun yapısındaki demirin büyük kısmının giderildiğini ancak, 1 saat sonrası giderilen Fe miktarının 15 saat liç süresi sonuna kadar fazla değişmediğini göstermiştir (Şekil 4.16). HCl liçi öncesi %10,36 olan Fe içeriği, liç koşullarına bağlı olarak 1 saat liç sonunda keskin bir azalışla %2,99-4,48 aralığına düşerek Fe miktarı oransal olarak %56-73 azalmıştır. Empürite Fe miktarındaki azalma 15 saatlik liç süresi sonunda ise %1,97-3,16 aralığında olurken, bu değer oransal olarak %70-81 azalmaya karşılık gelmektedir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 Mekanokimyasal tozun HCl liçi sonrası EDS analiz sonuçları

Süre (Saat)	6 Molar 95 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)	12 Molar 95 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)	6 Molar 105 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)	12 Molar 105 °C Miktar (%)	Fe Azalma (%)
0	10,360	0,00	10,360	0,00	10,360	0,00	10,360	0,00
1	4,476	56,795	4,210	59,363	3,130	69,788	2,990	71,139
3	3,834	62,992	3,725	64,044	2,667	74,257	2,504	75,830
6	3,683	64,450	3,569	65,550	2,518	75,695	2,372	77,104
9	3,443	66,766	3,325	67,905	2,325	77,558	2,221	78,562
12	3,268	68,456	3,146	69,633	2,213	78,639	2,093	79,797
15	3,161	69,488	2,997	71,071	2,113	79,604	1,971	80,975

Bu sonuçlara göre, 12M HCl çözeltisi kullanılarak 105 °C sıcaklık ve 15 saat liç süresince BaTa₂O₆ tozundan giderilen maksimum Fe içeriği %81 olmakla birlikte, liç edilen BaTa₂O₆ tozundaki %10,36 oranındaki Fe miktarının %1,97 seviyesine düştüğünü göstermektedir. Buna ilaveten, toz yapısındaki kromun yaklaşık %50 'si, nikelin ise tamamına yakını liç esnasında çözeltiye geçmektedir.



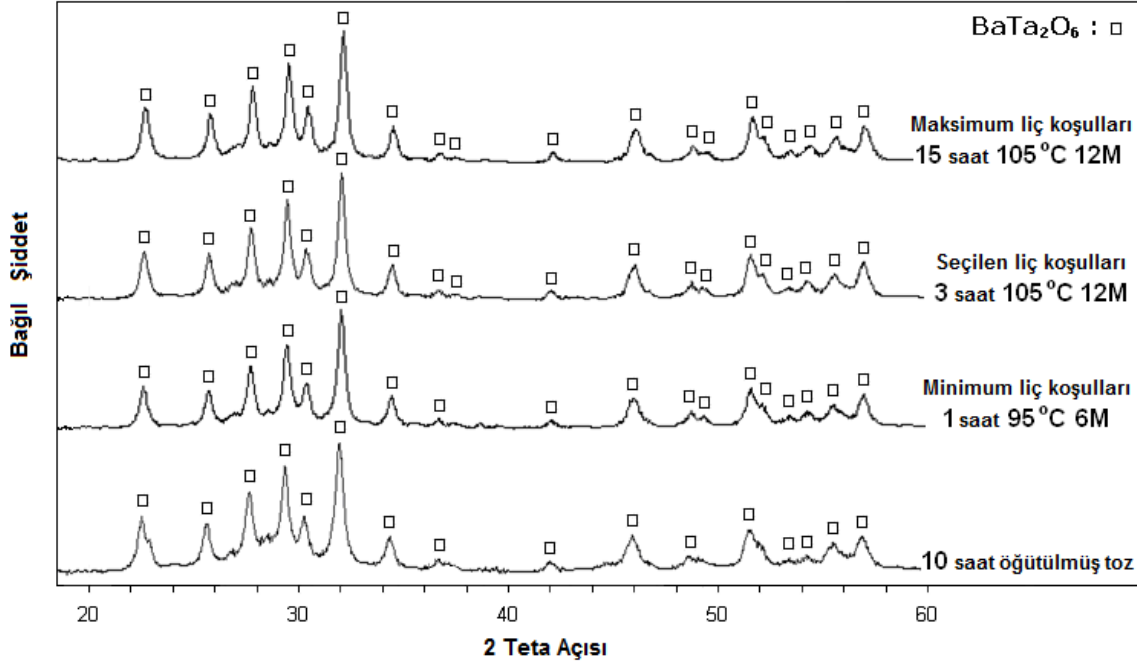
Şekil 4.16 Farklı HCl konsantrasyonu, sıcaklık ve sürelerde BaTa₂O₆ tozundan çözeltiye geçen demir miktarını gösteren EDS sonuçları

Fe gideriminde asit konsantrasyonuna oranla, sıcaklığın daha etkili olduğu saptanmıştır. Liç işlemi ile demir gideriminde; 6 ve 12M HCl çözeltiler yakın etkiye sahipse de, demir gideriminde sıcaklığın 95 °C 'den, 105 °C 'ye çıkarılması daha etkilidir. 105 °C sıcaklık seçildiğinde azalma yaklaşık %15 iken, konsantrasyon 12M seçildiğinde azalma yaklaşık %2 seviyesindedir. 3 saat liç sonrası yataylaşan eğriler Fe giderim oranının belli bir süre çok yavaşladığını göstermektedir. EDS analiz sonuçlarına göre Fe giderimi için optimum liç koşulları; 3 saat liç süresi, 12M HCl konsantrasyonu ve 105 °C sıcaklık belirlenmiştir. Bu koşullarda BaTa₂O₆ tozundaki Fe içeriği %76 azaltılarak %2,5 'e düşürülmüştür.

4.2.2 Liç Numunelerinin XRD, EDS ve ICP-MS Analizleri

Liç edilmiş numunelere uygulanan XRD analizleri, yüksek enerjili öğütmeye üretilen baryum tantalat tozlarının liç sonrası piklerinde herhangi bir değişikliğin meydana

gelmediği göstermektedir. Dolayısıyla, asit liçinin BaTa_2O_6 yapısında bir değişikliğe yol açmadığını görülmektedir. Bununla beraber, XRD taban spektrumunun 1 saat liç sonrası düzleşmesi amorf fazın asit liçi esnasında uzaklaştırıldığını göstermekte, fakat daha uzun liç sürelerinin XRD taban spektrumunda herhangi bir değişime yol açmaması, henüz liç başlangıcında amorf fazın büyük oranda azaldığına işaret etmektedir (Şekil 4.17).

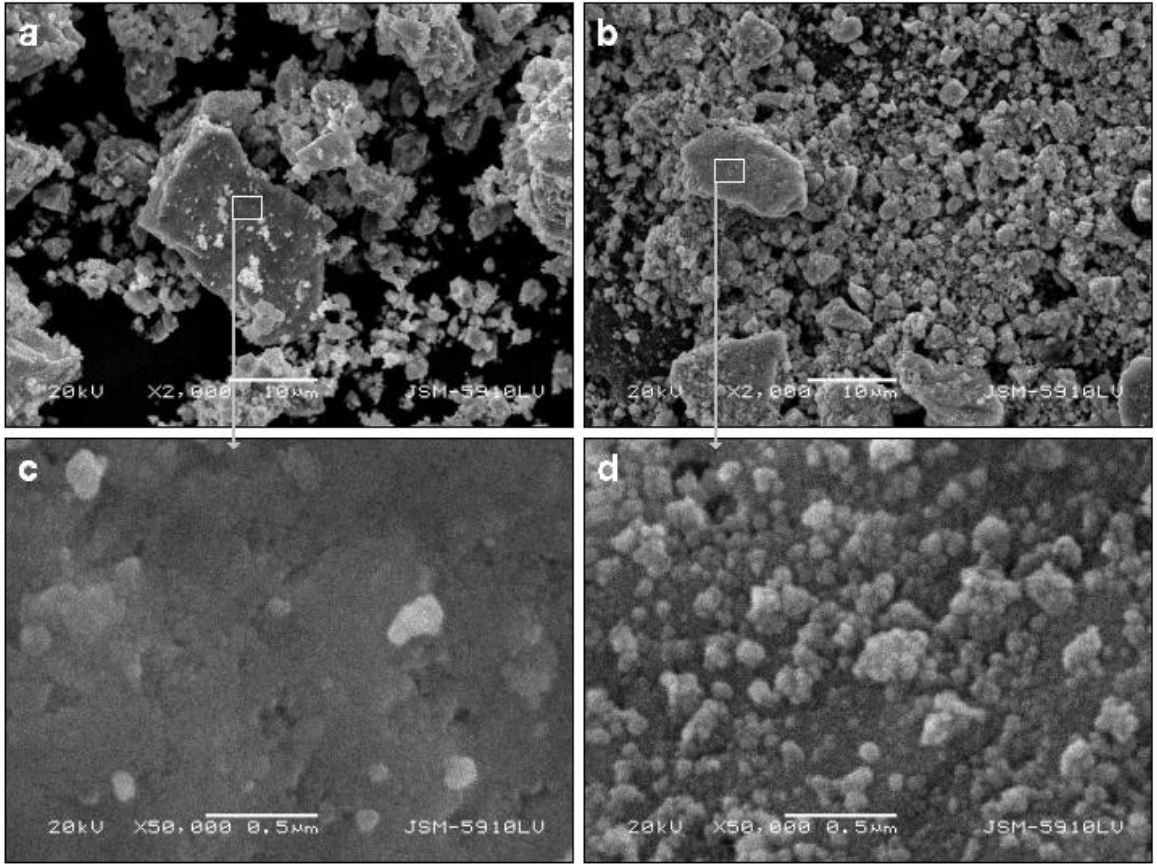


Şekil 4.17 On saat yüksek enerjili öğütme işlemine tabi tutulan toz ve aynı tozun 15 saat liç işlemi sonrası XRD paternleri

EDS analizi sonucunda, 15 saat süre, 105 °C sıcaklık ve 12M koşullarında HCl ile liç edilen BaTa_2O_6 tozundaki empürite Fe değerleri çıkarıldıktan sonra elde edilen BaO ve Ta_2O_5 oranları ağırlıkça miktar olarak $\approx 23\%$ BaO ve $\approx 77\%$ Ta_2O_5 şeklinde bulunmuştur. EDS analizi BaO fazının $\approx 9\%$ oranında HCl liçi esnasında çözeltiye geçtiğini göstermekle birlikte, BaTa_2O_6 fazının uzun liç süresi sonunda XRD paternleri değişiklik göstermemesi ve amorf fazda azalma meydana gelmesi; çözeltiye geçen Ba oranının BaTa_2O_6 çözülmesi nedeniyle değil, yüksek enerjili öğütme esnasında oluşan amorf fazdaki Ba varlığı nedeniyle olduğunu göstermektedir. Zira, ICP-MS ölçümleri (cihaz modeli Agilet) liç çözeltisindeki Ba oranının Ta oranından ≈ 20 kat fazla olduğunu göstermiş olup, çözeltide bulunan tantal miktarı $0,5\%$ 'in altındadır. Amorf yapıda bulunan baryumun çözeltiye geçmesi buna karşılık tantalın geçmemesi ve değişen BaO/ Ta_2O_5 stokiyometrisi; baryum azalmasının amorf fazdan çözeltiye geçme şeklinde olduğunu desteklemektedir.

4.2.3 Liç Numunelerinin SEM ve EDS Analizleri

Hidroklorik asit liçinin tozların dağılımını, aglomerasyon derecesini ve tane boyutunu nasıl etkilediğini belirlemek için, liç edilmiş tozların yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir. [Şekil 4.18](#) 'de verilen tozların liç öncesi ve sonrası SEM fotoğrafları incelendiğinde, liç sonrası toz yapısında bir dağılma olduğu ve aglomere boyutlarının daha düşük seviyelere indiği saptanmıştır. Bununla birlikte, liç öncesi baryum tantalat toz yüzeylerini kaplayan amorf demirin, liç işlemi ile giderilmesi sonrası BaTa_2O_6 yapısı ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, [Çizelge 4.1](#) ve [Çizelge 4.2](#) 'de verilen, 50-110 nm aralığında tane boyutuna sahip 10 saat öğütülmüş BaTa_2O_6 yapısının taneleri liç sonrası açık şekilde görülmektedir ([Şekil 4.18d](#)).

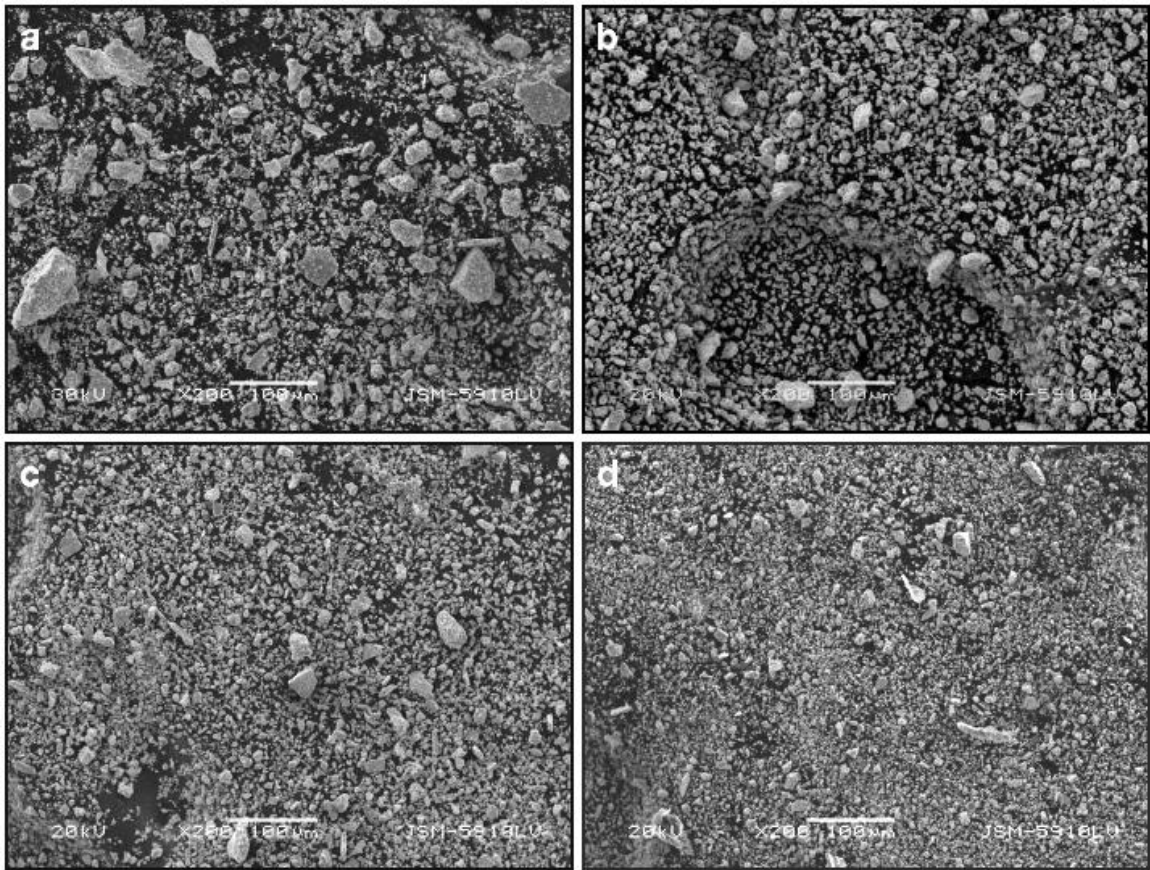


Şekil 4.18 Mekanokimyasal BaTa_2O_6 seramik tozunun x2.000 ve x50.000 büyütmelerde SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a ve c) liç öncesi tane yüzeyi, (b ve d) liç sonrası tane yüzeyinde oluşan mesoporlar (nokta 1) ve makroporlar (nokta 2)

Literatürde yapılan bir çalışmada, liç sürecinin başlangıç aşamasında, yüzeyde oluşan mikroporların çaplarının <2 nm gibi düşük seviyelerde olduğu bildirilmiştir [138]. Mevcut çalışmada da liç işleminin başlangıcında oldukça düşük seviyelerde olan mikropor çapları liç süresince büyüyerek <50 nm çapında mesoporlara dönüştüğü ve son aşamada 50 nm çapından büyük makroporları oluşturduğu belirlenmiştir ([Şekil 4.18d](#)).

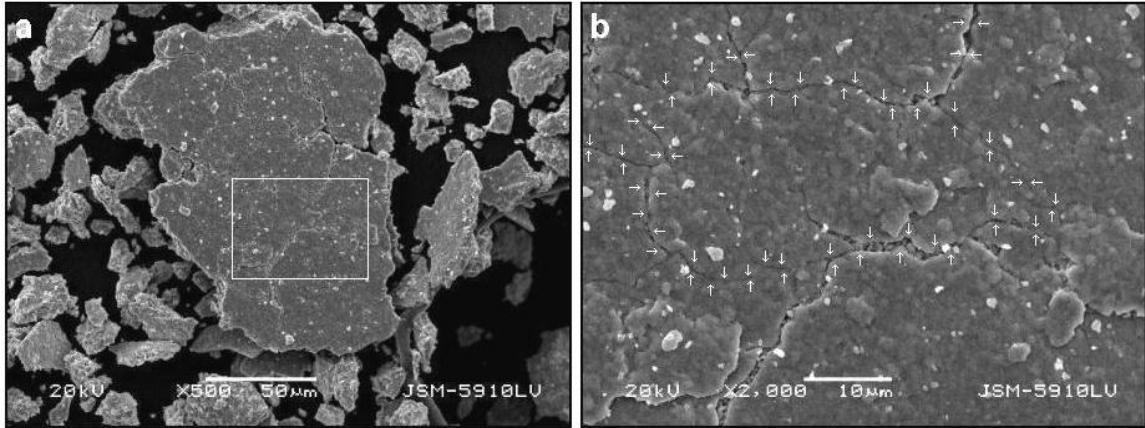
Literatürde yapılan çalışmalarda mikropor çaplarının, liç süresine bağlı olarak yüzeyden derinlere inildikçe azaldığı rapor edilmiştir [138]. Bu nedenle, liç sürecinin başlangıcında hızlı mikropor çap büyümesi ve düşük aktivasyon enerjisi nedeniyle yüzeyde demir çözünmesi hızlanmaktadır. Yüzeyden derinlere inildikçe mikropor çap büyümesinin zorlaşması, baryum tantalat içindeki demir çözünmesini yavaşlatmakta ve aktivasyon enerjisinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, yüzeyde aktivasyon enerjisinin düşük olması HCl asit liçini yüzeyde hızlandırmaktadır. Liç işleminin başlangıcında demir çözünmesindeki hızlı artış, liçin ilk saatinde por çaplarının büyümesini hızlandırırken, bir saat üzeri liç sürelerinde demirin liç derecesinin fazla değişmemesi por çaplarının büyümesini giderek yavaşlatmaktadır.

Liç süresi arttıkça, liç etkisiyle tozdaki aglomerasyon azalmakta ve ince taneli toz partiküllerin oranı yükselmektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Liç süresinin tane yapısı ve aglomerasyona etkisini gösteren mekanokimyasal BaTa₂O₆ seramik tozuna ait x200 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) liç edilmemiş öğütme tozu, 12 molar 105°C sıcaklıkta farklı sürelerle liç edilmiş tozlar (b) 1 saat, (c) 3 saat ve (d) 15 saat

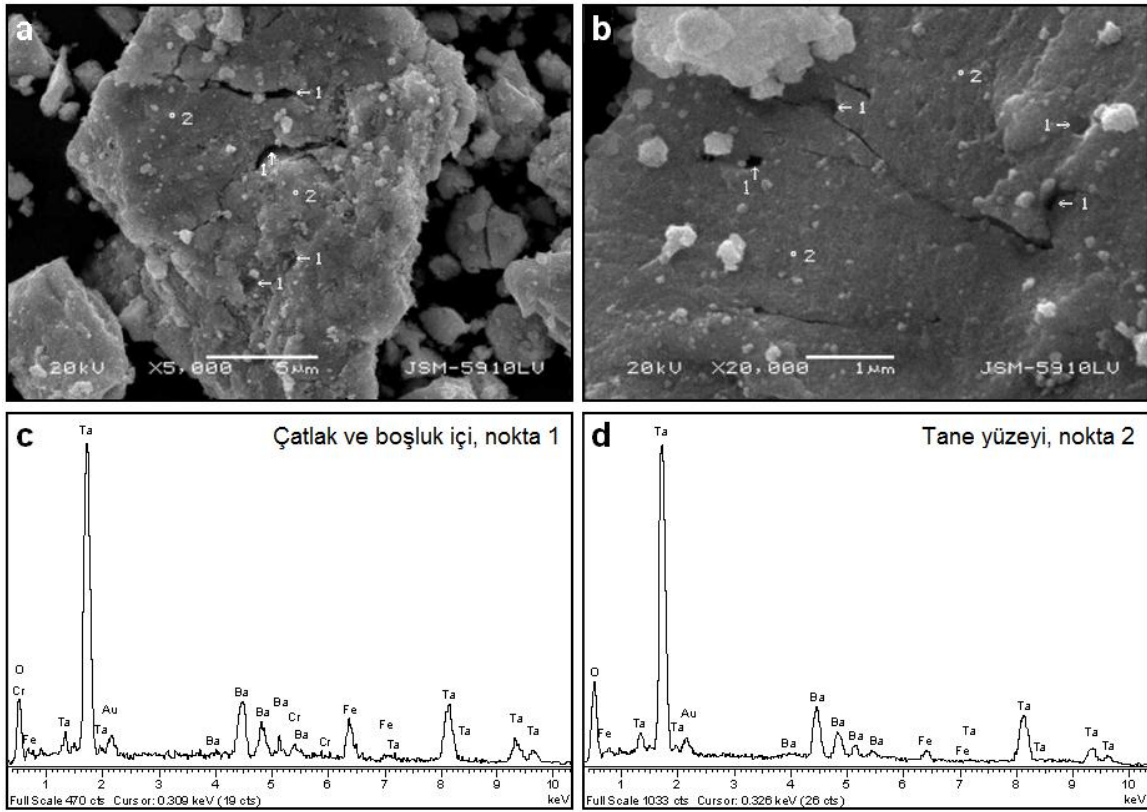
Yüksek enerjili öğütme işleminde uzun öğütme süreleri, yeni yüzeylerin oluşmasına ve neticede partikül birleşmesine ve tane boyutunun büyümesine neden olur [1]. Demir kirlenmesi, özellikle bu yeni yüzeylerde öğütme süresine bağlı olarak daha yüksek oranda oluşmaktadır. Liç işlemi esnasında, hidroklorik asit bu yeni yüzeylere sızarak demir empüritesinin çözünüp azalmasına ve taneleri parçalayarak tane boyutunun küçülmesine yol açmaktadır (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 Mekanokimyasal $BaTa_2O_6$ seramik tozunun x500 ve x2.000 büyütme SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) yüksek enerjili öğütme sonrası gelişen tane yapısı, (b) dikdörtgen bölgenin içinde tane sınırlarını gösteren işaretlenmiş kısımlar

Asit liç esnasında önemli miktarda demir giderilmesine rağmen, belirli miktarda demir öğütülmüş toz bünyesinde kalmaktadır. EDS sonuçları 15 saat liç süresi sonunda kalıntı demir içeriğinin %1,97-3,16 arası değiştiğini göstermektedir. Buna karşılık liç süresinin artışı ile Fe miktarında önemli bir azalma sağlanmamakta, hatta uzun liç sürelerinde bile demir gideriminde artış olmadığı görülmektedir.

Liç edilmiş tozlarda oluşan çatlaklar ve 50 nm çapından büyük makroporlar Şekil 4.21a ve Şekil 4.21b 'de verilen SEM fotoğraflarında yüzey yapıları ve EDS analiz sonuçlarında kimyasal kompozisyonları ile birlikte verilmiştir. EDS analizleri, çatlak ve makroporlardan (nokta 1) ve tane yüzeyinden alınan (nokta 2) sonuçları göstermektedir (Şekil 4.21c,d). Tane yüzeyi ile karşılaştırıldığında çatlak ve makroporların 5-10 kat oranında daha fazla demir içerdiği belirlenmiştir. Çatlak ve boşluklarda yüksek oranda Fe içeriğinin ortaya çıkması, demir empüritesinin bu çatlak ve boşluklarda kalarak asit liç ile giderilemediği göstermektedir. Bu nedenle uzun HCl asit liç sürelerinde dahi, yapıda bulunan belirli miktarda demir uzaklaştırılamamaktadır.



Şekil 4.21 Liç sonrası mekanokimyasal BaTa_2O_6 seramik tozunun, (a ve b) liç etkisi sonucu toz yüzeylerinde oluşan çatlak ve boşlukların x5.000 ve x20.000 büyütme SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (c ve d) tane yüzlerinden alınan EDS analiz sonuçları, demirce zengin çatlak ve boşluklar (nokta 1), toz yüzeyi (nokta 2)

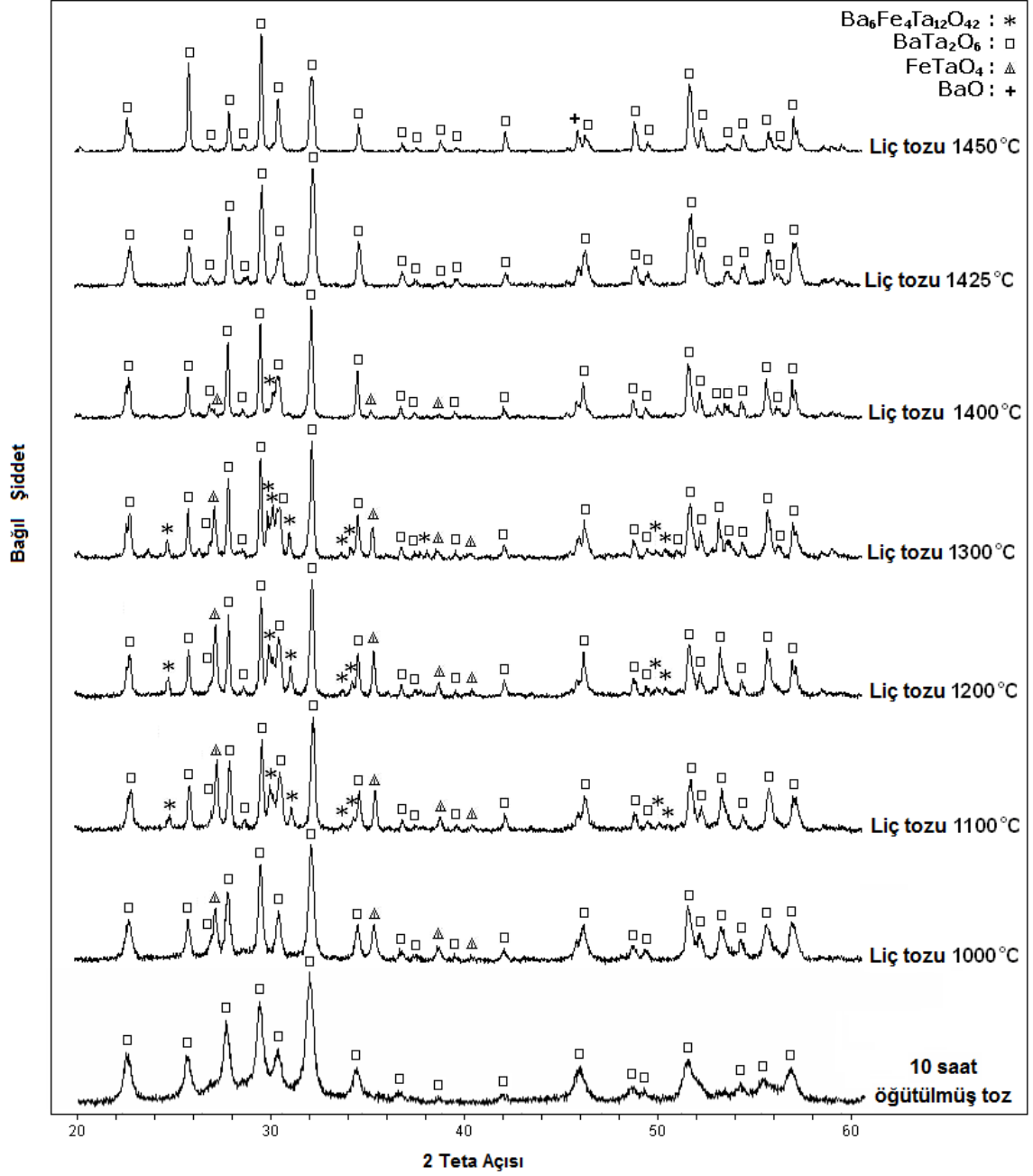
4.2.4 Mekanokimyasal BaTa_2O_6 Liç Tozunun Sinterlenme Davranışı

4.2.4.1 XRD, SEM ve EDS Analizleri

Optimum şartlar kullanılarak HCl ile liç edilen 10 saat yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulmuş mekanokimyasal baryum tantalat tozları pelet haline getirilerek 1000-1450 °C aralığındaki sıcaklıklarda 5 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme öncesi herhangi bir kalsinasyon işlemine tabi tutulmayan üretim tozlarının, kristalleşme ve faz gelişimleri XRD, SEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir.

XRD analiz sonuçları, 10 saat mekanokimyasal öğütme işlemine tabi tutulmuş üretilen, amorf içeriği yüksek tetragonal yapıli mekanokimyasal tozun, liç ve ısı işlem sonrası 1000 °C sıcaklıkta çoğunlukla BaTa_2O_6 yanında düşük miktarda FeTaO_4 fazı (JCPDS Kart No. 43-798) içerdiğini göstermektedir. Sıcaklık 1100 °C 'ye çıkarıldığında FeTaO_4 yanında demirle ilgili diğer bir faz $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ (JCPDS Kart No. 51-1871) ortaya çıkmaktadır. Liç sonrası kalan empürite demir içeriğine bağlı oluşan bu fazların miktarı 1200 °C 'de

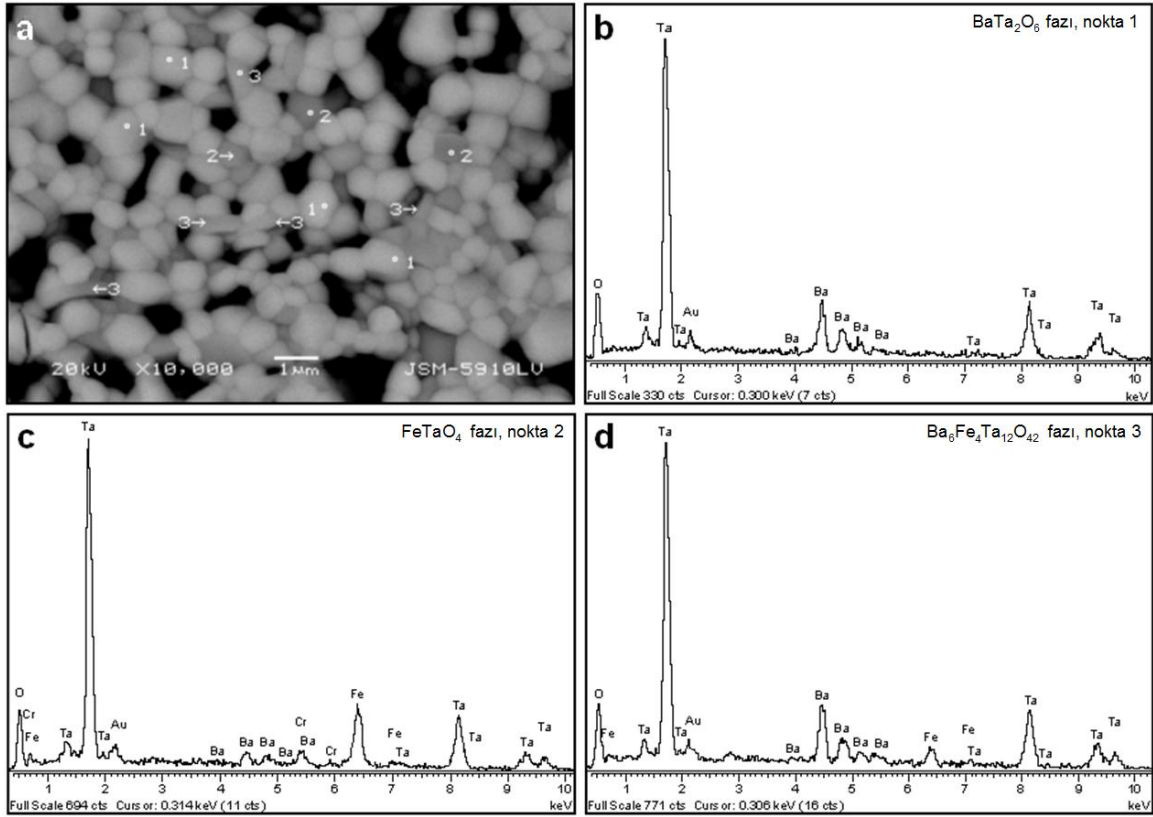
artmakta ancak, 1300 °C 'de azalmaya başlayarak 1400 °C 'de oldukça düşük seviyelere inmekte ve nihayetinde 1425 °C 'de tek fazlı baryum tantalat yapısı oluşmaktadır (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 Optimum şartlar kullanılarak HCl ile liç edilen, mekanokimyasal tozların 1000 ile 1450 °C arası sıcaklıklarda 5 saat sinterleme sonrası XRD analizleri

Şekil 4.23a 'da, 1300 °C 'de sinterlenen liç edilmiş mekanokimyasal BaTa₂O₆ tozunun EDS analiz sonuçlarını gösteren SEM fotoğrafı verilmiştir. Sonuçlarda, BaTa₂O₆ fazı ile birlikte demirle ilgili iki farklı fazın oluştuğunu göstermektedir. Bu fazlara uygulanan EDS analizleri baryum tantalat fazını (nokta 1) teyit etmekte, ayrıca oluşan demirli

fazlardan daha koyu renkte olanın FeTaO_4 fazı (nokta 2), daha açık renkte olanın ise $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazı (nokta 3) olduğunu göstermektedir (Şekil 4.23b,c,d).

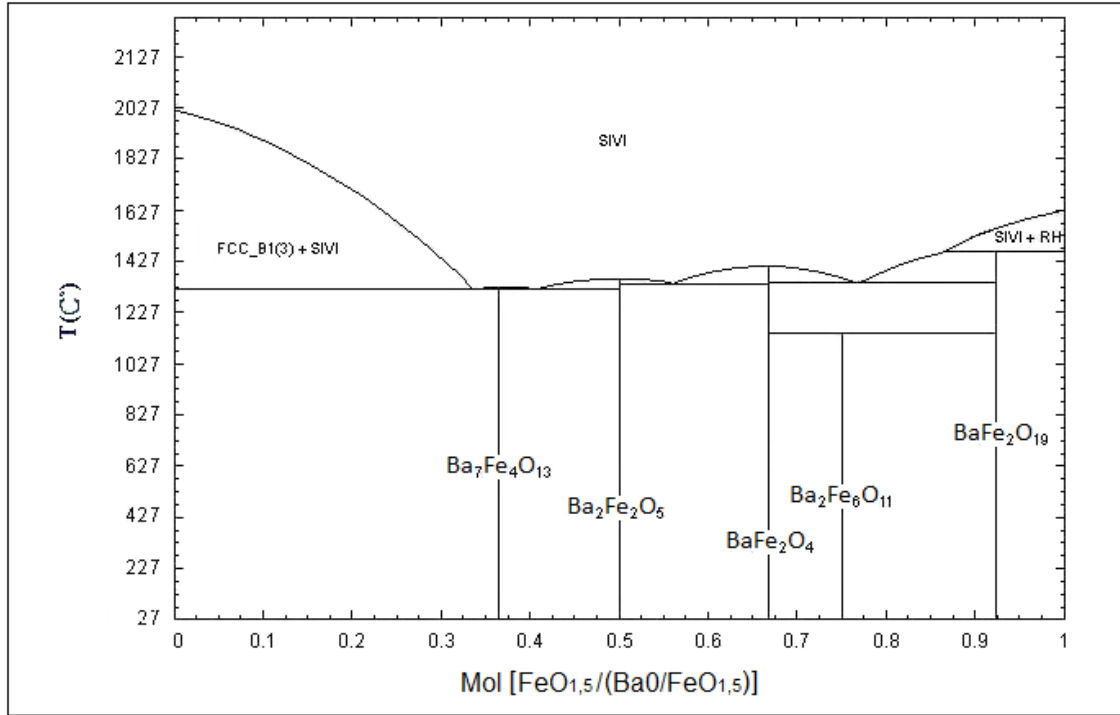


Şekil 4.23 HCl ile liç sonrası, 1300 °C’de 5 saat sinterlenen mekanokimyasal tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) BaTa₂O₆ taneleri (nokta 1), (c) FeTaO₄ fazı (nokta 2) ve (d) Ba₆Fe₄Ta₁₂O₄₂ fazı (nokta 3)

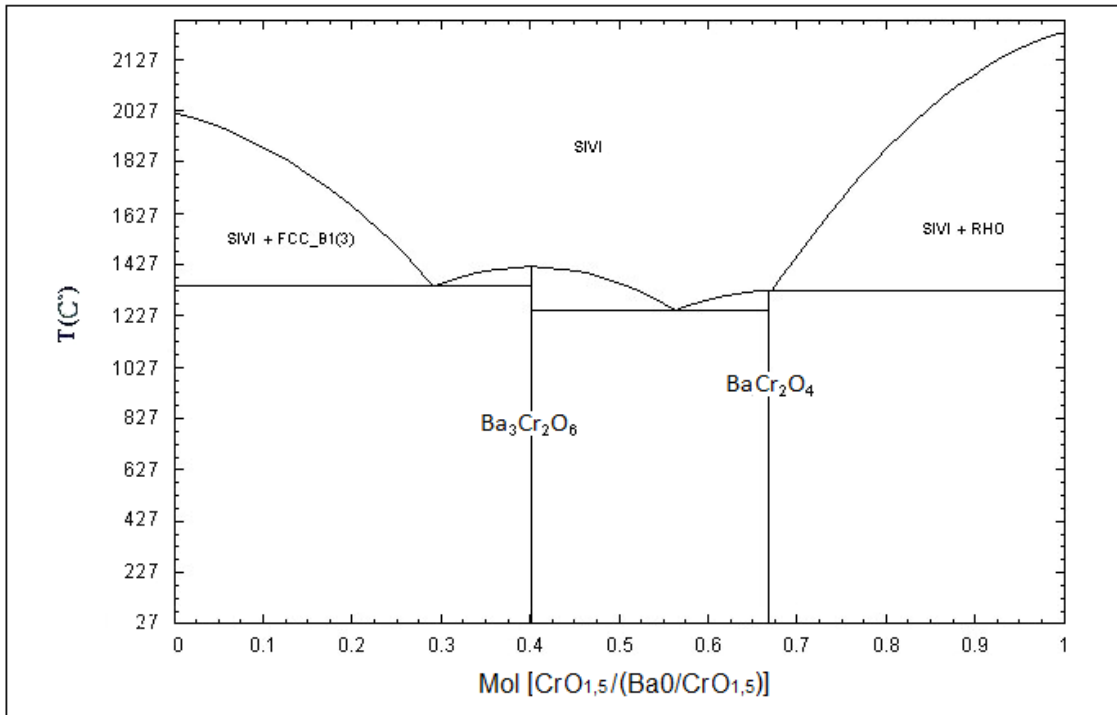
XRD analiz sonuçlarına göre 1425 °C ‘de tek fazlı TTB-tipi BaTa₂O₆ yapısı elde edilirken 1450 °C ‘de ise TTB-tipi BaTa₂O₆ yapısının yanında ekstra bir pik gözlemlenmektedir. Oluşan ekstra pikin BaO fazına (JCPDS Kart No. 22-1056) ait olduğu saptanmıştır. XRD analizleri 1450 °C ‘de oluşan BaTa₂O₆ yapısının aynı 2θ açılarında oluşmakta fakat farklı pik şiddetleri göstermektedir. Tetragonal BaTa₂O₆ yapısı TTB özelliğinden dolayı BaO: Ta₂O₅ mol oranının değişmesi XRD açılarının aynı fakat pik şiddetlerin farklılaşmasına neden olmaktadır [12]. 1425 °C ve 1450 °C ‘deki BaTa₂O₆ faz yapılarının XRD pikleri karşılaştırıldığında %100 ‘lük ve diğer piklerin şiddetlerinin farklı olduğu görülmektedir.

X ışını kırınım açısının bu şekilde pik vermesi TTB yapısındaki Ta:Ba oranı ile ilişkili olduğundan yüksek sıcaklıkta Ba⁺² iyonları TTB kafes yapısından ayrılması sonucu kafesteki Ta:Ba oranı yükselmekte ve kristal kafes dışına itilen Ba⁺² iyonları, BaO fazını oluşturmaktadır (Şekil 4.22).

Zira, sinterleme esnasında tane yüzeylerinden başlayarak Ba buharlaşabileceğinden, buharlaşan BaO 'ın tane yüzeylerinde ve boşluklar etrafında BaO şeklinde yeniden çökmesi sonucu mümkündür. BaO ile Fe ve Cr oksit arasındaki faz diyagramları düşük sıcaklıklarda sıvı fazlar oluşturabileceğini işaret etmektedir (Şekil 4.24),(Şekil 4.25),[139].

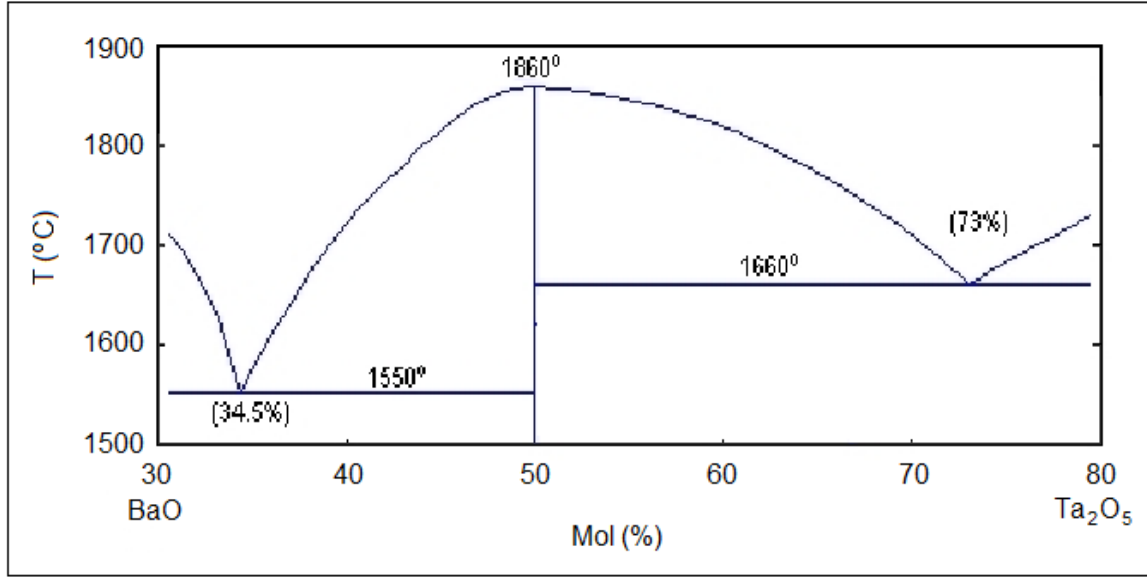


Şekil 4.24 BaO-Fe₂O₃ ikili faz diyagramı [139]



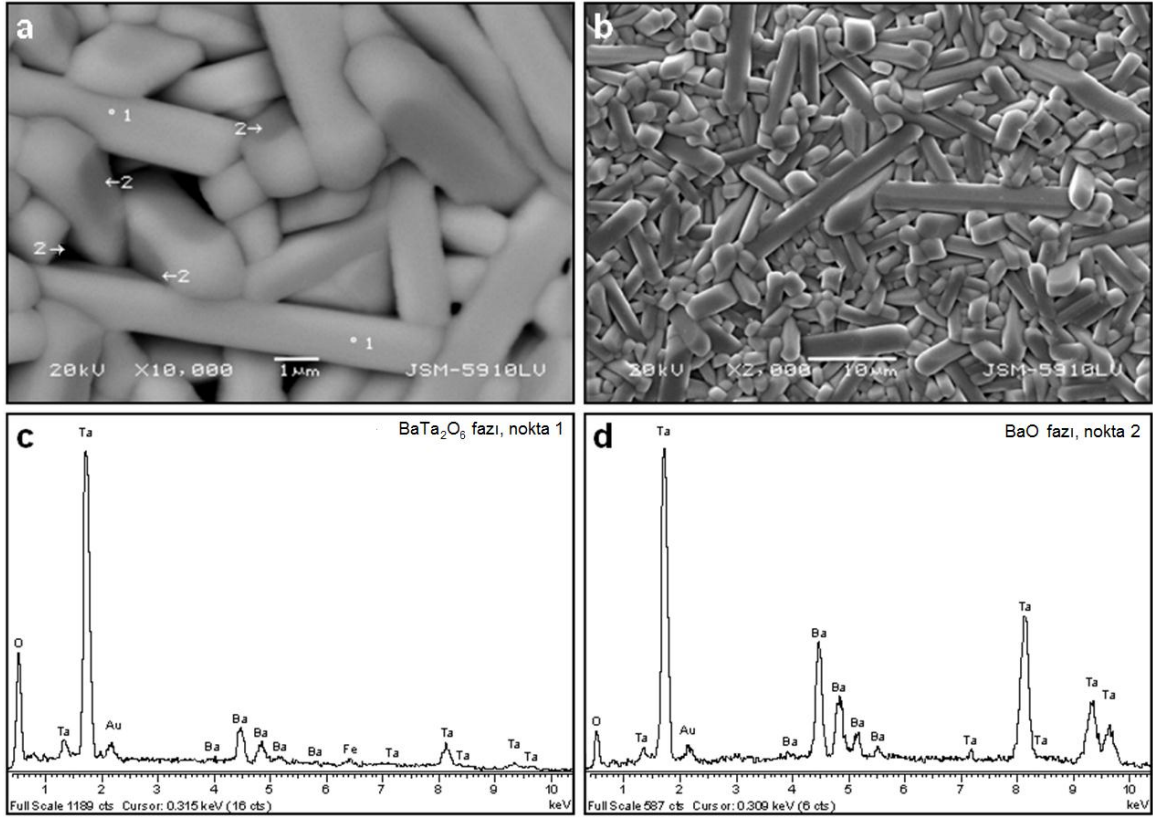
Şekil 4.25 BaO-Cr₂O₃ ikili faz diyagramı [139]

BaO-Ta₂O₅ faz diyagramında ergime noktası %50 mol BaO oranında 1860 °C iken, %34,5 mol BaO oranında 1550 °C 'ye düşmektedir (Şekil 4.26). Sinterleme esnasında öğütme kaynaklı empürite oksitler BaO 'ın ergime sıcaklığını düşürerek buharlaşma basıncının artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle faz diyagramında görüldüğü üzere azalan mol BaO oranı ve baryum oksitin Fe-oksit ve Cr-oksit gibi empüritelerle etkileşimi baryum oksitin ergime sıcaklığını düşürmektedir.



Şekil 4.26 BaO-Ta₂O₅ ikili faz diyagramı [13]

1425 °C ve 1450 °C 'de sinterlenen baryum tantalat seramiklerinin SEM incelemeleri XRD sonuçlarını teyit ederek yapının tek fazlı olduğunu göstermiştir. Ancak, 1425 °C 'de yuvarlak tane şekline sahip olan BaTa₂O₆ taneleri, 1450 °C sıcaklıkta uzun taneli şekle dönüşmektedir. BaTa₂O₆ tanelerinin yuvarlak şekilli tanelerden 1450 °C 'de uzun taneli yapıya dönüşmesinin nedeni muhtemelen yapıda oluşan sıvı faz ve tanelerdeki Ta/Ba oranıyla ilgilidir (Şekil 4.27). Baryum tantalat yapısındaki öğütme kaynaklı empüriteler muhtemelen BaO 'ın düşük sıcaklıklarda ergimesine neden olarak sıvı faz oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca, SEM-EDS analiz sonuçları BaTa₂O₆ tanelerinin boşluk yüzeyleri arasında yüksek Ba:Ta oranı; BaTa₂O₆ stokiyo metrisine göre olması gerekenden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu sonuç veya tane boşluk yüzeyleri arasındaki yüksek BaO oranının uzun tane oluşumuna neden olabileceği şeklinde yorumlanmıştır. Çünkü, boşluk yüzeylerinde BaO oranının daha yüksek olması, oluşan BaO bazlı sıvı fazdan Ba-oksitin buharlaşarak taneler arasındaki yüzeylere çökmesi nedeniyledir (Şekil 4.27d).

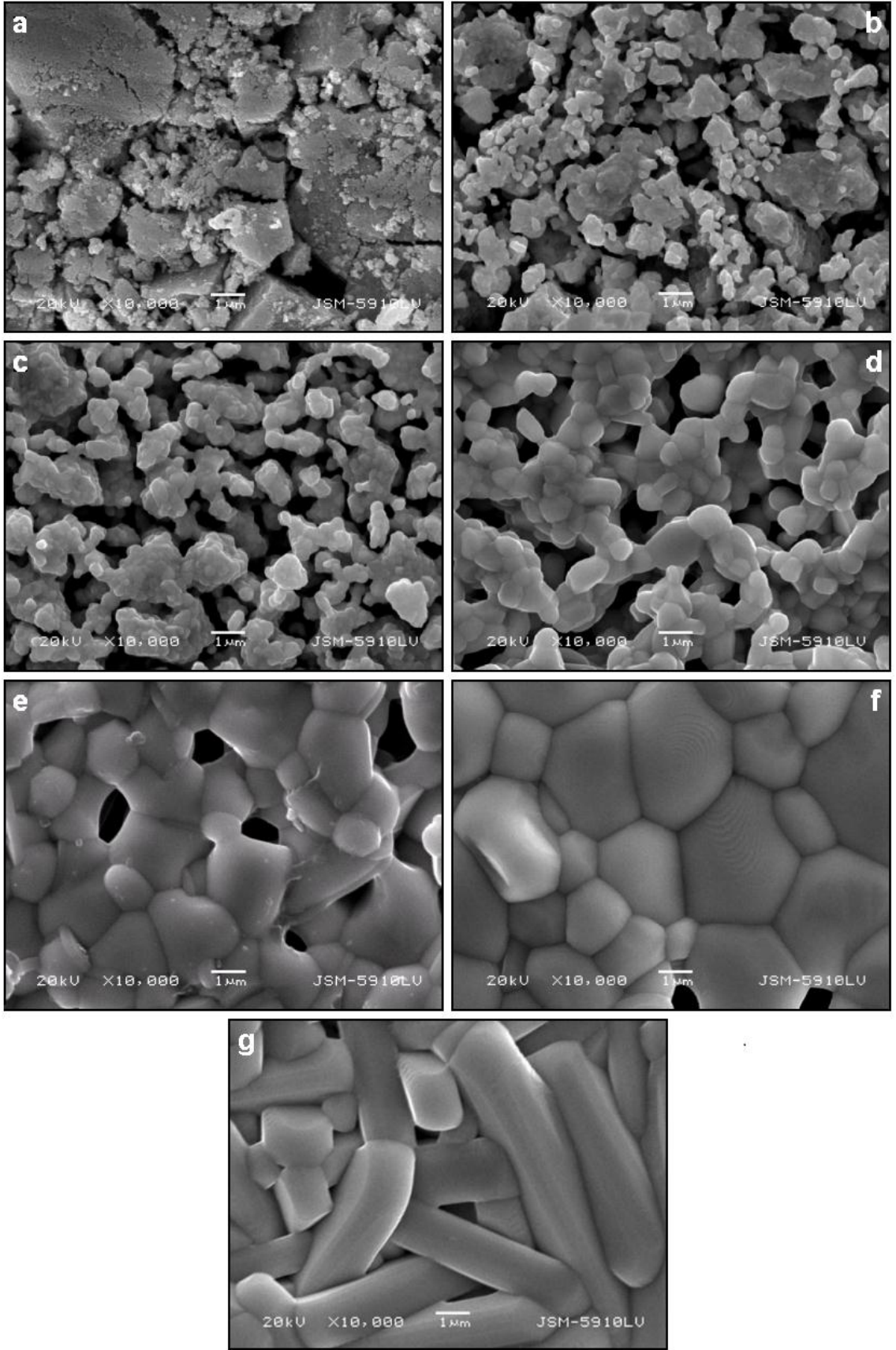


Şekil 4.27 HCl ile liç sonrası, 1450 °C’de 5 saat sinterlenen mekanokimyasal tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron fotoğrafı, (b) x2.000 büyütmede yapının genel görünüşünün SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (c) BaTa₂O₆ tetragonal tunsten bronz yapısı (nokta 1) ve (d) BaO yoğun bölgeler ve BaO fazı (nokta 2)

4.2.4.2 Isıl İşlem Sıcaklığının BaTa₂O₆ Tane Gelişimine Etkisi

BaTa₂O₆ tane büyümesine etkisinin araştırılması amacıyla 1000-1450 °C ‘ler arasındaki sıcaklıklarda 5 saat ısıtılma tabi tutulan numuneler SEM ‘de incelenmiştir (Şekil 4.28), (Çizelge 4.4).

Ortalama tane büyüklüğü 1300 °C ısıtılma sıcaklığına kadar mikron altı boyutta iken, 1300 °C üzeri sıcaklıklarda hızla artarak mikron seviyelerine ve üzerine çıkmıştır. Tane boyutundaki bu hızlı artışın sıvı faz oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 1300 °C ‘de tane boyutunda önemli bir artış meydana gelmesine rağmen, 1400 °C ve üzerinde tane boyutundaki artış daha fazladır. Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak, BaTa₂O₆ tane morfolojisinde meydana gelen değişim incelendiğinde 1000-1425 °C ‘de yuvarlakımsı şekle sahip olan taneler, 1450 °C ‘de uzun tanelere dönüşmüştür. Isıl işlem sıcaklığına bağlı BaTa₂O₆ tane boyutları Çizelge 4.4 ‘de verilmiştir.



Şekil 4.28 HCl liçi sonrası peletlenerek 5 saat ısıtılma tabi tutulan mekanokimyasal tozların x10.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, (d) 1300 °C, (e) 1400 °C, (f) 1425 °C ve (g) 1450 °C

1300 °C 'ye kadar nanometre seviyelerinde olan tane boyutları 1300 °C 'de mikrometre seviyelerine yükselmiştir. 1400 ve 1425 °C 'de taneler hemen hemen eş eksenli olup boyutlar sırasıyla 0,80-5,00 µm ve 0,90-8,50 µm aralığındadır. 1450 °C 'de ise oluşan uzun tanelerin boyutları 1,10-7,50 µm kalınlık, 2,30-76,30 µm uzunluk şeklindedir.

Isıl işlem sıcaklığına bağlı olarak iç yapılardaki gözeneklilik miktarları incelendiğinde gözeneklilik 1300 °C 'de yüksek olmasına rağmen, 1400 °C ve 1425 °C 'de yoğun yapıya dönüşmektedir. Bunun muhtemel sebebi 1300 °C 'nin üzerinde meydana gelen sıvı faz oluşumu nedeniyledir.

Çizelge 4.4 BaTa₂O₆ seramiğinin 1000 ile 1450 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda ısıl işlemi sonrası tane şekli ve boyutları

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Tane şekli	Tane büyüklüğü
1000	Yuvarlak	60-160 nm
1100	Yuvarlak	150-350 nm
1200	Yuvarlak	250-620 nm
1300	Yuvarlak	0,45-1,60 µm
1400	Yuvarlak	0,80-5,00 µm
1425	Yuvarlak	0,90-8,50 µm
1450	Uzun taneli	Kalınlık: 1,10-7,50 µm Uzunluk: 2,30-76,30 µm

4.2.4.3 Liç Edilmiş BaTa₂O₆ Seramiğinin Yoğunluk Değişimi

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen baryum tantalat seramiğinin Arşimet kuralına prensibine göre sırasıyla (3.3) ve (3.4) 'den hesaplanan hacimsel yoğunluk (ρ_b) ve relatif yoğunluk (ρ_{RD}) sonuçları incelendiğinde; BaTa₂O₆ seramiğinin yoğunluğu 1400 °C 'ye kadar yavaş bir şekilde artarken, 1400 °C 'nin üzerinde hızlı artmaktadır (Şekil 4.29) ve (Çizelge 4.5). Hacimsel ve relatif yoğunluk değerleri 1425 °C 'de maksimum değerine ulaştıktan 1450 °C 'de kısmi bir düşüş görülmektedir. 1425 °C sinterleme sıcaklığında yoğunluk değeri %94,60 relatif yoğunluğa (hacimsel yoğunluk 7,10 gr/cm³) ulaşırken, yoğunluk 1450 °C 'de azalarak %89,47 'ye (hacimsel yoğunluk 6,28 gr/cm³) düşmektedir.

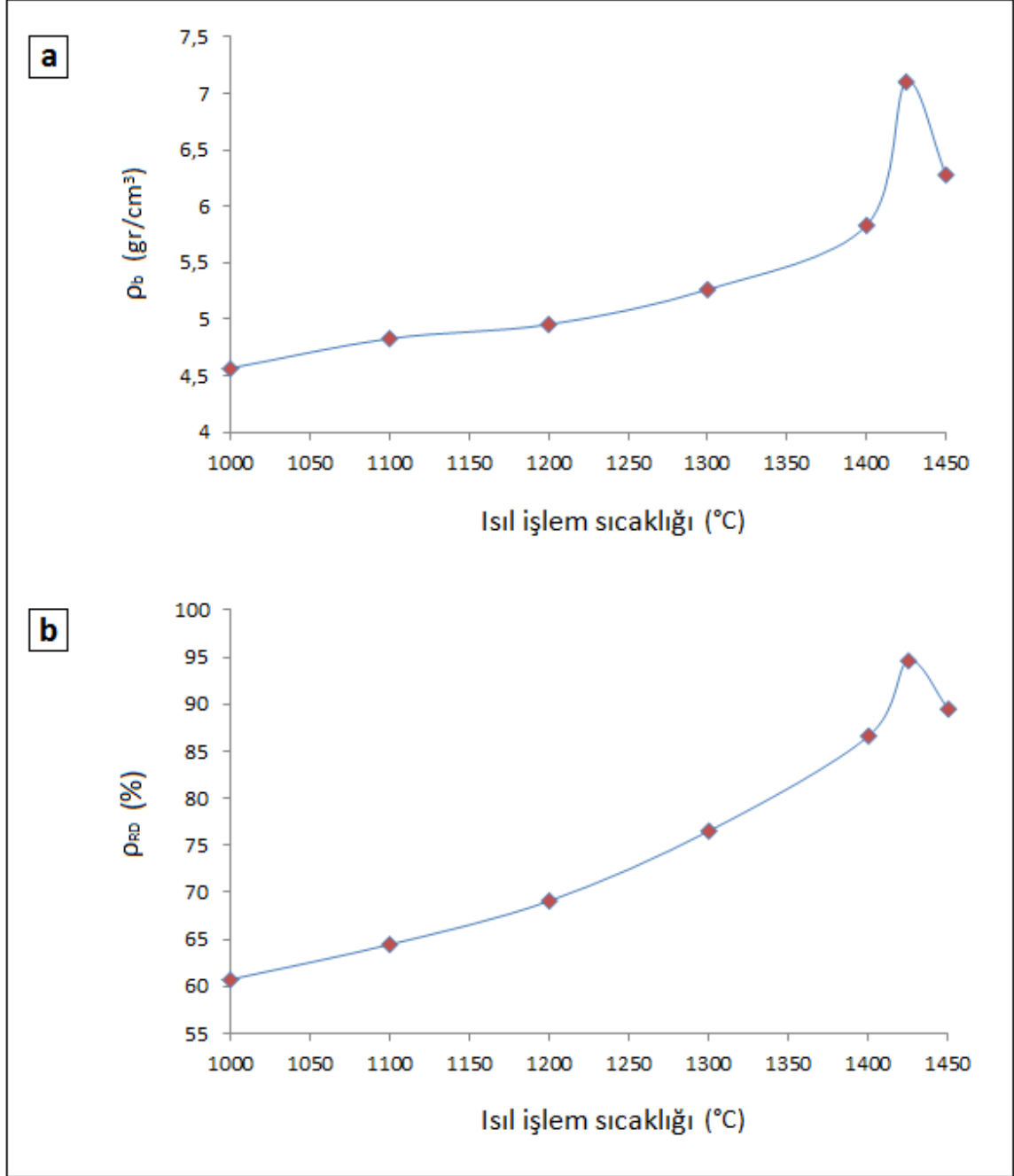
Çizelge 4.5 BaTa₂O₆ seramiğinin 1000 ile 1450 °C aralığındaki farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi sonrası farklı sıcaklıklarda hacimsel (ρ_b), relatif (ρ_{RD}) yoğunlukları

Isıl işlem sıcaklığı (°C)	ρ_b (gr/cm ³)	ρ_{RD}
1000	4,57	60,72
1100	4,83	64,44
1200	4,95	69,07
1300	5,26	76,50
1400	5,83	86,61
1425	7,10	94,60
1450	6,28	89,47

Sinterleme sıcaklığı ile hacimsel yoğunluk değişimi incelendiğinde, BaTa₂O₆ hacimsel yoğunluğu 1000 ile 1400 °C arası kademeli şekilde yükselmekte, fakat 1400 °C üzerinde yoğunlukta ani bir artış meydana gelmektedir. Hacimsel yoğunluk 1425 °C sıcaklıkta maksimum değerine ulaştıktan sonra 1450 °C 'de bir miktar düşmektedir (Şekil 4.29a). 1400 °C 'nin üzerinde yoğunluklarda meydana gelen hızlı artış daha önce 1300 °C 'nin üzerinde olduğu belirtilen sıvı fazın miktarındaki artışla açıklanabilir. Yoğunluklar sıvı faz nedeniyle 1425 °C 'de maksimuma ulaştıktan sonra 1450 °C sinterleme sıcaklığında düşmesinin muhtemel nedeni sıvı fazdan meydana gelen buharlaşmadır.

SEM analiz sonuçları yoğunluk sonuçlarını doğrular niteliktedir. SEM incelemelerinde 1425 °C 'de gözenek miktarı oldukça düşükken 1450 °C 'de ise, gözenek miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. SEM analizleri, 1425 °C 'de sıvı faz nedeniyle oluşan yoğun ve yuvarlakımsı BaTa₂O₆ yapısının, 1450 °C 'de sıvı faz oluşumu ve BaTa₂O₆ tanelerinden baryum buharlaşması ile azalan Ba miktarına bağlı olarak uzun taneli BaTa₂O₆ yapıya dönüşmesi sonucunda gözenekli yapının ortaya çıktığını göstermektedir. Zira, BaO stokiyometrisinin yapıda azalması sonucu hacimsel yoğunluk azalış göstermektedir. BaO miktarında meydana gelen azalma hacimsel yoğunlukta %1 'in altında azalmaya neden olmaktadır [12].

Bu sonuca göre, sıvı faz oluşumu ve Ba buharlaşması nedeniyle meydana gelen tane irileşmesinin hacimsel yoğunluğun düşmesinde başlıca etken olduğu düşünülmektedir.

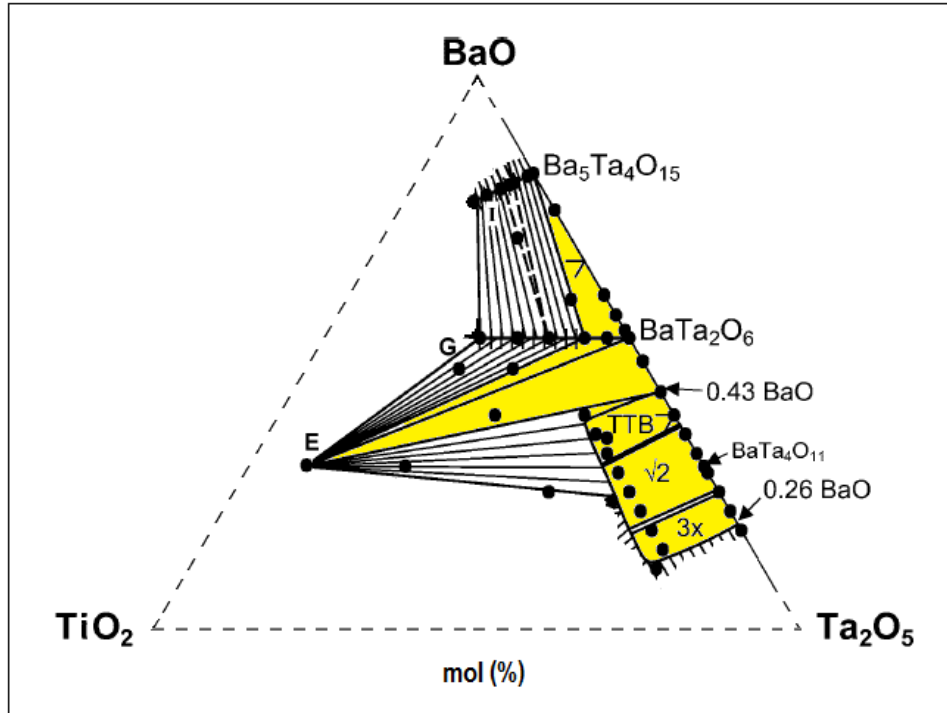


Şekil 4.29 Öğütme tozunun HCl liçi sonrası 1000 ile 1450 $^{\circ}\text{C}$ aralığındaki farklı sıcaklıklarda 5 saat süreyle sinterlemeye tabi tutulması sonucu elde edilen BaTa₂O₆ seramiklerinin (a) hacimsel, (b) relatif yoğunluk değişimleri

4.3 Eu_2O_3 , Dy_2O_3 Katkılı BaTa_2O_6 Tozların Karakterizasyonu, Lüminesans Özellikleri

Nadir toprak oksitleri (Eu_2O_3 , Dy_2O_3) ile katkılanan BaTa_2O_6 seramik tozları iki farklı yöntemle üretilmiştir. Birinci yöntemde Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozları oksitlerin karışımı ile üretilirken, ikinci yöntemde ise katkılı tozlar mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilerek liç edilmiştir. İki farklı üretim yöntemi kullanılmasının amacı mekanokimyasal sentez yönteminde öğütmeden kaynaklanan empürilerin (Fe, Cr, Ni) fotolüminesans özelliklerine etkisinin incelenmesidir. Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozlarının üretimi amacıyla stokiometrik oranlarda BaCO_3 ve Ta_2O_5 tozları belirli oranlarda Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 tozları ile karıştırılarak $1425\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işlem sıcaklığının $1425\text{ }^\circ\text{C}$ olarak seçilmesinin nedeni, katkısız BaTa_2O_6 seramiğinin üretiminde tek fazlı BaTa_2O_6 yapısının bu sıcaklıkta elde edilmesidir.

BaO - TiO_2 - Ta_2O_5 üçlü faz diyagramında baryum tantalat kristal yapıları, $1300\text{ }^\circ\text{C}$ üzeri sıcaklıklarda ve geniş stokiometriyi ifade eden alanda tetragonal tungsten bronz tipi (TTB) yapılar şeklinde stabil olabilmektedir (Şekil 4.30),[12].



Şekil 4.30 BaO - TiO_2 - Ta_2O_5 üçlü faz diyagramında TTB-baryum tantalat stabil bölgeleri [12]

TTB yapıları tetragonal kristal yapıların özel bir hali olup, TTB yapılar $\text{A}_2\text{BC}_2\text{M}_5\text{X}_{15}$ genel formülü (2.2) ile ifade edilirler [74]. TTB- BaTa_2O_6 yapısında beşgen şeklinde A konumları 15 koordinasyon numaralı (KN), dörtgen şeklinde B konumları 12 KN 'lı ve üçgen şeklinde

Çizelge 4.6 A, B, C, M konumlarının boyutları ve Ba^{+2} , Ta^{+5} , Eu^{+3} , Dy^{+3} iyon yerleşimlerinin koordinasyon numaraları [63],[119]

	Koordinasyon Numarası (KN)	Ba^{+2} iyonu ve konuma yerleşebilen en büyük ve en küçük iyon yarıçapı (Å)	Eu^{+3} iyonu ve konuma yerleşebilen en büyük ve en küçük iyon yarıçapı (Å)	Dy^{+3} iyonu ve konuma yerleşebilen en büyük ve en küçük iyon yarıçapı (Å)	Ta^{+5} iyon yarıçapı (Å)
A (beşgen) konumları 4 tane ve Ba^{+2} yerleşimli 15 koordinasyon numaralı	6	$R_{Ba+2} < R_{Cs+1}$ 1,36<1,88			
	8	$R_{Ba+2} < R_{Cs+1}$ 1,42<1,88			
	12	$R_{Ba+2} < R_{Cs+1}$ 1,60<1,88			
	15	-			
B (dörtgen) konumları 2 tane ve 1 tanesi Ba^{+2} yerleşimli 12 koordinasyon numaralı	6	$R_{Ba+2} < R_{K+1}$ 1,36<1,64	$R_{Eu+3} < R_{K+1}$ 0,947<1,64	$R_{Dy+3} < R_{K+1}$ 0,912<1,64	
	8	$R_{Ba+2} < R_{K+1}$ 1,42<1,64	$R_{Eu+3} < R_{K+1}$ 1,066<1,64	$R_{Dy+3} < R_{K+1}$ 1,027<1,64	
	12	$R_{Ba+2} < R_{K+1}$ 1,60<1,64	-	-	
C (üçgen) konumları 4 tane ve tümü boş durumda ve 9 koordinasyon numaralı	6	$R_{Ba+2} > R_{Mg+2}$ 1,36>0,89	$R_{Eu+3} > R_{Mg+2}$ 0,947>0,89	$R_{Dy+3} > R_{Mg+2}$ 0,912>0,89	
	8	$R_{Ba+2} > R_{Mg+2}$ 1,42>0,89	$R_{Eu+3} > R_{Mg+2}$ 1,066>0,89	$R_{Dy+3} > R_{Mg+2}$ 1,027>0,89	
M oktahedral içi konumlar Ta^{+5} yerleşimli 6 koordinasyon numaralı	6				0,64

TTB-BaTa₂O₆ yapısında B konumlarının yarısı boş durumda olup, B konumlarına yerleşecek Ba⁺² iyonların yarıçapları KN 12 olması durumunda 1,60 Å 'dur [119]. B konumlarına yerleşebilen en büyük iyonun yarıçapı 1,64 Å olduğundan, 1,60 Å yarıçaplı ve 12 KN 'lı Ba⁺² iyonu bu konumlara yerleşebilmektedir. TTB yapıda A konumları dolu durumda olup, buna karşılık C konumları boş durumdadır. Çünkü, C konumlarına yerleşebilen en büyük iyonun yarıçapı 0,89 Å olduğundan, 1,36 Å yarıçaplı ve 4 KN 'lı en küçük Ba⁺² iyonu bu konumlara yerleşememektedir. B konumlarının yerleşim düzeninde ise Ba⁺² iyonları bir dolu bir boş şeklinde tekrar ettiğinden, ortadaki B konumu dolu olduğunda kristalin kenar uç kısımlarındaki B yerleşimleri boş durumdadır.

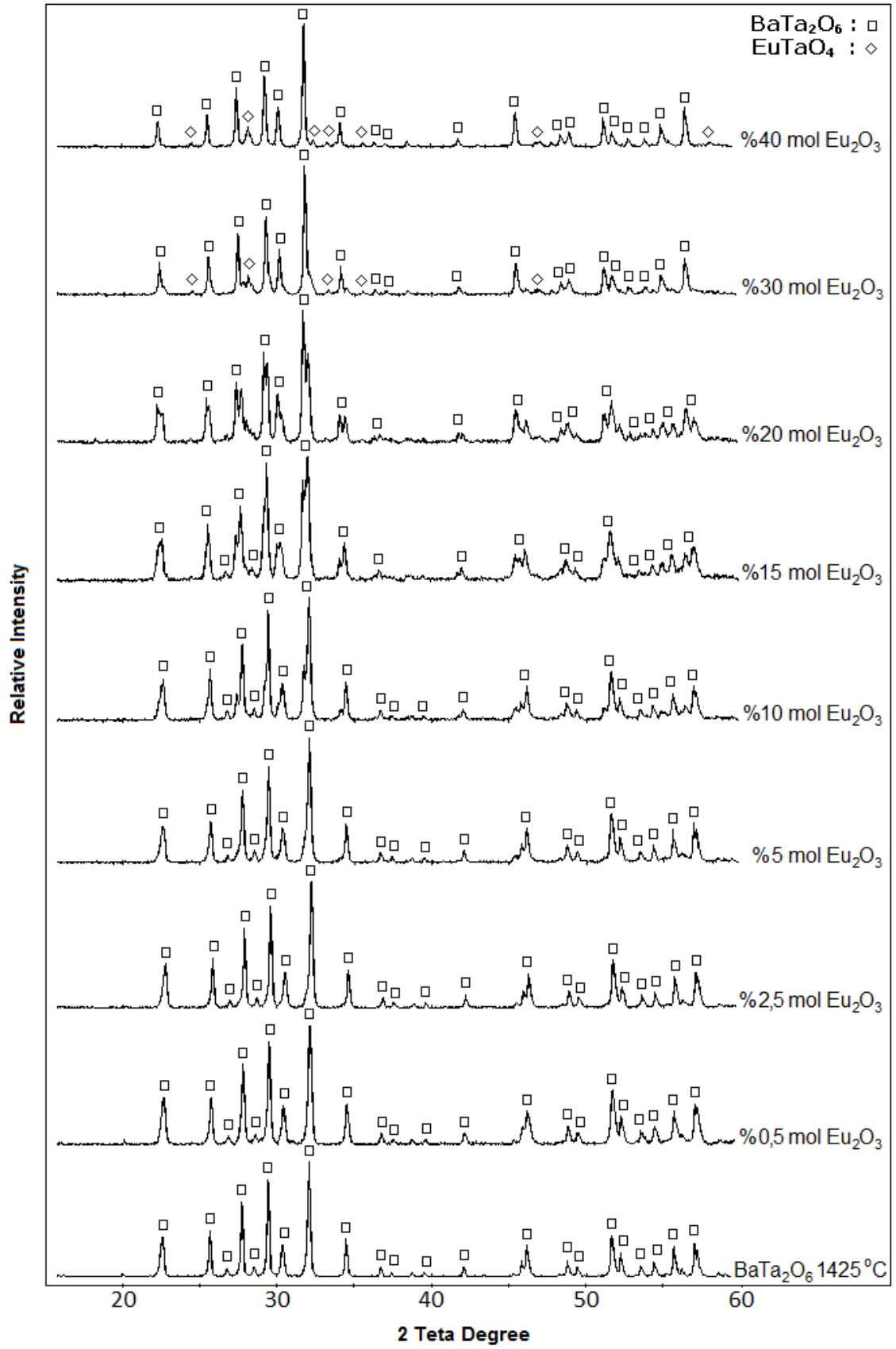
Bu sonuçlara göre TTB-BaTa₂O₆ yapısına Eu⁺³ ve Dy⁺³ iyonları katkılanması durumunda, katkı iyonlarının B konumlarına yerleşmesi mümkündür. Çünkü, TTB kristalin yarı boş durumdaki B konumlarına Ba⁺² iyonundan daha küçük iyon yarıçapına sahip olan ve 6 K.N durumunda 0,947 Å, 8 KN durumunda 1,066 Å yarıçaplı Eu⁺³ iyonları [75] ve 6 K.N durumunda 0,912 Å, 8 KN durumunda 1,027 Å yarıçaplı Dy⁺³ [75] iyonlarının geçebileceği düşünülebilir. TTB kristalde C konumunun yerleşebilecek en büyük iyonun çapı 1,78 Å olduğundan sırasıyla çap boyutları 1,894 Å ve 1,828 Å olan en küçük çaplı Eu⁺³ ile Dy⁺³ iyonları bu konumlara yerleşememektedir. M konumu ise 6 O⁻² iyonu ile çevrelenen ve oktahedrali oluşturan konum olup, Ta⁺⁵ iyonunun yarıçapı 0,64 Å [75], KN ise 6 şeklindedir (Şekil 4.31b).

Sonuç olarak, TTB karakterli BaTa₂O₆ kristalinin yapısı yüksek oranda konum içerdiğinden bu yapıya yüksek oranda katkılama yapılabilir. Tez çalışması kapsamında, Eu⁺³ ve Dy⁺³ iyonları BaTa₂O₆ yapısına %0,5-40 mol aralığında farklı oranlarda katkılanmıştır.

4.3.1 Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ Katkılı Tozların Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle Üretimi

4.3.1.1 Eu₂O₃ Katkılı BaTa₂O₆ Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri

%0,5-40 mol arasında farklı oranlarda Eu₂O₃ ile katkılanırılan ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan numunelerin XRD sonuçları Şekil 4.32 'de verilmiştir. Katkı ilavesi, %20 mol Eu₂O₃ oranına kadar XRD paternlerinde herhangi ekstra bir pik gözlenmemiş olup, tek fazlı BaTa₂O₆ yapısı elde edilmiştir. Buna karşılık, %5 ile %20 mol Eu₂O₃ katkı aralığında XRD piklerinde çatallaşmalar meydana gelmiştir.



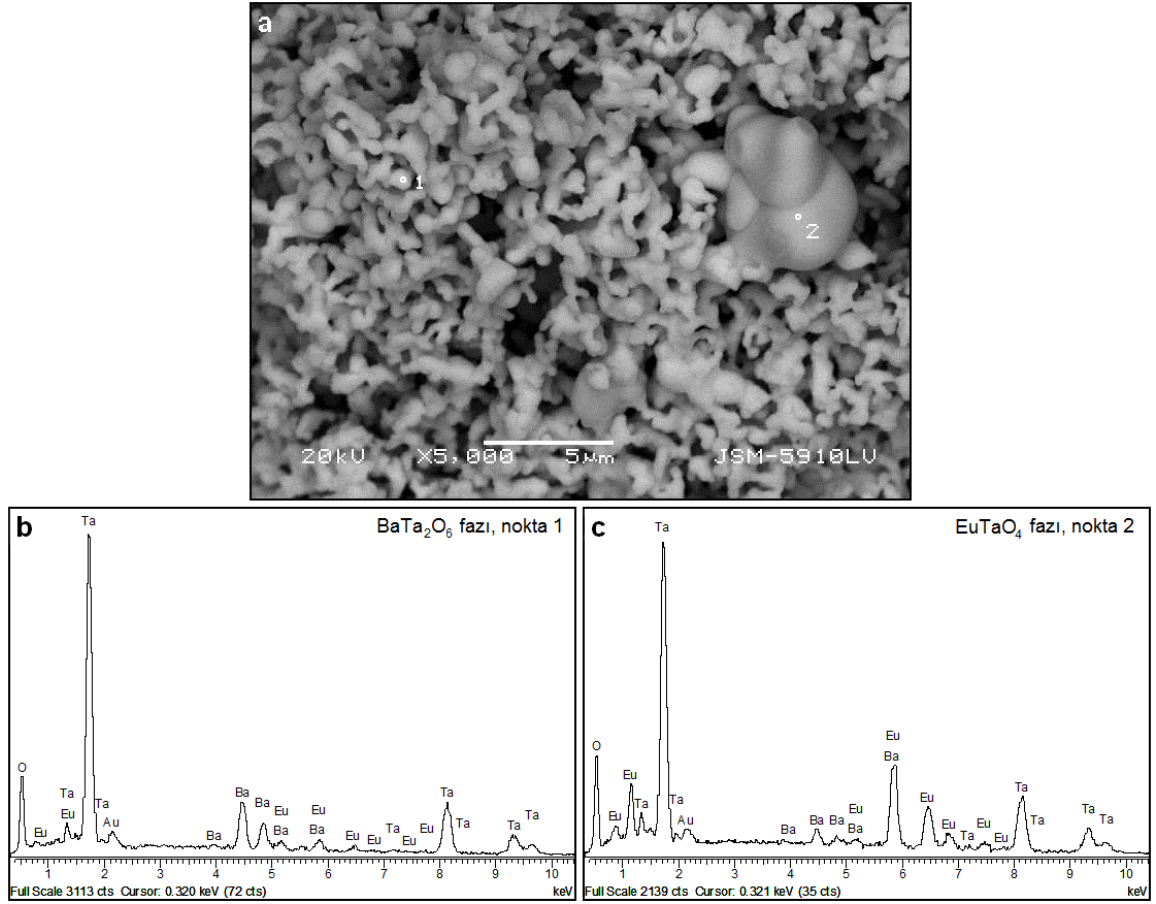
Şekil 4.32 Katkısız ve %0,5 ile %40 mol arası farklı oranlarda Eu_2O_3 ile katkilandırılmış ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulmuş BaTa_2O_6 tozlarının XRD analizleri

Ancak, %0,5-5 mol Eu_2O_3 katkı oranlarında tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmiş ve XRD piklerinde çatallaşma meydana gelmediği görülmüştür. Bu durum, %0,5-5 mol Eu_2O_3 katkı oranlarında Eu^{+3} katyonunun TTB- BaTa_2O_6 yapısında muhtemelen kristalin boş B konumlarına girerek katı eriyik oluşturması ve kristal yapıda herhangi bir distorsiyona neden olmadığı şeklinde açıklanabilir. Ancak %5 ile %20 mol Eu_2O_3 katkı oranlarında ise XRD piklerinde meydana gelen çatallaşma kristal yapıda simetrinin azalmaya başlaması ve dolayısıyla yapının distorsiyona uğraması nedeniyledir. Kristal yapıya katkı atomlarının girişleri sonucu, kristal kafes yapısı düzenli genişlediğinde XRD pik açısı kaymasına karşılık tek açıda oluşur; daha yüksek katkı oranlarında atom girişleri olduğunda kristal kafesin geometrik yapısı asimetrik olarak değişir, çatallı pikler görülür ve farklı açılarda sola doğru kayan pikler veya küçülen 2θ açısı, Bragg kanuna göre ters orantılı artan kristal kalınlığını veya genişleyen stres altındaki kafes yapıyı belirtir [137]. Bu nedenle, kristal kafese %0,5 ile %20 mol aralığında sürekli Eu^{+3} iyon girişleri olmakla beraber, Eu^{+3} iyonlarının kristal kafese girişleri sonucu %5 mol katkı oranı üzerindeki katkılı tozların XRD paternlerinde çatallı piklerin oluşumu ve çatallaşma oranının katkı oranıyla artması kristal yapıda simetrinin azaldığını ve stres altında genişlediğini göstermektedir. XRD analizlerinde %20 mol katkı miktarına kadar BaTa_2O_6 kristal yapısı genişlemesine rağmen tek fazlı yapı özelliğini koruduğu görülmektedir. Eu_2O_3 katkı oranı %30 mol 'e yükseltildiğinde yapıda BaTa_2O_6 fazı yanında EuTaO_4 ikincil fazı (JCPDS Kart No.24-0412) oluşmaya başlamakta ve XRD piklerinde oluşan çatallaşma kaybolmaktadır. Eu_2O_3 katkı oranı arttıkça oluşan ikincil fazın miktarı da artmaktadır. %30 mol katkı oranında XRD piklerinde çatallaşmanın kaybolması, ikincil faz oluşumunun kafes geometrisini dengeli hale getirerek stresli yapıyı ortadan kaldırması nedeniyledir.

TTB yapıda Eu^{+3} iyonları kristal köşelerinde B konumlarına yerleşerek, $\text{Ba}_5\text{Eu}_x\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ formülasyonunu vermektedir. Formülde $x=1$ olması durumunda B konumları tam dolu olup $\text{Ba}_5\text{Eu}_1\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ bileşiği sadeleştirilerek $\text{BaEu}_{0,2}\text{TaO}_6$ yapısına dönüşmekte ve 0,2 Eu^{+3} atomik oranı %10 mol Eu_2O_3 katkısına karşılık gelmektedir. Diğer ifadeyle, TTB- BaTa_2O_6 kristali teorik olarak %10 mol Eu_2O_3 katkıya kadar, tek fazlı yapı özelliğini koruyacağı düşünülebilir. Yapının %10 mol altında veya %5 mol üzerinde distorsiyona uğraması; formülde hesaplanan %10 mol oranında B konumlarının Eu^{+3} iyonlarıyla dolacağını ve yeni iyon girişlerinin distorsiyona neden olacağını teyit etmektedir. Yapıda distorsiyonun

%10 mol altında başlamasının nedeni ise muhtemelen ısıtma işlem koşulları ile ilgilidir.

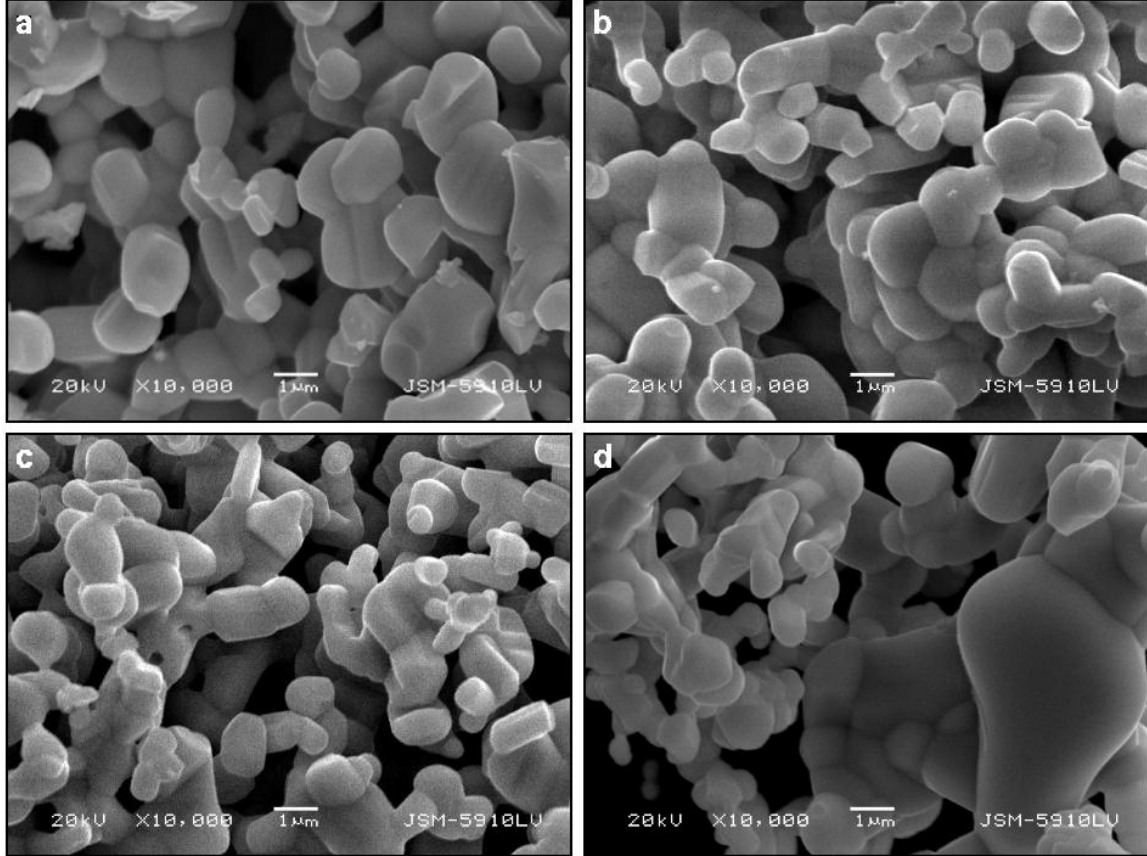
1425 °C 'de sinterlenen Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramikleri SEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.33a). XRD sonuçlarına paralel olarak %5 ve %20 mol katkılarında tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı gözlenirken, %30 ve %40 mol katkı oranlarında BaTa_2O_6 fazı yanında ikincil faz gözlenmiştir. Fazlara uygulanan EDS analizi BaTa_2O_6 fazının (nokta 1) teorik kompozisyonuyla uyumlu olduğunu ve beklediği şekilde Eu katkısı içerdiğini göstermektedir. İkincil faza uygulanan EDS analizi XRD analizinde saptanan EuTaO_4 ikincil fazının (nokta 2) teorik kompozisyonu ile uyumludur (Şekil 4.33b.c).



Şekil 4.33 Isıl işleme tabi tutulan (1425 °C sıcaklıkta 20 saat) %40 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramik tozunun, (a) x5.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) Eu^{+3} katkılı BaTa_2O_6 fazı (nokta 1), (c) EuTaO_4 ikincil fazı (nokta 2)

Şekil 4.34 'de katkısız ve Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 numunelerinin SEM fotoğrafı verilmiştir. Eu_2O_3 katkı oranına bağlı olarak BaTa_2O_6 tane boyut değişimi incelendiğinde 1425 °C 'de 20 saat ısıtma işlemine tabi tutulan katkısız numunede 0,5-4,0 µm olan tane boyutu Eu_2O_3 katkı oranı arttıkça düşmektedir. %0,5 ile %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3

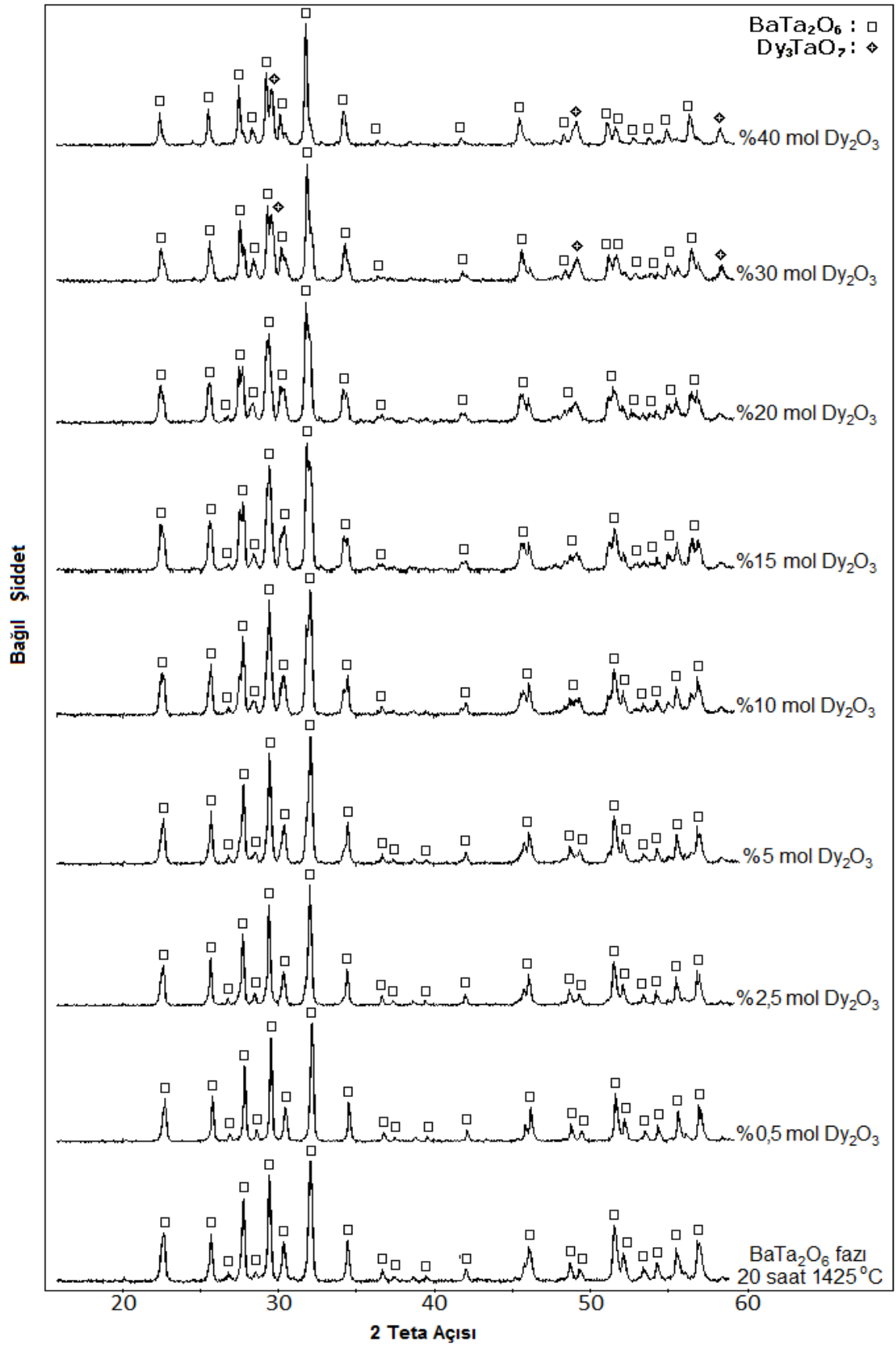
katkılı BaTa_2O_6 tozlarının yuvarlak şekilli ve birbirine benzer olduğu saptanmıştır. %0,5, %20 ve %40 mol Eu_2O_3 katkı oranlarında BaTa_2O_6 tane boyutu sırasıyla 0,5-3,0, 0,4-2,0 ve 0,3-1,5 μm şeklinde değişmektedir. Ayrıca, Şekil 4.34d 'de verilen SEM resminde %40 mol Eu_2O_3 katkılı tozun, küçük taneli BaTa_2O_6 fazı yanında iri taneli EuTaO_4 fazı görülmektedir. Bu fazın tane boyutları 2,0-8,0 μm aralığında değişmektedir.



Şekil 4.34 Katkısız ve farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılanarak 1425 °C'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarına ait x10.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) BaTa_2O_6 , (b) %5 mol Eu_2O_3 , (c) %20 mol Eu_2O_3 ve (d) %40 mol Eu_2O_3 (BaTa_2O_6 taneleri ve iri taneli EuTaO_4 yapısı)

4.3.1.2 Dy_2O_3 Katkılı BaTa_2O_6 Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri

%0,5-40 mol arasında farklı oranlarda Dy_2O_3 ile katkılanırılan ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 numunelerinin XRD sonuçları Şekil 4.35 'de verilmiştir. %20 mol Dy_2O_3 katkı oranına kadar (Eu_2O_3 katkılıda olduğu gibi) XRD paternlerinde herhangi ekstra bir pik gözlenmemiş olup, tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmiştir. Ancak, %5 mol Dy_2O_3 katkı miktarının üzerinde XRD piklerinde çatallaşmalar başlamış ve katkı oranı arttıkça çatallaşma miktarıda artmıştır.



Şekil 4.35 Katkısız ve % 0,5 ile % 40 mol arası farklı oranlarda Dy_2O_3 ile katkılandırılmış ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulmuş BaTa_2O_6 tozlarının XRD analizleri

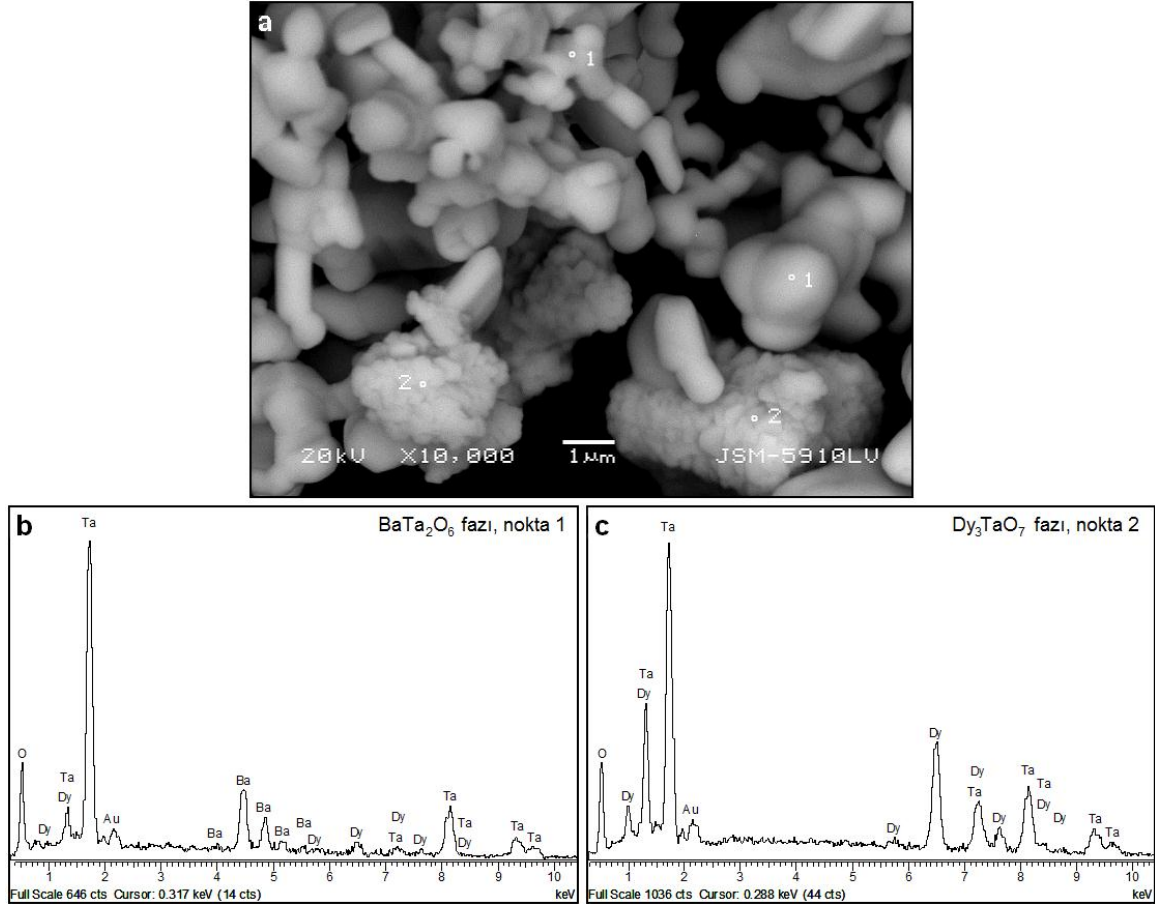
XRD paternlerinde çatallaşma olmaması, %5 mol Dy_2O_3 altındaki katkı oranlarında Dy^{+3} iyonları BaTa_2O_6 yapısında boş B konumlarına girerek katı eriyik oluşturmaları ve kristal yapıda herhangi bir distorsiyona neden olmadığı, %5 mol katkı oranı üzerinde ise kristal yapının distorsiyona uğradığı ve simetrisinin azaldığı şeklinde açıklanabilir. Dy_2O_3 ilavesi sonucu %0,5 ile %5 mol aralığında yapıya sürekli Dy^{+3} iyon girişleri olmakla beraber, Dy^{+3} iyonlarının kristal kafese girişleri yapıda herhangi bir distorsiyon neden olmamaktadır. Ancak, %5 mol katkı oranı üzerindeki katkılarda XRD paternlerinde çatallaşma meydana gelmesi kristal yapının düzensiz ve stres altında genişlediğini göstermektedir. Dolayısıyla, XRD analizlerinde %20 mol Dy_2O_3 katkı oranına kadar BaTa_2O_6 fazının tek fazlı yapı özelliğini koruduğu görülmektedir. Katkı oranı %30 mol oranına yükseldiğinde XRD piklerinde çatallaşma kaybolmakta ve Dy_3TaO_7 ikincil fazı (JCPDS Kart No.38-1405) oluşmaktadır. Dy_2O_3 katkı oranı arttıkça oluşan ikincil fazın miktarında artmaktadır. %30 mol katkılı XRD piklerinde çatallaşmanın kaybolması, ikincil faz oluşumunun kafes geometrisini dengeli hale getirerek stresli yapıyı ortadan kaldırdığı düşünülmektedir.

BaTa_2O_6 tetragonal TTB yapısında 1,60 Å yarıçaplı, 12 K.N. 'lı Ba^{+2} iyonları B konumlarına yerleşmektedir. BaTa_2O_6 yapısına katkılanılan Dy_2O_3 katkısının limiti Eu_2O_3 ile aynıdır. Bunun nedeni Dy^{+3} iyon yarıçapının (0,912 Å), Eu^{+3} iyon yarıçapına (0,947 Å) oldukça yakın olmasıdır. Bu nedenle, %5 mol oranına kadar Dy^{+3} iyonları TTB kristal yapıda B konumlarına yerleşmesi nedeniyle yapıda distorsiyona neden olmamaktadır.

BaTa_2O_6 yapısında Dy^{+3} iyonları kristal yapıda B konumlarına yerleşerek $\text{Ba}_5\text{Dy}_x\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ bileşiğini oluşturmakta, $x=1$ olduğunda tam dolu $\text{Ba}_5\text{Dy}_1\text{Ta}_{10}\text{O}_{30}$ veya $\text{BaDy}_{0,2}\text{TaO}_6$ halini almakta 0,2 Dy^{+3} atomik oranı ise %10 mol Dy_2O_3 katkı ilavesine karşılık gelmektedir. Eu_2O_3 katkılılarda olduğu gibi, kristalin teorik olarak %10 mol Dy_2O_3 ilavesine kadar tek fazlı özelliğini koruyacağı görülmektedir. Yapının %10 mol altında veya %5 mol üzerinde distorsiyona uğraması; formülde hesaplanan %10 mol oranında B konumlarının Dy^{+3} iyonlarıyla dolacağını ve yapıya yeni iyon girişlerinin distorsiyona neden olacağını teyit etmektedir. Yapıda distorsiyonun %10 mol altında başlamasının nedeni ise muhtemelen ısı işlem koşulları ile ilgilidir.

Dy_2O_3 katkılı numuneler SEM ve EDS kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.36a). %20 mol Dy_2O_3 katkısına kadar tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı gözlenirken, %40 mol Dy_2O_3 katkısında ise

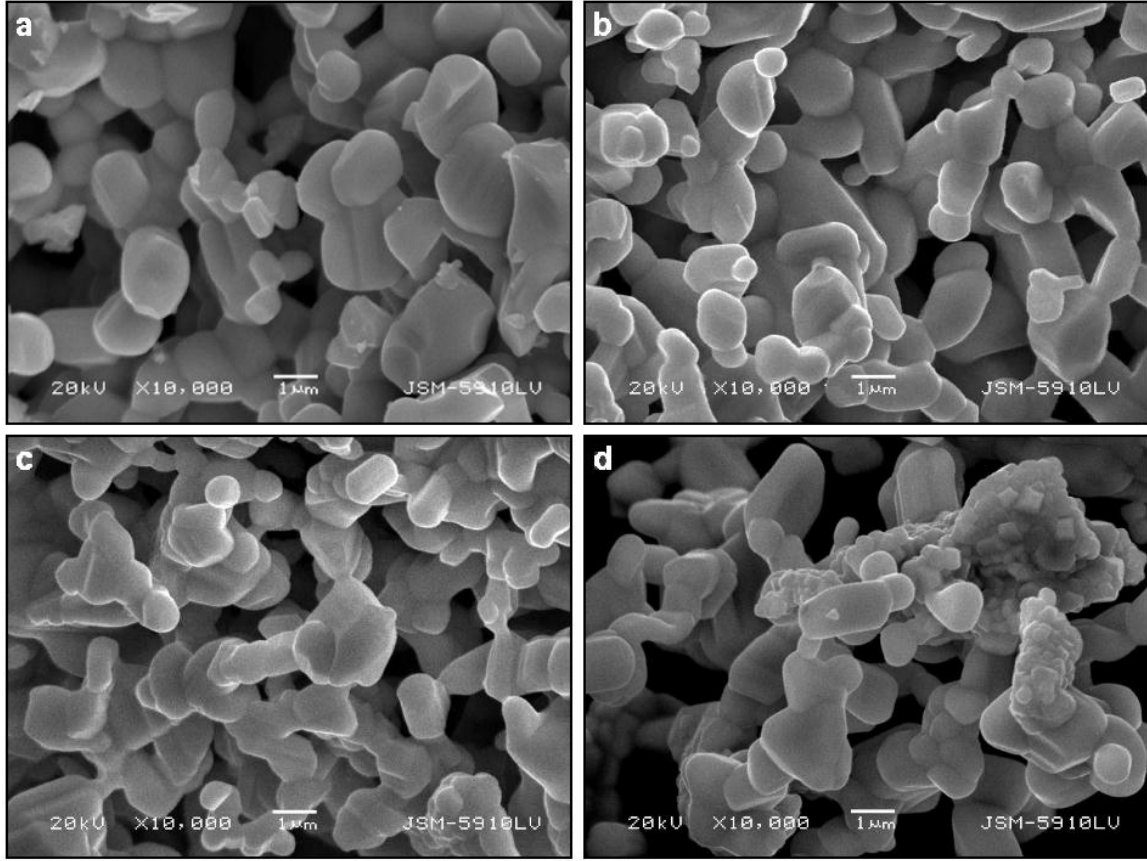
XRD analizinde saptandığı gibi BaTa_2O_6 ana fazı yanında ikincil faz gözlenmiştir. Fazlara uygulanan EDS analizi BaTa_2O_6 fazının (nokta 1) teorik kompozisyonuyla uyumlu olduğu ve beklendiği gibi Eu katkısı içerdiğini göstermektedir. İkincil faza uygulanan EDS analizi XRD analizinde de saptanan Dy_3TaO_7 ikincil fazının (nokta 2) teorik kompozisyonu ile uyumludur (Şekil 4.36b,c).



Şekil 4.36 Isıl işleme tabi tutulan (1425 °C sıcaklıkta 20 saat) %40 mol Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramik tozunun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçları, (b) Dy^{+3} katkılı BaTa_2O_6 fazı (nokta 1), (c) Dy_3TaO_7 ikincil fazı (nokta 2)

Şekil 4.37 'de katkısız ve farklı oranlarda Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramiklerinin SEM fotoğrafı verilmiştir. Dy_2O_3 katkı oranına bağlı olarak BaTa_2O_6 tane boyut değişimi incelendiğinde 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan katkısız numunede 0,5-4,0 µm olan tane boyutu Dy_2O_3 katkısı arttıkça düşmektedir. %0,5, %20 ve %40 mol Dy_2O_3 katkılarında BaTa_2O_6 tane boyutu sırasıyla 0,4-3,0 0,4-2,5 ve 0,5-2,0 µm şeklinde değişmektedir. Bunun yanında Dy_2O_3 katkı oranları BaTa_2O_6 tozlarının morfolojisini birbirine benzer olup, tozlar yuvarlak şekilli tanelerden oluşmaktadır.

Ayrıca, Şekil 4.37d 'de verilen SEM resminde %40 mol Dy_2O_3 katkılı tozun, küçük taneli $BaTa_2O_6$ fazı yanında küçük taneli aglomera Dy_3TaO_7 fazı görülmektedir. Bu fazın tane boyutları 0,3-0,8 μm aralığında olup, aglomera boyutları ise 2,0-12,0 μm aralığında değişmektedir.



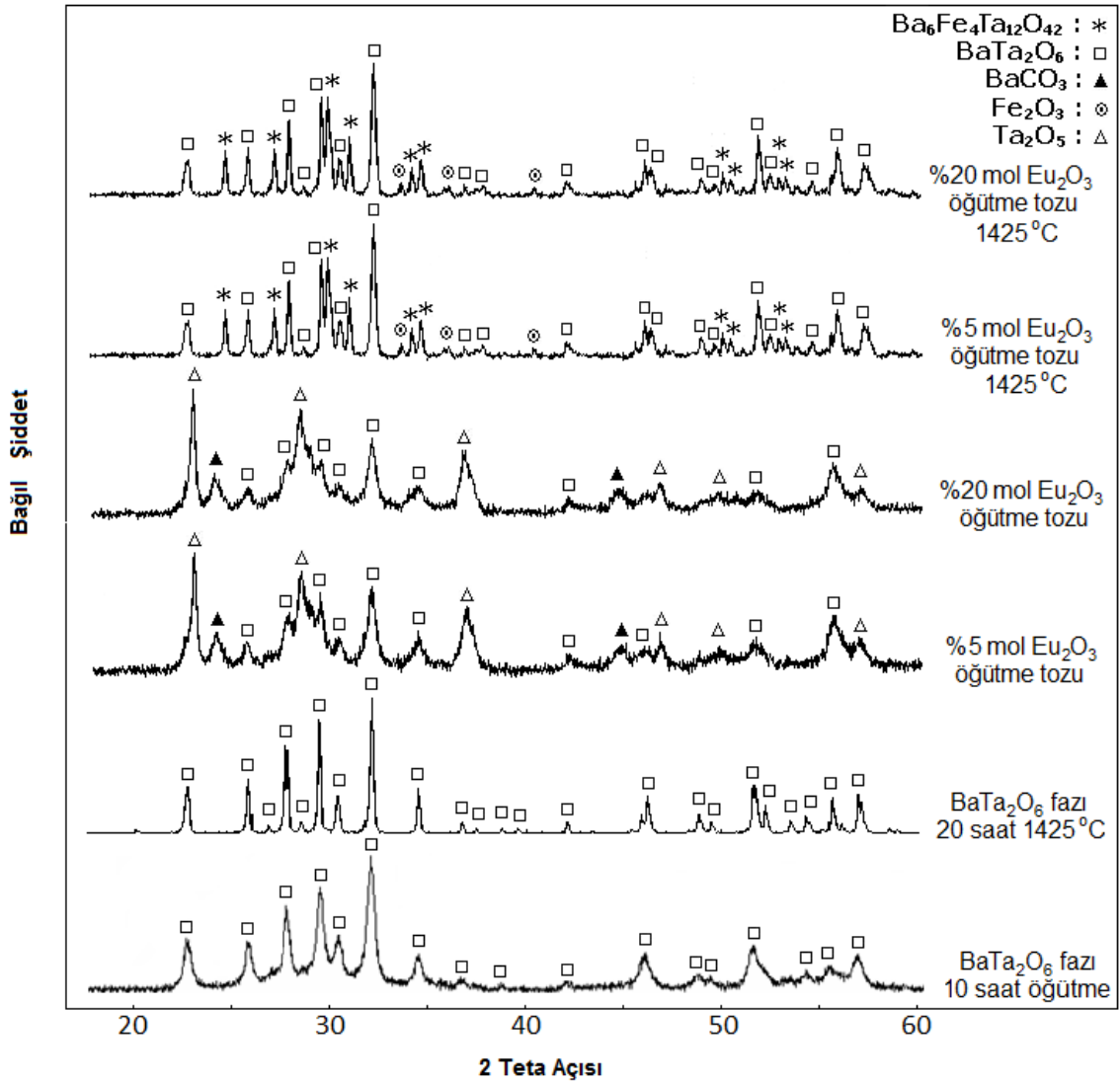
Şekil 4.37 Katkısız ve farklı oranlarda $BaTa_2O_6$ seramiğine katkılanarak 1425 °C'de 20 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan tozların x10000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, (a) $BaTa_2O_6$, (b) %5 mol Dy_2O_3 , (c) %20 mol Dy_2O_3 ve (d) %40 mol Dy_2O_3 ($BaTa_2O_6$ taneleri ve küçük taneli aglomera Dy_3TaO_7 yapısı)

4.3.2 Eu_2O_3 Katkılı $BaTa_2O_6$ Tozların Mekanokimyasal Üretimi ve Liç İşlemi

Eu_2O_3 katkılı $BaTa_2O_6$ tozları oksitlerin karışımı yanında aynı zamanda mekanokimyasal yöntemle üretilmiştir. Bunun nedeni, mekanokimyasal öğütme kaynaklı empüritelerin (Fe, Cr, Ni gibi) lüminesans özelliklere etkisinin incelenmesidir. Katkı olarak Eu_2O_3 'in Dy_2O_3 'e tercih edilmesinin nedeni ise Eu_2O_3 katkısının Dy_2O_3 'e göre daha yüksek emisyon vermesidir.

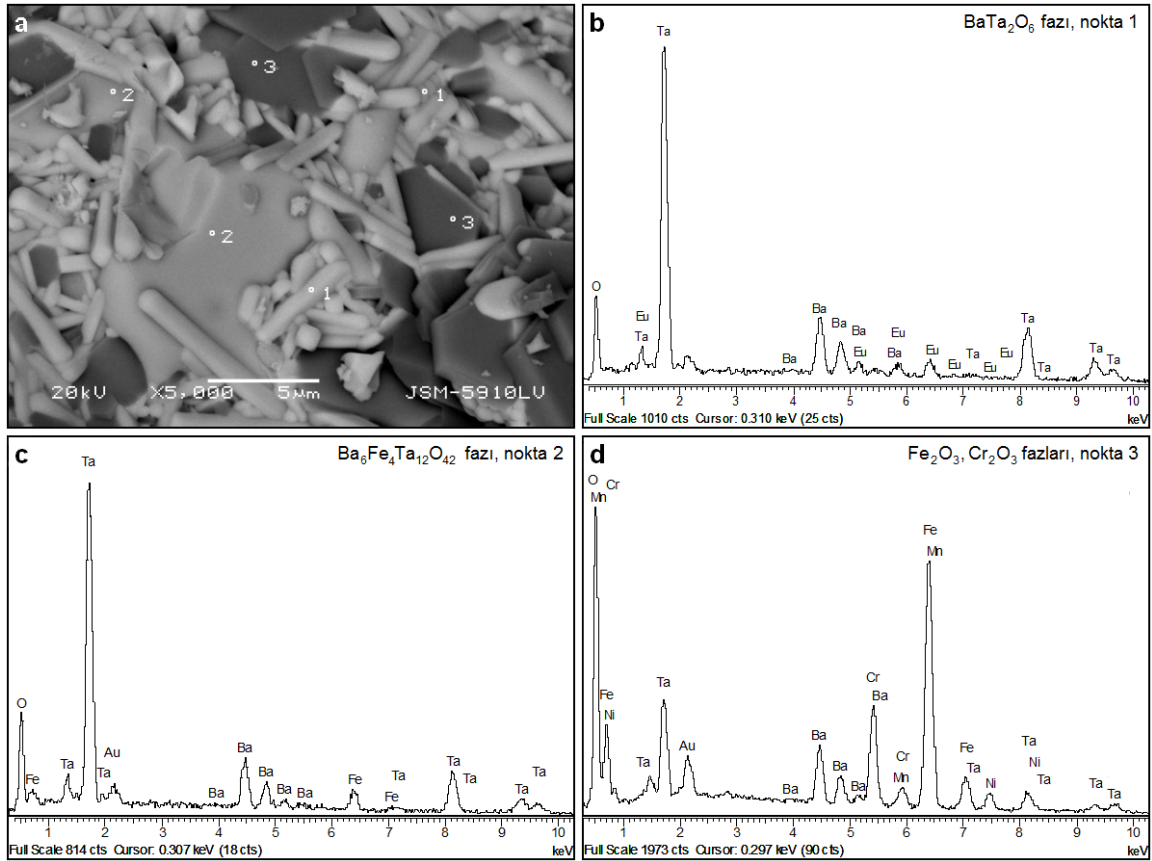
4.3.2.1 Eu_2O_3 Katkılı Öğütülmüş Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri

%5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozların 10 saat yüksek enerjili öğütme sonrası ve aynı tozların 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma sonrası XRD analizleri, oksitlerin karışımı ile üretilen ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan katkısız BaTa_2O_6 tozunun XRD analizleri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.38). %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaCO_3 ve Ta_2O_5 tozlarının 10 saat yüksek enerjili öğütme sonrası XRD piklerinde genişleme meydana gelmiş olup, bu durum amorf yapıda artış ve toz boyutunda meydana gelen küçülme nedeniyledir.



Şekil 4.38 Yüksek enerjili öğütmeyle üretilen %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozlarının 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma öncesi ve sonrası XRD paternlerinin; oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen katkısız BaTa_2O_6 tozu ve mekanokimyasal BaTa_2O_6 tozunun XRD paternleri ile karşılaştırılması

10 saat yüksek enerjili öğütmeye tabi tutulmuş ısıtılmış işlem görmüş ve görmemiş %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozlarının XRD paternleri birbirine oldukça benzerdir. 10 saat öğütme sonrası yapıda önemli oranda BaTa_2O_6 fazı oluşmasına rağmen, yapıda hala büyük oranda reaksiyona girmemiş Ta_2O_5 ve düşük oranda BaCO_3 fazları bulunmaktadır. Eu_2O_3 katkı oranının düşük olması nedeniyle XRD paterninde Eu_2O_3 fazı gözlenmemiştir. Mekanokimyasal yöntemle Eu_2O_3 katkısız BaTa_2O_6 üretiminde, 10 saat öğütme sonunda tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmesine karşılık [3], Eu_2O_3 katkısında ise aynı sürede tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilememiştir. Isıl işlem görmemiş %5 mol Eu_2O_3 katkılı tozun BaTa_2O_6 pikleri %20 mol Eu_2O_3 katkılıdan relatif olarak daha şiddetlidir. Bu sonuç mekanokimyasal öğütmede Eu_2O_3 ilavesinin BaTa_2O_6 oluşum reaksiyonunu çok azda olsa geciktirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.39 Yüksek enerjili öğütmeye üretilen %20 mol Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 5 saat ısıtılmış işlem gören seramiğin (a) x5.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) Eu katkılı BaTa_2O_6 taneleri (nokta 1), empürite demir içeriğine bağlı olarak oluşan yapılar (c) $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazı (nokta 2), (d) Fe-Cr oksit fazı (nokta 3)

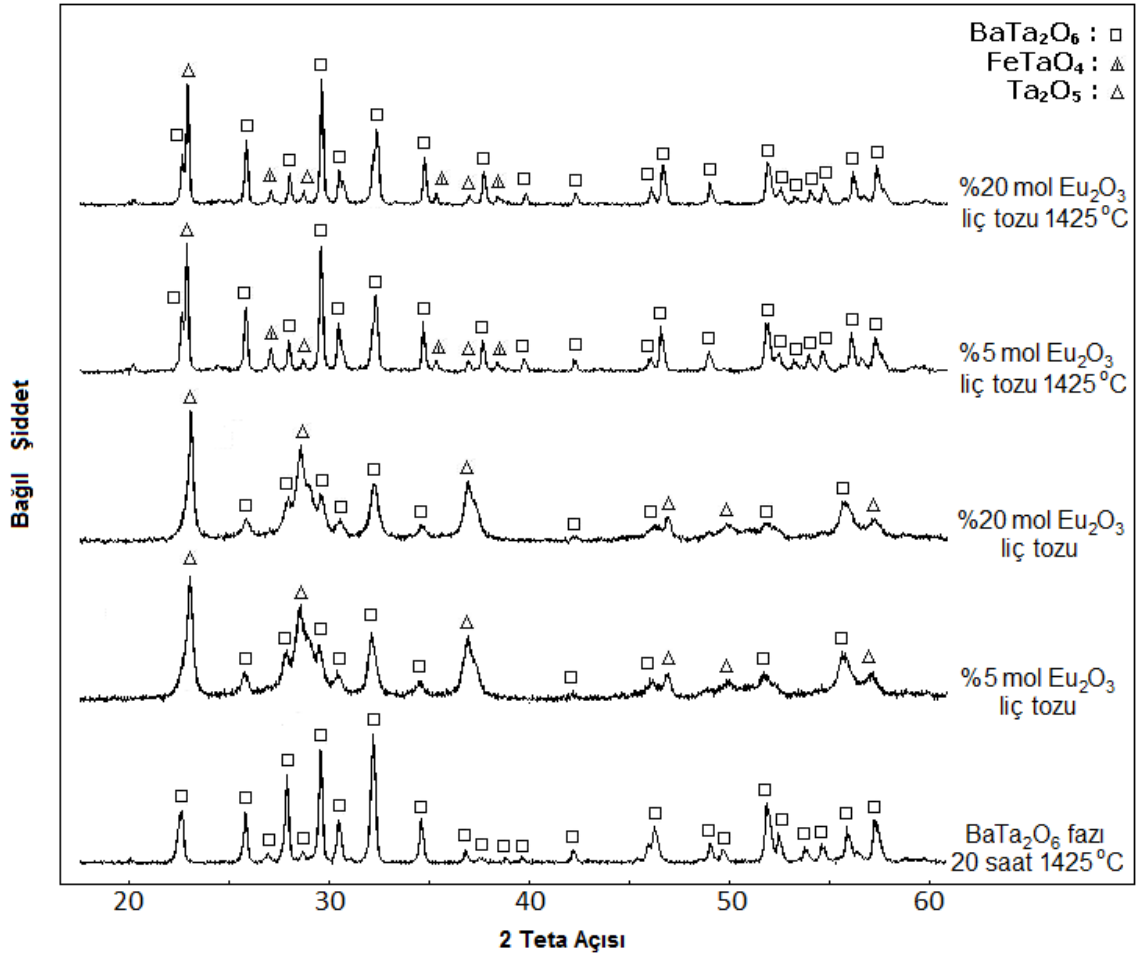
1425 °C 'de ısıt ışıl işlem görmüş %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı numunelerin XRD paternleri ise birbiriyle oldukça benzerdir. XRD analizlerinde BaTa_2O_6 fazı yanında, demir oksit ve $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazları saptanmıştır. %20 mol Eu_2O_3 katkısında dahi Eu içerikli bir faza raslanmamış olup, Eu_2O_3 fazı BaTa_2O_6 yapısında katı eriyik oluşturarak     nmektedir.

1425 °C 'de 5 saat ısıt ışıl işlemlle tabi tutulan %5 mol ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramikleri SEM ile incelenerek EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. şekil 4.39a 'da EDS analiz sonuçlarını gösteren SEM fotoğrafı verilmiştir. Analiz sonuçlarında, her iki katkı miktarında da Eu içerikli BaTa_2O_6 kristal fazı yanında XRD analizinde saptand ığı gibi   ğ t c  ortam kirlenmesine bağlı Fe içerikli baryum tantalat fazı ($\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$) ve Fe oksit fazları saptanmıştır. SEM ve EDS analizleri, uzun ve iğne şekilli tanelerden oluşan Eu içerikli BaTa_2O_6 fazını (nokta 1), genişleyen büyüklüğü ile Fe içerikli baryum tantalat sıvı fazını (nokta 2) ve levha şekilli tanelerden oluşan Fe-Cr-Mn oksit fazlarını (nokta 3) göstermektedir (şekil 4.39b,c,d).

4.3.2.2 Liç Edilen Eu_2O_3 Katkılı Tozların XRD, SEM ve EDS Analizleri

Liç işleminin Eu_2O_3 katkılı baryum tantalat tozuna etkisinin incelenmesi amacıyla mekanokimyasal yöntemle üretilen Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozları optimum liç koşulları kullanarak (105 °C sıcaklık, 3 saat süre, 12 Molar   zelti konsantrasyonu) liç edilmiştir.

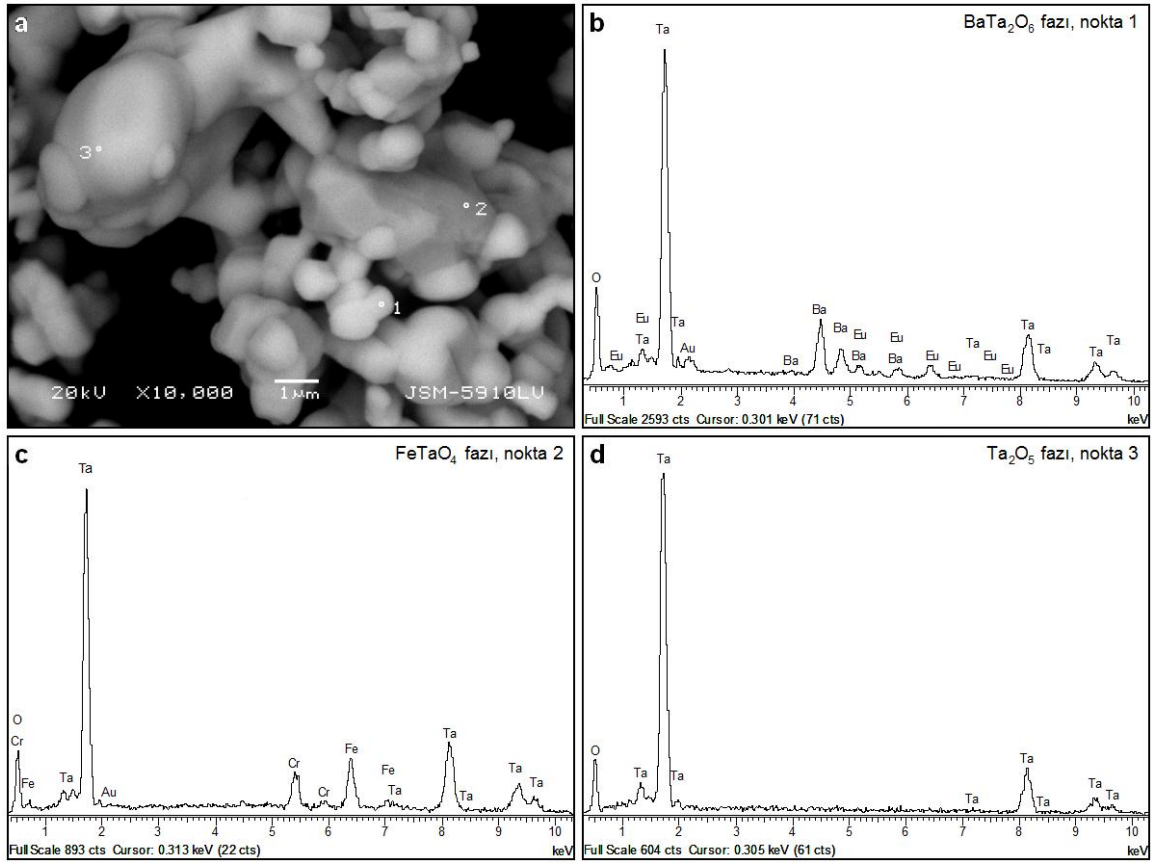
XRD analizleri, %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaCO_3 ve Ta_2O_5    tme tozlarının liç sonrası piklerin taban gürültüsünün azalması ve taban seviyesinde meydana gelen düşmeler yapıda amorf fazın azald ığını göstermektedir. Ta_2O_5 ve BaTa_2O_6 pik şiddetlerinde bir düşüş olmaması bu fazların liç işleminde stabil kald ığını ve     nmediğini gösterirken, kaybolan BaCO_3 pikleri ve amorf fazda bulunan Eu_2O_3 fazları, muhtemelen empüriteler ile birlikte liç çözeltisine geçtiğini göstermektedir (şekil 4.40). Bu sonucu; liç edilmiş tozlara uygulanan EDS analizlerinin, liç öncesi öğütme tozuna göre daha düşük oranda Eu ve Ba içermesi desteklemektedir. Ayrıca, EDS analizleri, XRD analiz sonuçlarını teyit etmekte demir ve diğer empüriteler liç işleminde     lmesine karşılık, Ba ve Eu miktarlarında da azalma olmaktadır. %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı 1425 °C 'de ısıt ışlem gören liç tozlarının XRD analizlerinde, liç ile giderilemeyen demir içeriğinin neden olduğu FeTaO_4 fazı ve düşük oranda Ta_2O_5 fazı bulunmuştur.



Şekil 4.40 Yüksek enerjili öğütme sonrası liç edilen %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozların, 1425 °C 'de 5 saat ısıtma işlem öncesi ve sonrası XRD paternlerinin; oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen katkısız BaTa_2O_6 tozunun XRD paternleri ile karşılaştırılması

Liç tozunda bulunan Ta_2O_5 1425 °C ısıtma işlem sıcaklığında reaksiyona girerek baryum tantalat fazına dönüşmüş ve liç sonrası geniş olan XRD pikleri keskin şekle dönüşerek kristalinitenin arttığını göstermiştir.

%5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı liç edilmiş BaTa_2O_6 tozu 1425 °C 'de 5 saat ısıtma işlem sonrası SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.41a 'da EDS analiz sonuçlarını gösteren SEM fotoğrafı verilmiştir. Sonuçlar, her iki katkı miktarında da XRD analizinde saptandığı gibi Eu içerikli BaTa_2O_6 kristal fazı ile birlikte demir empüritesine bağlı FeTaO_4 fazı saptanmıştır. SEM ve EDS incelemeleri, yuvarlak tanelerden oluşan Eu içerikli BaTa_2O_6 fazının (nokta 1), BaTa_2O_6 tanelerini çevreleyen FeTaO_4 sıvı fazını (nokta 2) ve reaksiyona girmemiş Ta oksit fazını (nokta 3) göstermektedir (Şekil 4.41b,c,d).

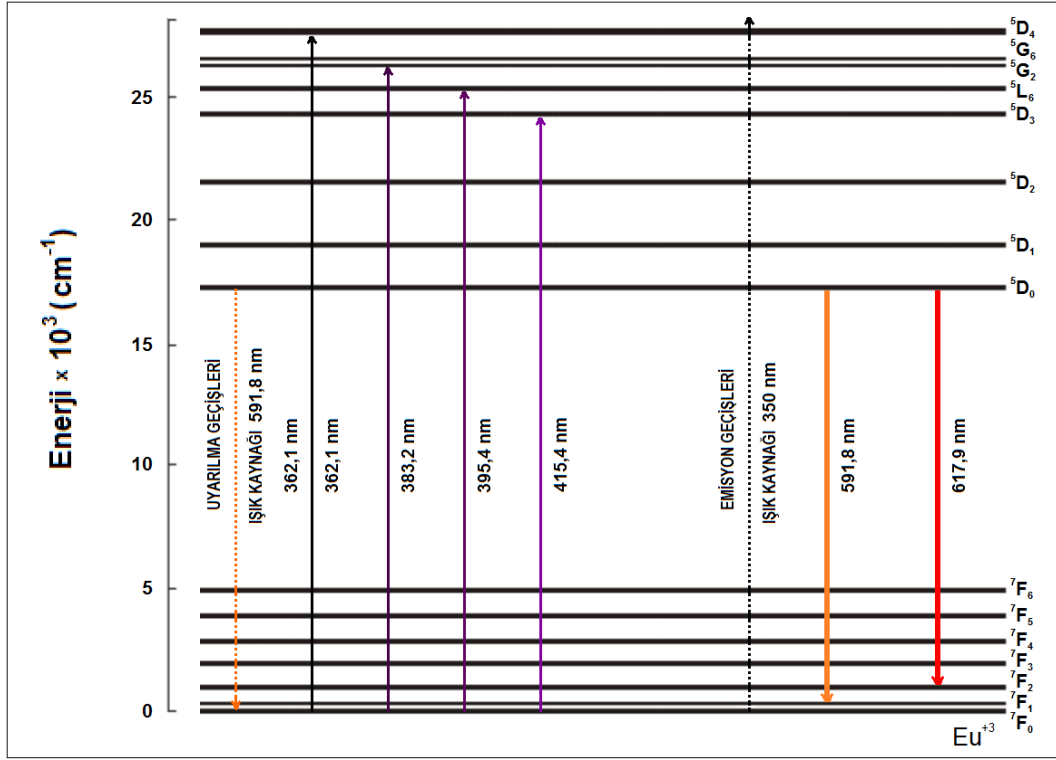


Şekil 4.41 Yüksek enerjili öğütme sonrası HCl asit ile liç edilen, %20 mol Eu₂O₃ katkılı ve 1425 °C'de 5 saat ısıtım işlemi gören tozun, (a) x10.000 büyütmede SEM (BE) geri saçılımlı elektron mikroyapı fotoğrafı ve EDS analiz sonuçlarını gösteren noktalar, (b) Eu katkılı BaTa₂O₆ taneleri (nokta 1), (c) empürite demir içeriğine bağlı olarak oluşan FeTaO₄ fazı (nokta 2), (d) Ta-oksit fazı (nokta 3)

4.3.3 Oksitlerin Karışımı Yöntemiyle Üretilen Eu₂O₃ ve Dy₂O₃ Katkılı BaTa₂O₆ Tozların Floresans Spektrofotometre Analizleri

4.3.3.1 Eu₂O₃ Katkılı TTB-BaTa₂O₆ Tozların Fotolüminesans Özellikleri

Katkısız BaTa₂O₆ tozu ve %0,5 ile %40 mol arası farklı oranlarda Eu₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ tozlarının spektrofotometrik analizleri yapılmıştır. Katkısız BaTa₂O₆ tozunda lüminesans bantları görülmemesine karşılık, Eu₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ tozlarda emisyon pikleri 570 ile 645 nm dalgaboyu aralığında, uyarılma pikleri ise 300 ile 440 nm dalgaboyu aralığında elde edilmiştir. Eu₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ tozların uyarılma ve emisyon geçişleri Şekil 4.42 'deki diyagramda verilmiştir. Diyagramda Eu⁺³ iyonunun elektronik düzenine ait enerji seviyelerini gösteren ⁵D₀→⁷F₂ ve ⁵D₀→⁷F₁ emisyon geçişleri görülmektedir. Bu geçişler 5s² ve 5p⁶ kabukları ile perdelenmiş olan 4f kabuğunda gerçekleşir [116].



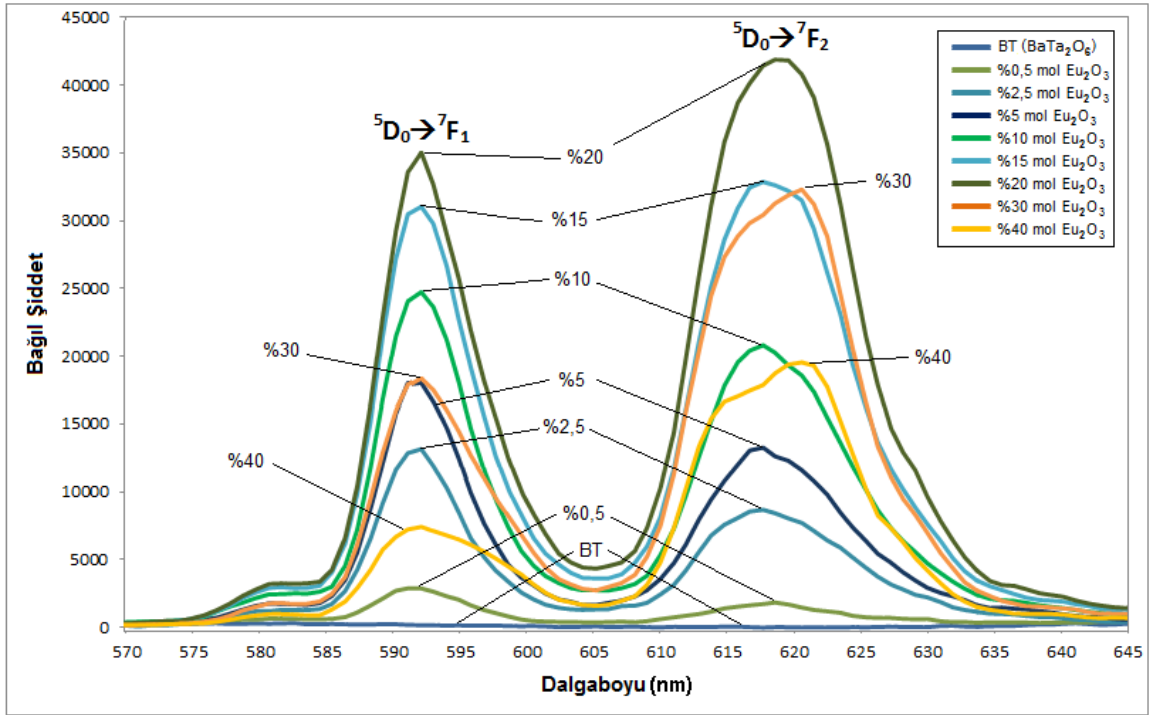
Şekil 4.42 Oksitlerin karışımı ile üretilen Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramik tozuna ait, Eu^{+3} iyonunun elektronik düzeninde emisyon ve uyarılma geçişlerinin Perrin–Jablonski diyagramı ile gösterimi

BaTa_2O_6 toz numunelerinin emisyon ölçümleri için, $^5\text{D}_4$ enerji seviyesi ve üzerinde yer alan seviyeye 350 nm dalgaboylu ışık kaynağı ile uyarılmıştır. Foton çoklayıcı tüp (PMT) voltajı 600 volt olarak seçilerek emisyon ve uyarma ölçümleri için aynı değer kullanılmıştır. Uyarılan $^5\text{D}_4$ üzerindeki enerji seviyesi ile $^5\text{D}_0$ enerji seviyesi arasında ışısız süreçler meydana gelmiş ve devamında $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591,8 nm) ile $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617,9 nm) emisyon geçişleri gözlemlenmiştir.

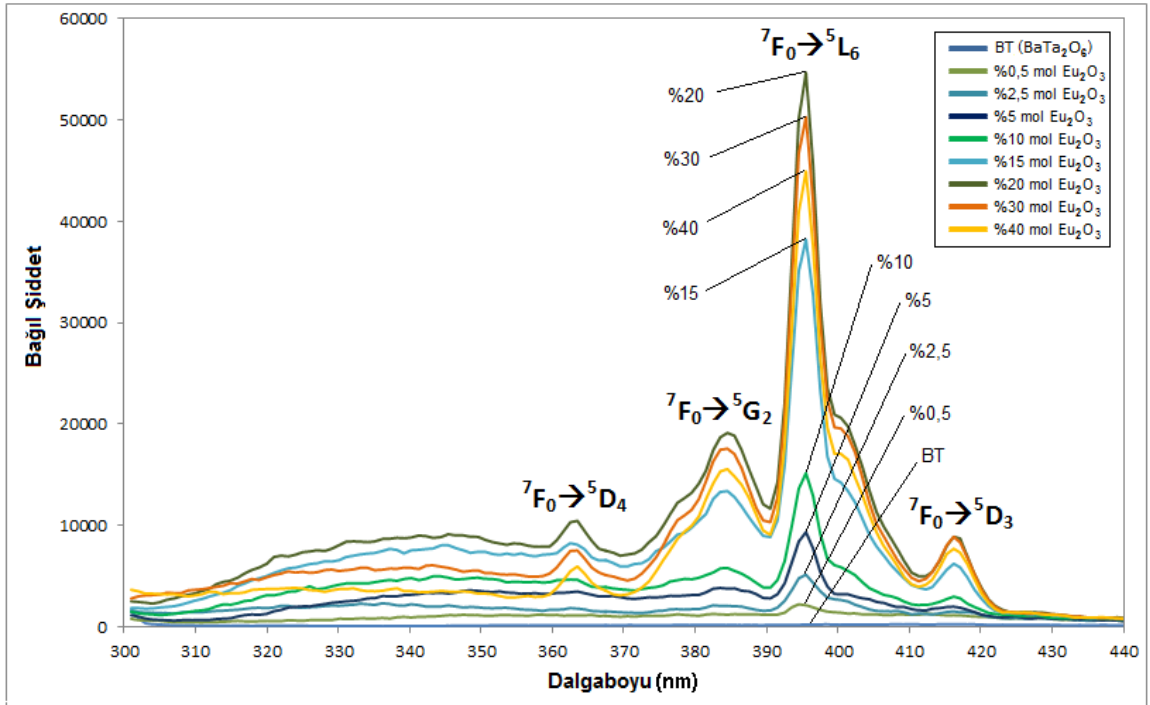
Kristal yapıda bulunan Eu^{+3} nadir toprak iyonunun, elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişlerinde kırmızı emisyon gözlenirken, manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişlerinde ise turuncu emisyon gözlenir [140]-[143].

Floresans spektrofotometre analizlerinde %0,5 ile %40 mol aralığında Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozların manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591,8 nm) ve elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617,9 nm) bant geçişlerinden elde edilen emisyon sonuçları Şekil 4.43 'de verilmiştir.

Dalgaboyu 591,8 nm olarak seçilen ışık kaynağı ile elde edilen emisyon geçişinden $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (362,1 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ (383,2 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (395,4 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (415,4 nm) uyarılma geçişleri bulunmuştur (Şekil 4.44).



Şekil 4.43 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı ve 1425°C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (elektrik dipol), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları



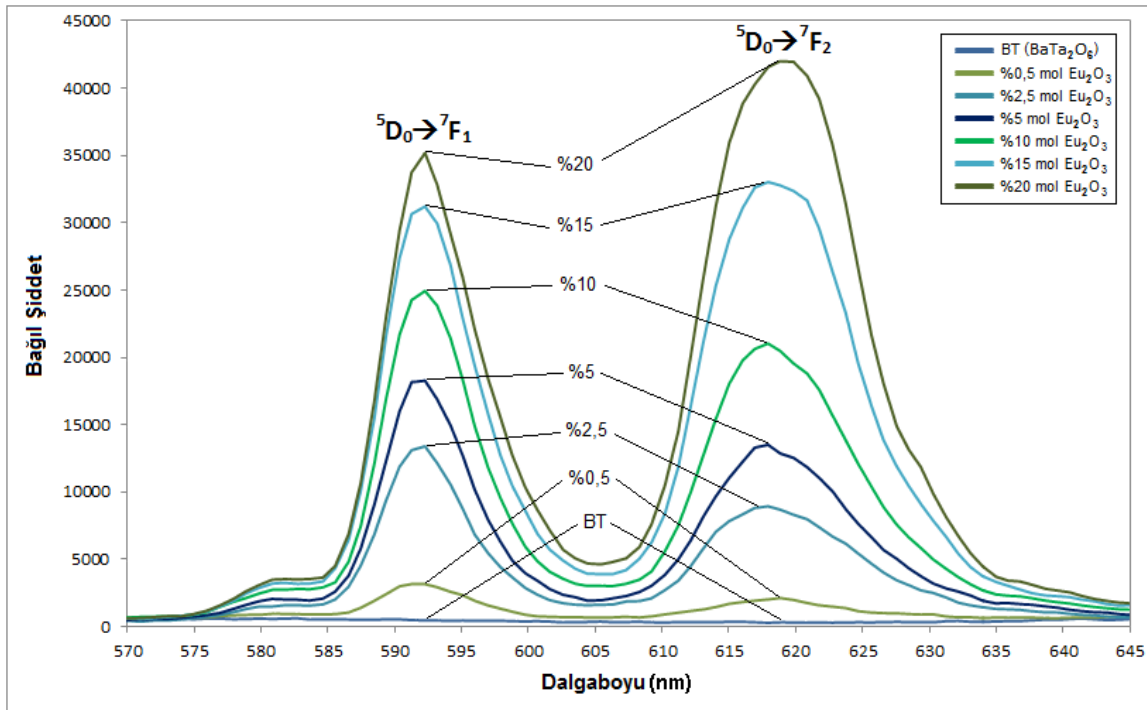
Şekil 4.44 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı, 1425°C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 seramiğinin emisyon dalga boyu 591,8 nm seçilen ışık kaynağından elde edilen emisyon geçişinden $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ ve $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ geçişlerine ait uyarılma spektrumları

%0,5 ile %40 mol aralığında Eu_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozların lüminesans sonuçlarına göre üç sonucun ortaya çıktığı tesbiti yapılarak incelenmiştir:

- %0,5 ile %20 mol aralığında Eu_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozları Eu^{+3} katkı iyonu artışına bağlı olarak manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ve elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişlerinde emisyon şiddetleri artış göstermiştir.
- %20 ile %40 mol aralığında Eu^{+3} katkı iyonu artışına bağlı olarak manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ve elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişlerinde emisyon düşüşleri veya konsantrasyon sönümlemesi olarak tanımlanan durumdan meydana gelmiştir.
- %0,5 ile %40 mol aralığında Eu^{+3} katkı iyonu artışına bağlı olarak, elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişinin emisyonu manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişinin emisyonundan daha fazla artış göstermiş veya asimetriklik şeklinde tanımlanan durum meydana gelmiştir.

4.3.3.1.1 Eu_2O_3 Katkı TTB- BaTa_2O_6 Yapısı ve Emisyon Oluşması

%0,5 ile %20 mol aralığında Eu_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozlarının analizlerinde elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişinin kırmızı ve manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişinin turuncu emisyonları artış göstermiştir (Şekil 4.45).



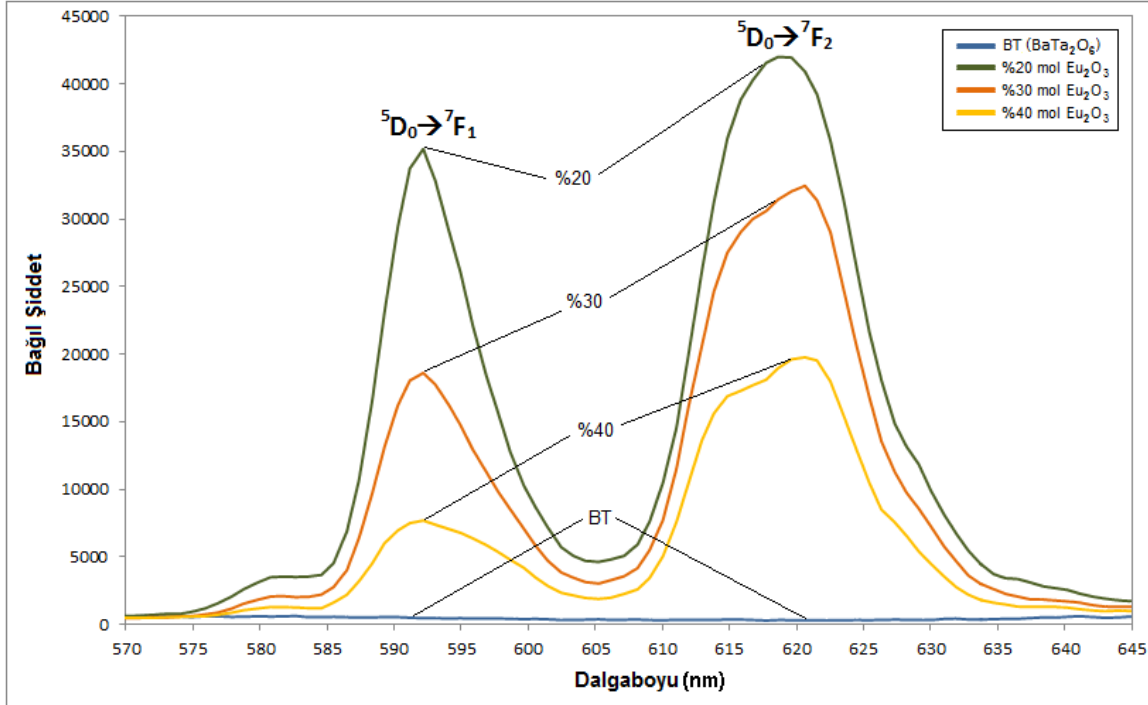
Şekil 4.45 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5-20 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkı ve 1425°C 'de 20 saat ısıtılma işlemi tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (elektrik dipol), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları

BaTa₂O₆ seramiği %20 mol Eu₂O₃ katkının altındaki katkılarda emisyon gösterebilir, yüksek emisyon şiddetleri %20 mol katkıda meydana gelmiştir. BaTa₂O₆ seramiğinin %20 mol Eu₂O₃ katkılama oranında meydana gelen maksimum emisyon pik şiddetleri, TTB kristalde B yerleşimlerinin Eu⁺³ iyonları ile tam dolu olacağı konumun veya %10 mol Eu₂O₃ üzerinde bir orana karşılık geldiği görülmektedir.

BaTa₂O₆ seramiğine Eu₂O₃ katkılanması sonucunda meydana gelen emisyonlar BaTa₂O₆ seramiğinin lüminesans seramik malzeme olarak olumlu sonuçlar sergilediğini ortaya koymuştur.

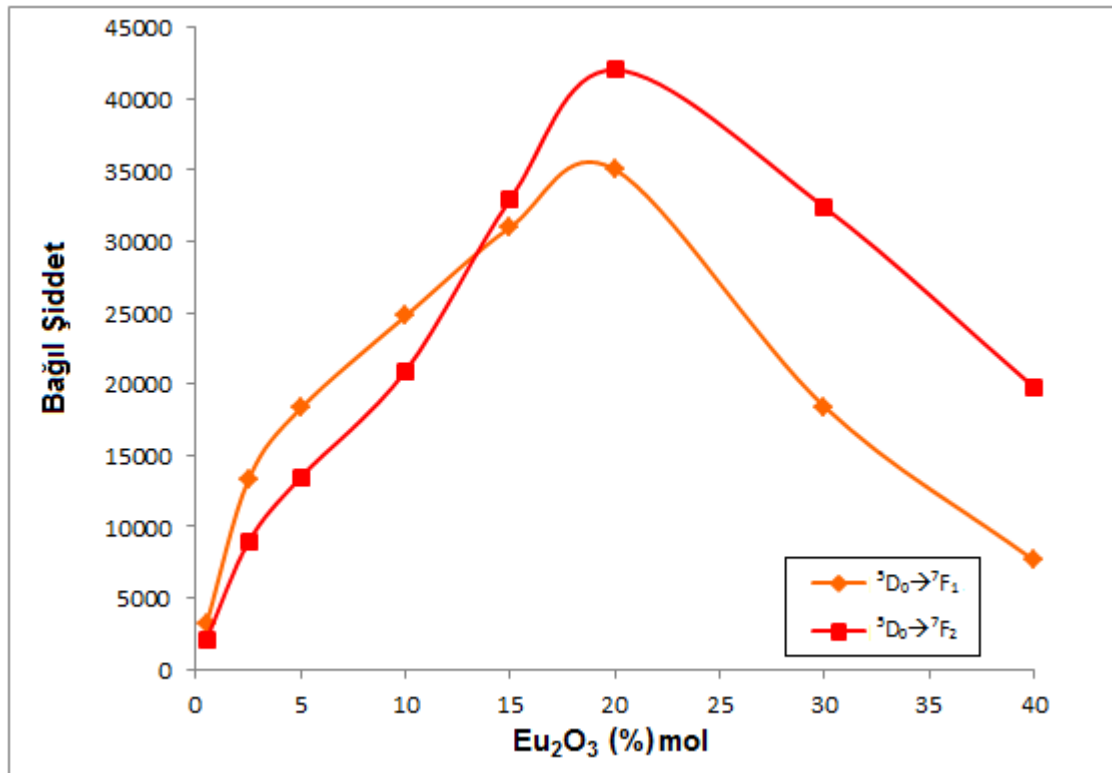
4.3.3.1.2 Konsantrasyon Sönümlemesi

Şekil 4.46 'da verilen spektrofotometrik analizlerde %20 mol üzeri %30 ve %40 mol Eu₂O₃ oranlarda Eu⁺³ iyon artışının elektrik dipol ⁵D₀→⁷F₂ geçiş emisyonunda ve manyetik dipol ⁵D₀→⁷F₁ geçiş emisyonunda düşmeye neden olması, konsantrasyon sönümlemesi [116] şeklinde tanımlanmaktadır. Konsantrasyon sönümlemesi literatür bilgisi verilerek incelenmiştir.



Şekil 4.46 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %20 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu₂O₃ katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma işlemine tabi tutulan BaTa₂O₆ seramik tozlarının ⁵D₀→⁷F₂ (elektrik dipol), ⁵D₀→⁷F₁ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları

Konsantrasyon sönümlmesi malzemeyi karakterize eden durum olup yüksek oranda RE^{+3} iyon konsantrasyonunun neden olduğu ışımsız durulma sürecidir. Bu durum birbirine yakın mesafelerde yerleşen RE^{+3} iyonları arasındaki enerji transferi ve kristal yapı kusurları ile açıklanır [21],[141]. Konsantrasyon sönümlemesinin geniş anlamda iki nedeni şu şekilde açıklanmaktadır. Birinci nedeni: Uyarılma enerjisi verimli enerji transferi nedeniyle emisyon göstermeden çok sayıda merkeze aktarılabilir. Bu yüzden, en saf kristallerde bile bir miktar safsızlık veya belirli kristal kusurlarının bulunması, uyarılma enerjisinin transfer edileceği alıcı konumuna dönüşmesine neden olabilir ve enerji transfer edilirken kaybolduğu için luminesans olayı bastırılmış olur. Bu merkezlerle bastırılan emisyon, taban seviyesine multifonon veya infrared emisyonu şeklinde dönebilir. Bu merkezlere katil tuzaklar veya sönümlleme tuzakları denir [116]. İkinci nedeni: Uyarılma enerjisi lüminesans merkezlerinin arasında göç etmeksizin konsantrasyon sönümlenmesi gerçekleşebilir. Uyarılma enerjisi, çapraz sönümlleme (cross relaxation) mekanizması nedeniyle, birbirine yakın iki eşdeğer merkez arasında emisyon halini kaybeder. Uyarılma enerjisi, bu merkezlerin biri alıcı diğeri verici olurken aralarında transfer edilerek lüminesans olayı önlenir [116].



Şekil 4.47 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Eu_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan $BaTa_2O_6$ seramik tozlarının emisyon-konsantrasyon değişimi

Şekil 4.47 'de verilen elektrik geçiş ve manyetik geçiş emisyonları-mol değişimi eğrisinde Eu_2O_3 artışına bağlı olarak %0,5 ile %20 mol aralığında emisyonlar artış göstermekte, %20 ile %40 mol aralığında ise emisyonlar azalmakta veya konsantrasyon sönümlemesi meydana gelmektedir. Spektroflorometrik analizlerde, %10 mol altında manyetik dipol geçişlerin etkili olduğu simetri düzenli yapı; %10 ile %20 mol aralığında ise elektrik dipol geçişlerin etkili olduğu asimetrik düzenli yapı meydana gelmektedir. %10 mol üzerinde yapıda yüksek Eu^{+3} varlığı nedeniyle giderek birbirine yakın konuma gelen Eu^{+3} iyonları ve %20 ile %40 mol aralığındaki Eu_2O_3 oranlarında ortaya çıkan EuTaO_4 ikincil fazı nedeniyle uyarılma enerjisi Eu^{+3} merkezleri arasında transfer edilerek konsantrasyon sönümlemesine neden olduğu düşünülmektedir.

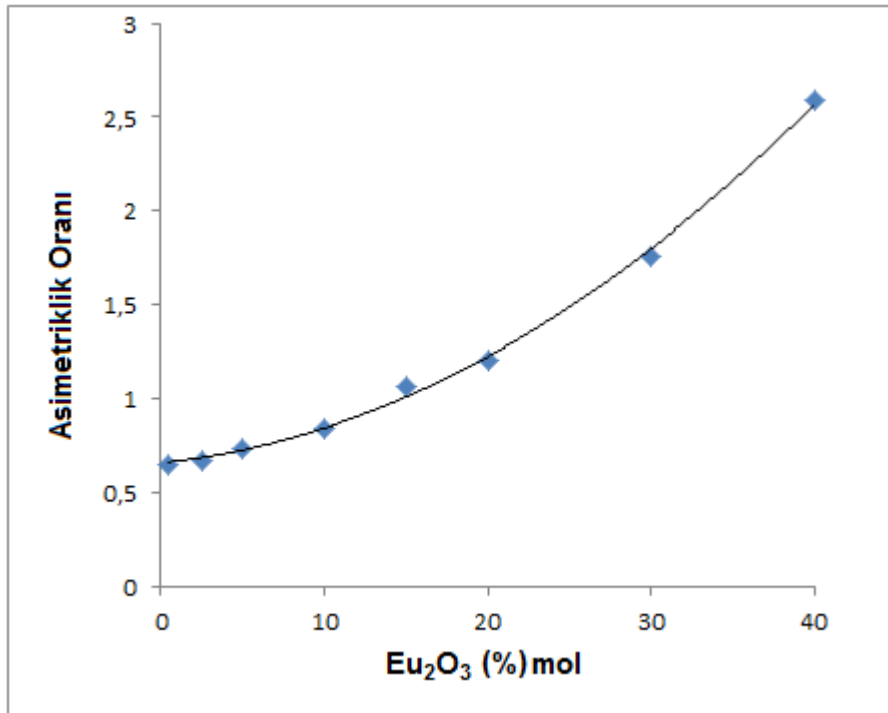
Isıl işlem esnasında yüksek oranda Eu^{+3} iyonu varlığına bağlı olarak; Eu^{+3} iyonları tanenin iç kısımlarına difüzyon olmadan tane yüzeyinde birikebilir. Yüzeyde biriken Eu^{+3} iyonları uyarılma enerjisini kendi aralarında transfer ederek emisyon azalmasına neden olması sonucunda [144] konsantrasyon sönümlemesi gerçekleşebilir. Bu nedenle, katkı artışına bağlı olarak özellikle tane yüzeylerinde yoğun miktarda Dy^{+3} iyonu içeren lüminesans merkezlerinin birikmesi, uyarılma enerjisinin absorbe edilerek emisyon düşüşünde etkili olabilecek diğer bir nedendir.

4.3.3.1.3 Asimetriklik Oranı

Floresans spektrofotometre analizlerinde %0,5 ile %40 mol aralığında Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramiğinin elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişinin kırmızı emisyonu, manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişinin turuncu emisyonundan daha yüksek oranda artış göstermiştir.

Genel olarak, Eu^{+3} iyonları kristal kafese yerleştiğinde iyonların yerleşimi ters simetri düzeninde ise manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişi baskın olup, yerleşim düzeni ters simetri düzeninde değil ise $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişi baskındır. Ayrıca Eu^{+3} iyonu ters simetri düzenli manyetik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişinde kristal alan değişimlerinden son derece sınırlı etkilenir. Diğer taraftan simetri düzeni, elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişinde kristalin statik elektrik alan değişimine veya dış çevre etkilerine aşırı derecede duyarlı özelliktedir. Dolayısıyla, elektrik dipol $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişlerinde Eu^{+3} iyonu bölgesel simetriye sahip olup, simetri bölgesel kristal alana bağlı olarak değişmektedir [21],[141],[145].

Elektrik ve manyetik emisyon şiddetleri arasında tanımlanan (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/(${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) oranı, asimetriklik oranını verir ve kristal kafese yerleşen Eu^{+3} iyonlarının ters simetriden, sapma veya uzaklaşma derecesini gösterir [145]. Asimetriklik oranı, Eu_2O_3 katkılı tozların lüminesans sonuçlarını gösteren %0,5 ile %20 ve %20 ile %40 mol Eu_2O_3 aralıklarına ait spektrumlarından, sırasıyla Şekil 4.45 ve Şekil 4.46 'dan hesaplanmıştır. Elektrik dipol ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ve manyetik dipol ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ geçiş emisyonlarının şiddetleri her katkı oranına göre hesaplanarak elde edilen sonuçlar (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)/(${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$) asimetriklik oranı-mol değişim diyagramında verilmiştir (Şekil 4.48). Asimetriklik oranı %0,5 mol katkıda 0,65 iken bu oran artış göstererek, %20 mol katkıda 1,20 şeklinde, %40 mol katkıda ise 2,59 hesaplanmıştır.



Şekil 4.48 Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramiğine ait asimetriklik oranı ile %0,5 ve %40 aralığındaki mol değişim eğrisi

Başlangıçtan, %10 mol oranına kadar asimetriklik oranı yatay şekildedir. Bu durum, kristalde boş B konumlarına tamamen yerleşen Eu^{+3} iyonlarının kendisini kuşatan bağ iyonlarıyla ters simetri düzeninde yerleştiğini göstermektedir. Katkı miktarı %10 mol üzerine çıktığında ise, asimetriklik oranı hızlanma göstermiştir. BaTa_2O_6 yapısına %10 mol üzeri Eu_2O_3 oranlarda kristale yerleşen Eu^{+3} iyonları, kristalin statik elektrik alanını değişime uğrattığı ve kristal alandaki bu değişim nedeniyle Eu^{+3} iyonlarının ters simetri düzeninden uzaklaştığı düşünülmektedir. Eu^{+3} iyon girişleri sonucu %10 ile %20 mol arası

stres altında genişleyen yapıda asimetriklik oranı hızlanma göstermiş olup, %20 mol üzerinde ise ikincil fazın varlığı ve/veya Eu^{+3} iyonlarının tane yüzeylerinde birikmesi konsantrasyon sönümlemesi yanında asimetriklik oranının yükselmesine neden olmuş olabilir. Başlangıçta, turuncu emisyonu sahip ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ geçişlerin etkili olduğu yapıda, asimetriklik oranının artmasına bağlı olarak kırmızı emisyon ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geçişli yapının baskın olduğu özellik görülmektedir.

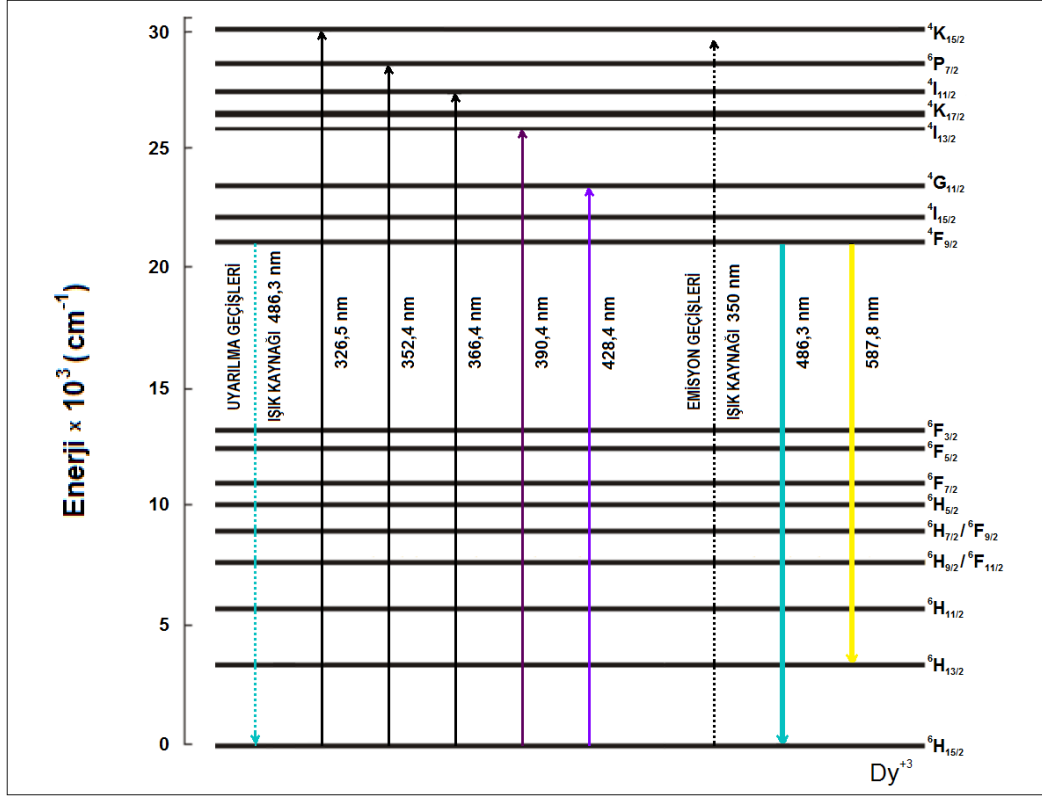
4.3.3.2 Dy_2O_3 Katkılı TTB- BaTa_2O_6 Tozların Fotolüminesans Özellikleri

Katkısız BaTa_2O_6 tozu ve %0,5 ile %40 mol arası farklı oranlarda Dy_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozların spektrofotometrik analizleri yapılmıştır. Katkısız BaTa_2O_6 tozunda lüminesans bantları görülmemesine karşılık, Dy_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozlarda emisyon pikleri 450 ile 620 nm dalga boyu aralığında, uyarılma pikleri ise 300 ile 440 nm dalga boyu aralığında elde edilmiştir. Dy_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozlarının uyarılma ve emisyon geçişleri verilmiştir (Şekil 4.49). Dy^{+3} iyonunun enerji seviyelerini gösteren elektronik düzeninde $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ ve $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ emisyon geçişleri diyagramda görülmektedir. Bu geçişler $5s^2$ ve $5p^6$ kabukları ile perdelenmiş olan 4f kabuğunda gerçekleşir [116].

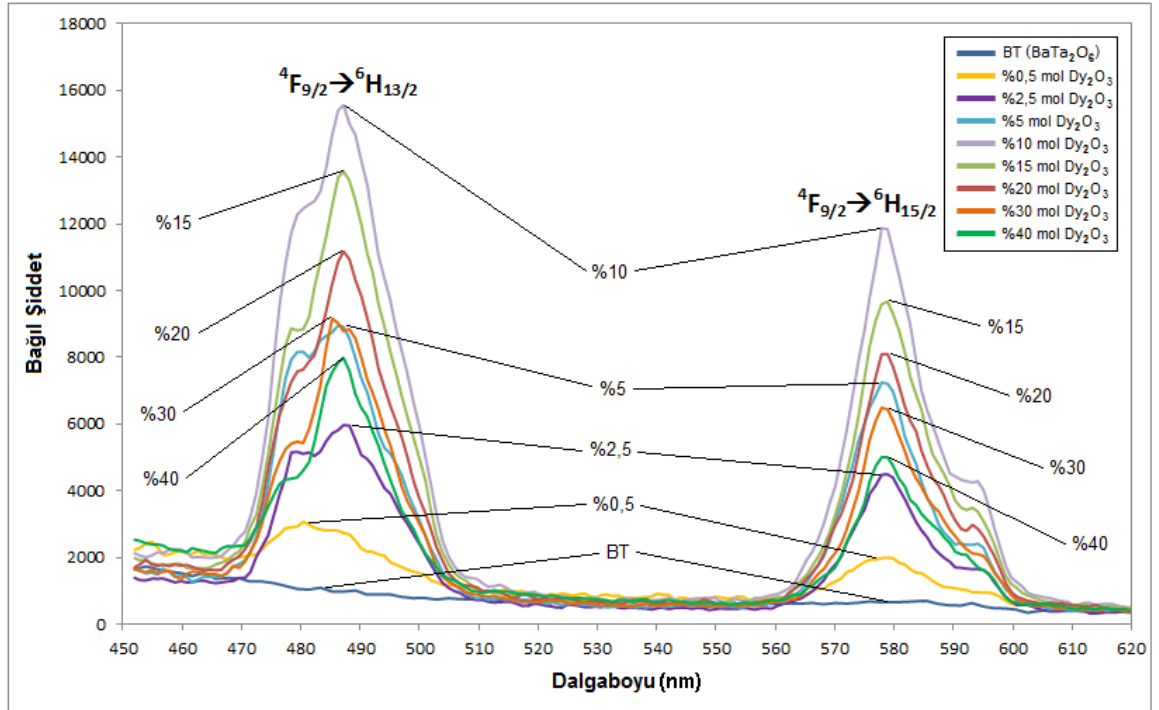
BaTa_2O_6 toz numunelerinin emisyon ölçümleri için, $^6\text{P}_{7/2}$ enerji seviyesi üzerinde ve $^4\text{K}_{15/2}$ altında kalan seviyeye 350 nm dalga boyu ışık kaynağı ile uyarılmıştır. Foton çoklayıcı tüp (PMT) voltajı 600 volt olarak seçilerek emisyon ve uyarma ölçümleri için aynı değer kullanılmıştır. Uyarılan $^6\text{P}_{7/2}$ üzerindeki enerji seviyesi ile $^4\text{F}_{9/2}$ enerji seviyesi arasında ışımaz süreçler meydana gelmiş ve devamında $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (486,3 nm) ile $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (587,8 nm) emisyon geçişleri gözlemlenmiştir. Kristal yapıda bulunan Dy^{+3} iyonunun, manyetik dipol $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ geçişleri mavi emisyonu, elektrik dipol $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ geçişleri ise sarı emisyonu sahiptir [142],[146].

Floresans spektrofotometre analizlerinde %0,5 ile %40 mol aralığında Dy_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozların manyetik dipol $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ (486,3 nm) ve elektrik dipol $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ (587,8 nm) bant geçişlerinden elde edilen emisyon sonuçları Şekil 4.50 'de verilmiştir.

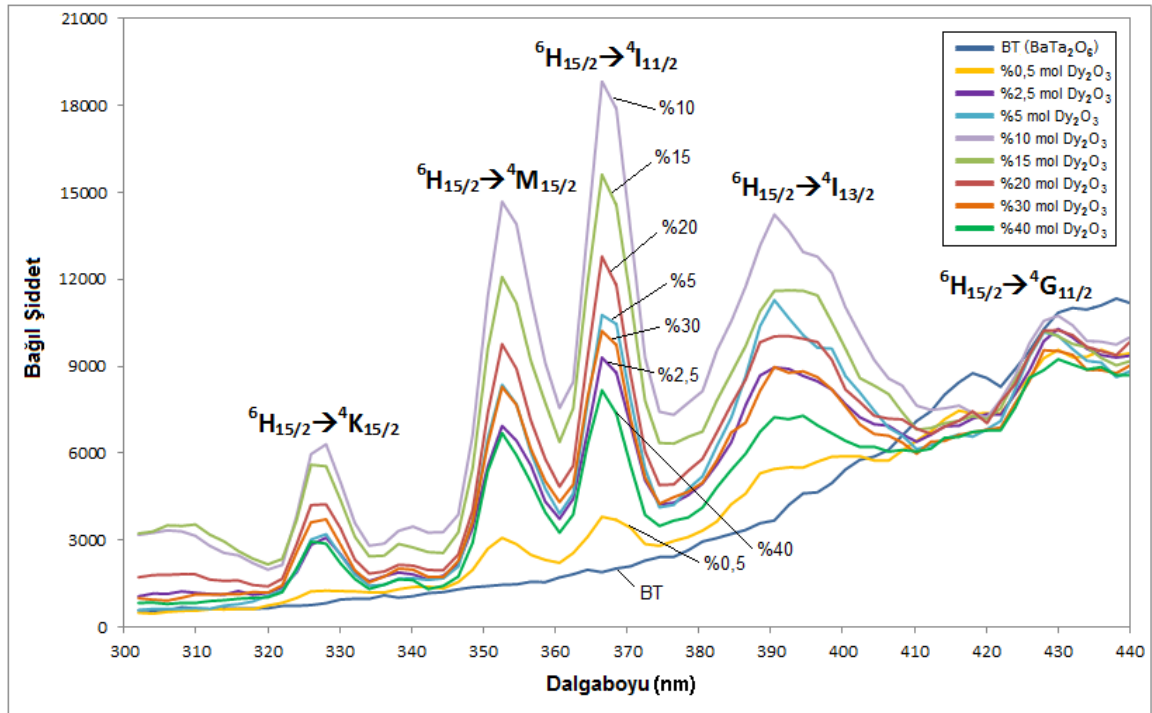
Dalga boyu 486,3 nm olarak seçilen ışık kaynağı ile elde edilen emisyon geçişinden $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{K}_{15/2}$ (326,5 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^6\text{P}_{7/2}$ (352,4 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (366,4 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (390,4 nm), $^6\text{H}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (428,4 nm) uyarılma geçişleri bulunmuştur (Şekil 4.51).



Şekil 4.49 Oksitlerin karışımı ile üretilen Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramik tozuna ait, Dy^{+3} iyonunun elektronik düzeninde emisyon ve uyarılma geçişlerinin Perrin–Jablonski diyagramı ile gösterimi



Şekil 4.50 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy_2O_3 katkılı ve $1425\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ (manyetik dipol) ve ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (elektrik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları



Şekil 4.51 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy_2O_3 katkılı, $1425\text{ }^{\circ}C$ 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan $BaTa_2O_6$ seramiğinin emisyon dalgaboyu $486,3\text{ nm}$ seçilen ışık kaynağından elde edilen emisyon geçişinden ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4K_{15/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4L_{11/2}$, ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4L_{13/2}$ ve ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ geçişlerine ait uyarılma spektrumları

%0,5 ile %40 mol aralığında Dy_2O_3 katkılı $BaTa_2O_6$ tozların lüminesans sonuçları da Eu_2O_3 katkılı tozlarda olduğu gibi üç duruma göre incelenmiştir:

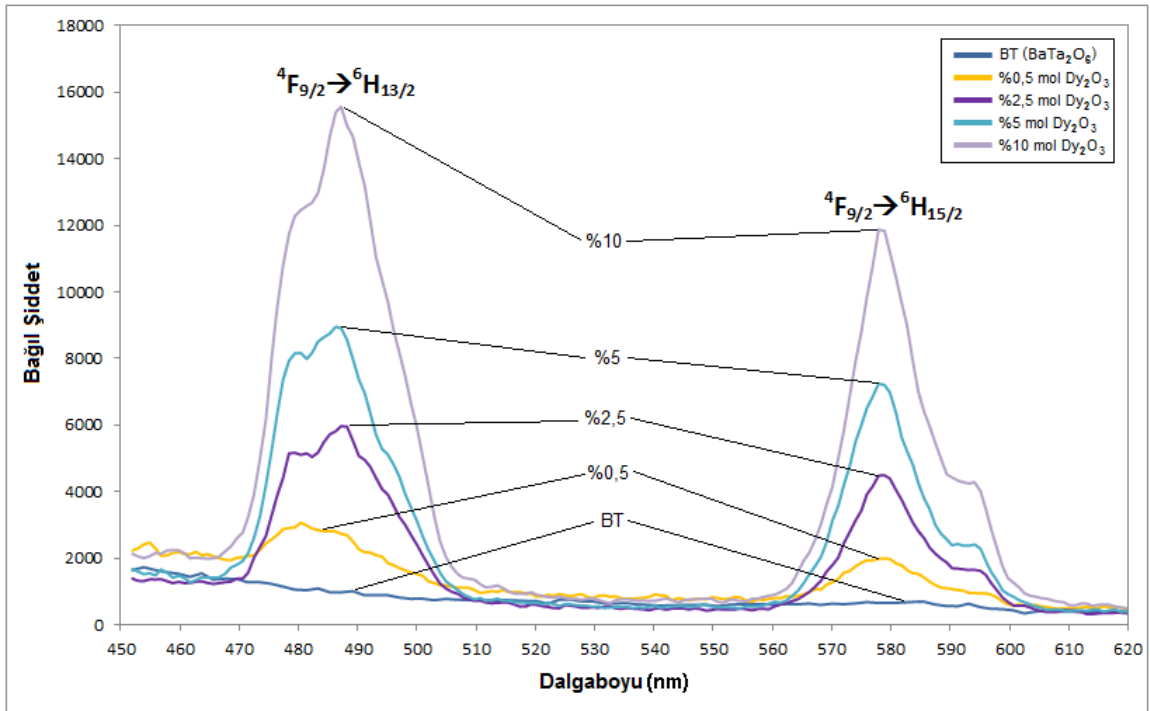
- %0,5 ile %10 mol aralığında Dy_2O_3 katkılı $BaTa_2O_6$ tozları Dy^{+3} katkı iyonu artışına bağlı olarak manyetik ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ve elektrik dipol ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ geçişlerinde emisyon şiddetleri (Eu_2O_3 katkılıdan olduğu gibi) artış göstermiştir.
- %10 ile %40 mol aralığında Dy^{+3} katkı iyonu artışına bağlı olarak manyetik dipol ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ ve elektrik dipol ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ geçişlerinde (Eu_2O_3 katkılıda olduğu gibi) emisyon düşüşü veya konsantrasyon sönümlemesi meydana gelmiştir. Konsantrasyon sönümlemesi Eu_2O_3 katkılıda %20 mol katkıdan sonra gelmesine karşılık Dy_2O_3 katkılıda %10 mol katkıdan sonra meydana gelmiştir.
- %0,5 ile %40 mol aralığında Dy^{+3} katkı iyonu artışına bağlı olarak, elektrik dipol ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ geçişinin emisyonu, manyetik dipol ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ geçişinin emisyonu ile (Eu_2O_3 katkılıdan farklı olarak) paralellik göstermekte dolayısıyla asimetriklik durumu oluşmamaktadır.

4.3.3.2.1 Dy₂O₃ Katkılı TTB-BaTa₂O₆ Yapısı ve Emisyon Oluşması

%0,5 ile %10 mol aralığında Dy₂O₃ katkı BaTa₂O₆ tozların analizlerinde manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişinin mavi emisyonu ve elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişinin sarı emisyonu artış göstermiştir (Şekil 4.52).

BaTa₂O₆ seramiği %10 mol Dy₂O₃ katkının altındaki katkılarda emisyon gösterecek yüksek emisyon şiddetleri %10 mol katkıda meydana gelmiştir. BaTa₂O₆ seramiğinin %10 mol Dy₂O₃ katkılama oranında meydana gelen maksimum emisyon pik şiddetleri, TTB kristalin boş durumda olan B yerleşimlerinin Dy⁺³ iyonları ile tam dolu olacağı konuma veya %10 mol Dy₂O₃ oranına karşılık gelmektedir.

BaTa₂O₆ seramiğine Dy₂O₃ katkılanması sonucunda meydana gelen emisyonlar BaTa₂O₆ seramiğinin lüminesans seramik malzeme olarak olumlu sonuçlar sergilediğini ortaya koymuştur. Dy₂O₃ katkıların emisyonlar şiddetleri Eu₂O₃ katkılarına oranla bir miktar düşük gerçekleşmesine karşılık, her iki katkıda BaTa₂O₆ kristalinde güçlü lüminesans özellik sergilemiştir.

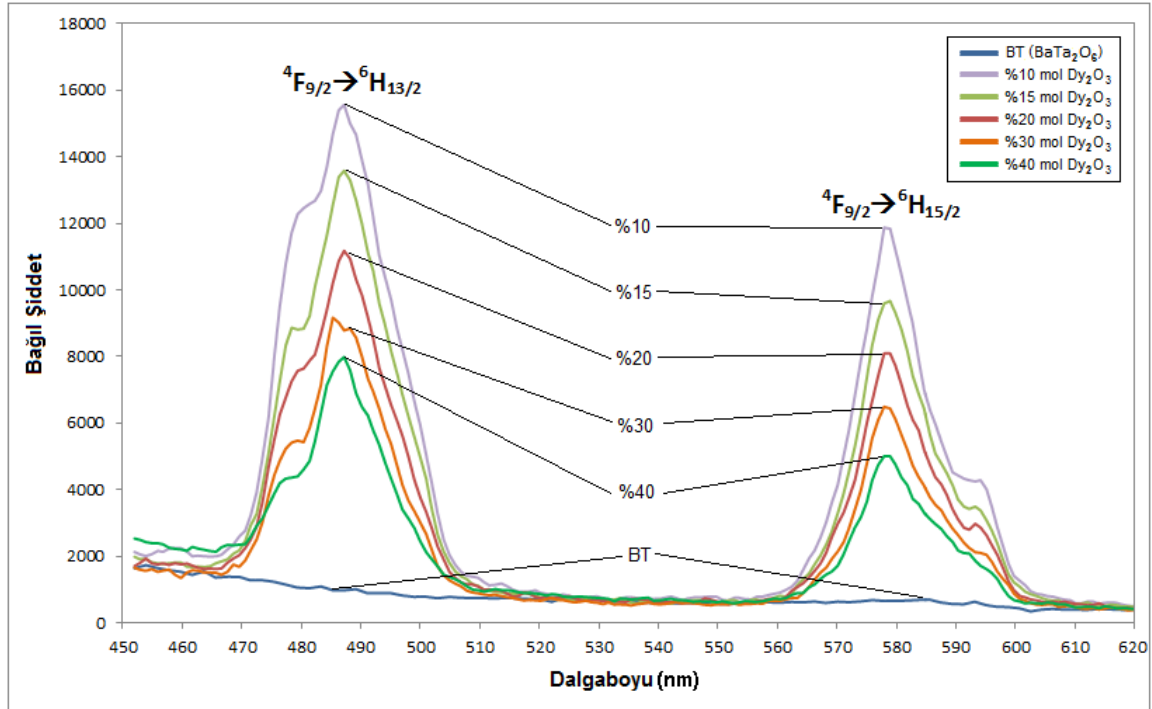


Şekil 4.52 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %10 mol aralığında farklı oranlarda Dy₂O₃ katkı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa₂O₆ seramik tozlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (manyetik dipol) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (elektrik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları

4.3.3.2.2 Konsantrasyon Sönümlemesi

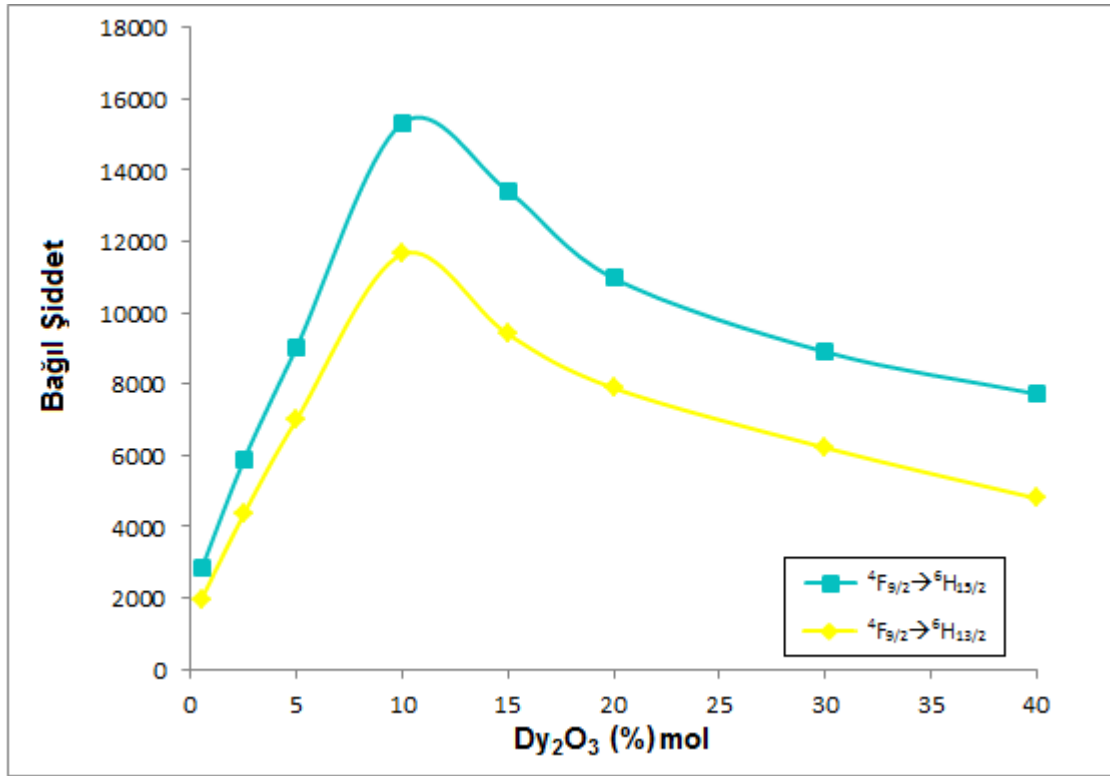
Şekil 4.53 'de verilen spektrofotometrik analizlerde %10 mol üzeri %15 ile %40 mol Dy_2O_3 aralığındaki katkı oranlarında Dy^{+3} iyon artışı manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ve elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçiş emisyonlarında azalamaya neden olarak konsantrasyon sönümlemesine [116] yol açmıştır.

Konsantrasyon sönümlemesinin (bölüm 4.3.3.1.2 'de ayrıntılı verilen) iki nedeninden, birinci nedeninin kristal yapıda bir miktar safsızlık veya belirli kristal kusurlarının bulunması nedeniyle, uyarılma enerjisi verimli enerji transferi nedeniyle emisyon göstermeden çok sayıda merkeze aktarılması, ikinci nedeninin ise uyarılma enerjisi birbirine yakın iki eşdeğer optik merkez arasında (birisi alıcı diğeri verici merkezler arasında) transfer edilerek, lüminesans oluşumunun engellenmesidir [116].



Şekil 4.53 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %10 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy_2O_3 katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan $BaTa_2O_6$ seramik tozlarının $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ (manyetik dipol) ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (elektrik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları

Şekil 4.54 'de verilen elektrik geçiş ve manyetik geçiş emisyonları-mol değişimi eğrisinde Dy_2O_3 artışına bağlı olarak %0,5 ile 10 mol aralığında emisyonlar artış göstermekte, %10 ile %40 mol aralığında ise emisyonlar azalmakta veya konsantrasyon sönümlemesi meydana gelmektedir.



Şekil 4.54 Oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen %0,5 ve %40 mol aralığında farklı oranlarda Dy₂O₃ katkılı ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa₂O₆ seramik tozlarının emisyon-konsantrasyon değişimi

TTB-BaTa₂O₆ yapısı BaDy_{0,2}TaO₆ stokiometrisine göre %10 mol Dy⁺³ iyonu içerdiğinde boş B konumları tam dolu konumdur. Konsantrasyon sönümlemesinin %10 ile %20 mol aralığında meydana gelmesi, yapıya giren Dy⁺³ iyonlarının tek fazlı ve stres altında genişleyen yapıda gerek kusurlara neden olması ve gerekse iyon girişlerinin giderek birbirine yakın konuma gelen Dy⁺³ iyonlarının sönümlmeyi hızlandırıcı etki yapması sonucu olduğu düşünülmektedir.

Konsantrasyon sönümlemesinde, %20 mol üzeri Dy₂O₃ oranlarında ortaya çıkan Dy₃TaO₇ ikincil fazı ve yapıdaki stresli durumun ortadan kalkmasının etkili parametreler olduğu düşünülmektedir. Konsantrasyon sönümlemesi %20 mol Dy₂O₃ üzerinde devam etmekle birlikte yavaşlama göstermiştir. XRD sonuçlarında tesbit edildiği gibi %20 mol Dy₂O₃ üzeri katkı oranlarında Dy₃TaO₇ ikincil fazı meydana gelmiş olup, XRD paternlerinde çatallı piklerin kaybolması yapıda stresin ortadan kalktığını göstermiştir. İkincil faz oluşumunun konsantrasyon sönümlemesinde hızlandırıcı veya yavaşlatıcı etkisi mümkün olmakla birlikte, kristalde stresli yapının ortadan kalkması sönümlmeyi yavaşlatıcı etki yapacağı için; nihai olarak konsantrasyon sönümlemesinde yavaşlama meydana gelmiştir.

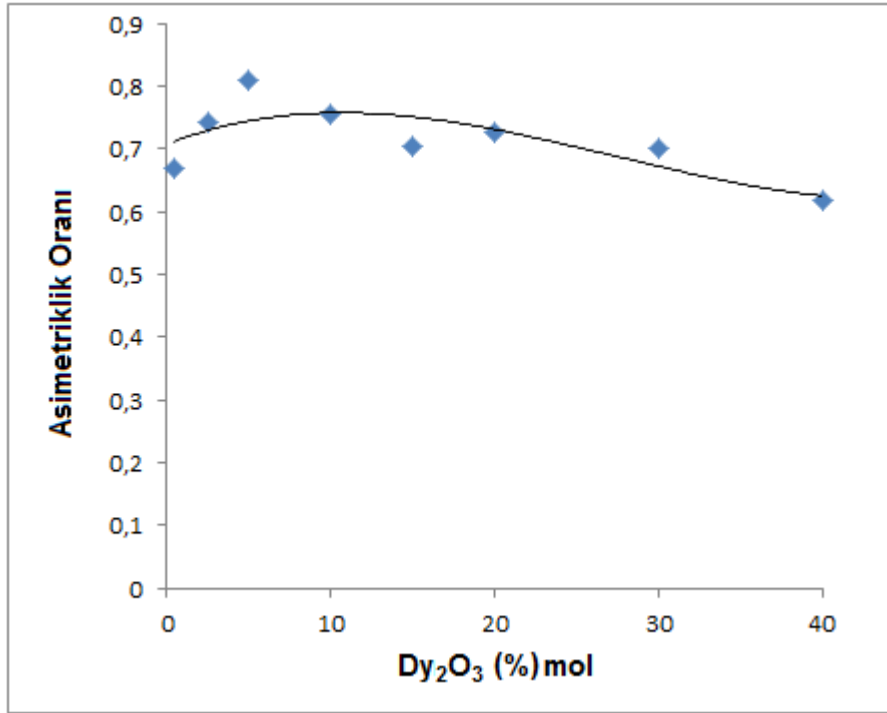
Ayrıca, ısıtılma işlemi esnasında yüksek oranda Dy^{+3} iyonu varlığına bağlı olarak (Europium iyonlarının davranışına benzer şekilde); Dy^{+3} iyonları tanenin iç kısımlarına difüzyon olmadan tane yüzeyinde birikebilir. Tane yüzeyinde biriken Dy^{+3} iyonları uyarılma enerjisini kendi aralarında transfer ederek emisyon azalmasına neden olması sonucunda [144] konsantrasyon sönümlenmesi gerçekleşebilir. Bu yüzden, katkı artışına bağlı olarak özellikle tane yüzeylerinde yoğun miktarda Dy^{+3} iyonu içeren lüminesans merkezlerinin birikmesi, uyarılma enerjisinin absorbe edilerek (Eu_2O_3 katkılılarda olduğu gibi) emisyon düşüşünde etkili olabilecek önemli diğer bir nedendir.

4.3.3.1.3 Asimetriklik Oranı

Floresans spektrofotometre analizlerinde %0,5 ile %40 mol aralığında Dy_2O_3 katkılı $BaTa_2O_6$ seramiğinin manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişinin mavi emisyonu ve elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişinin sarı emisyonu paralel şekilde değişim göstermiştir.

Dy^{+3} iyonları kristal kafese yerleştiğinde iyonların yerleşimi ters simetri düzeninde ise manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişi baskın olup, yerleşim ters simetri düzeninde değil ise elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişi baskındır. Dy^{+3} iyonlarının ters simetri düzeni manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişinde kristalin statik elektrik alan değişiminden veya kristal alan değişiminden neredeyse hiç etkilenmemektedir. Buna karşılık, kristalin simetri düzeni elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ geçişinde, kristal alan değişimine ve dış çevre etkilerine aşırı derecede hassas özelliktedir. Bu nedenle, elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ bant geçişi simetriye hassas olduğundan Dy^{+3} iyonunun bölgesel simetrisi kristalin bölgesel statik elektrik alanına bağlı olarak değişebilmektedir [142],[146]-[148].

Elektrik-manyetik dipol geçiş $(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2})/(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2})$ oranının artması, Dy^{+3} katkı iyonlarının simetriden sapma veya uzaklaşmasını gösterir ve aynı zamanda asimetriklik durumunu belirtir [147]. Asimetriklik oranı, Dy_2O_3 katkılı tozların lüminesans sonuçlarını gösteren %0,5 ile %20 ve %20 ile %40 mol Dy_2O_3 aralıklarına ait spektrumlarından, sırasıyla Şekil 4.52 ve Şekil 4.53 'den hesaplanmıştır. Elektrik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ve manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçiş emisyonlarının şiddetleri her katkı oranına göre hesaplanarak elde edilen sonuçlar $(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2})/(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2})$ asimetriklik oranı-mol değişim eğrisinde verilmiştir (Şekil 4.55). Asimetriklik oranı %0,5 mol katkıda 0,67 olup, %10 mol katkıda 0,76 iken, sırasıyla %20 mol ve %40 mol katkılarda ise 0,73 ve 0,62 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.55 Dy₂O₃ katkılı BaTa₂O₆ seramiğine ait asimetriklik oranı ile %0,5 ve %40 aralığındaki mol değişim eğrisi

Başlangıçtan itibaren asimetriklik oranının yatay şekilde hareket etmesi, B konumlarına yerleşen Dy⁺³ iyonlarının kendisini kuşatan bağ iyonlarıyla ters simetri düzeni oluşturacak şekilde yerleştiğini göstermektedir. Kristal kafese giren Dy⁺³ iyonlarının etkisi %10 mol katkı oranına kadar manyetik dipol $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişlerinin etkili olması sonucu mavi emisyonlu ve ters simetri düzenindedir. %10 mol katkı oranı üzerinde simetri düzeninin bozulmaması TTB yapıya katkılanan Dy⁺³ iyonunun elektronik düzeninde, manyetik dipol geçişlerinin elektrik dipol geçişlerinden daha baskın olması şeklinde açıklanabilir. Bu yüzden, Dy⁺³ iyon girişleri sonucu %10 ile %40 mol aralığında stres altında genişleyen kristal yapıda birbirlerine giderek yakın konuma gelen Dy⁺³ iyonları ve tane yüzeylerinde biriken Dy⁺³ iyonları nedeniyle; kristalin statik elektrik alanında meydana gelen değişim sonucu simetri düzeninden uzaklaşmayan yapıda optik geçişler yasaklı hale gelmektedir. Ayrıca, asimetriklik meydana gelen Eu₂O₃ katkılılarda konsantrasyon sönümlemesinin geç başladığı (%20 mol), asimetriklik artışı oluşmayan Dy₂O₃ katkılılarda ise konsantrasyon sönümlemesinin erken başladığı (%10 mol) ve bu durumun nedeninin asimetrikliğe bağlı olabileceği muhtemeldir. Sonuç olarak, başlangıçta mavi emisyonlu ve $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ geçişlerinin etkili olduğu yapıda, asimetriklik oranının artmamasına bağlı olarak mavi emisyonun baskın olduğu durum devam etmektedir.

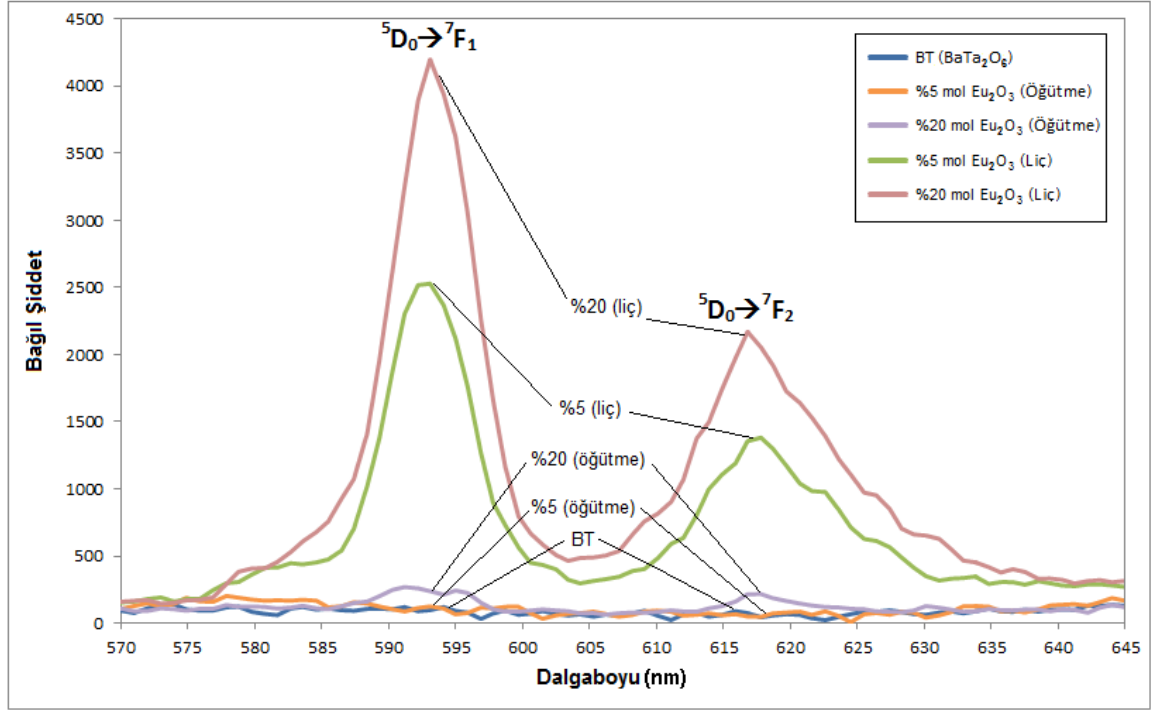
4.3.3.3 Mekanokimyasal Sentez Yöntemiyle Üretilen Eu_2O_3 Katkılı BaTa_2O_6 Tozların Lüminesans Özellikleri

%5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozu yüksek enerjili öğütme sonrası Fe ve benzeri empüritelerin giderilmesi amacıyla liç işlemine tabi tutulmuştur. Hem liç edilmiş toz, hemde liç edilmemiş toz; 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma işlemi sonrası, 300 nm dalga boyunda uyarılarak floresans spektrofotometre analizleri gerçekleştirilmiştir. Foton çoklayıcı tüp (PMT) voltajı 600 volt olarak seçilerek emisyon ve uyarma ölçümleri için aynı değer kullanılmıştır.

Katkısız TTB- BaTa_2O_6 tozu ve %5 mol Eu_2O_3 katkı tozlar herhangi bir emisyon göstermemesine rağmen, %20 mol katkı BaTa_2O_6 tozu düşük oranda, %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkı liç tozları ise nispeten yüksek oranda emisyon spektrumu göstermiştir. Eu_2O_3 katkı BaTa_2O_6 tozlarının emisyon spektrumları $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591,8 nm) ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (617,9 nm) bant geçişlerinden elde edilmiştir.

4.3.3.3.1 Eu_2O_3 Katkılı BaTa_2O_6 Tozların Liç Öncesi Lüminesans Özellikleri

Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen liç edilmemiş katkısız ve %5 mol Eu_2O_3 katkı tozların spektrofotometrik analizleri hiç emisyon göstermemesine rağmen, %20 mol Eu_2O_3 katkı tozlar ise oldukça düşük düzeyde emisyon göstermiştir. Bunun nedeni muhtemelen, geçiş metal iyonları 4s ve 3d enerji seviyelerinde bulunan elektronların bir kısmını kaybederler ve iyonun manyetik özelliğinden sorumlu 3d kabuğu komşu atomların hareketinden dolayı açığa çıkar ve dış kabuğu oluşturur. Bu durum kristal kafeste iyonlar arası enerji farkına ve güçlü kristal alan meydana gelmesi sonucunda lüminesans oluşmamasına neden olur [116]. Zira, 1425 °C 'de 5 saat süreyle ısıtılma işlemine tabi tutulan öğütülmüş tozların XRD analizinde tozların yapısında BaTa_2O_6 fazının yanında aynı zamanda Fe, Cr, Mn empürite oksit fazı ve $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ fazı gibi ikincil fazlar olduğunu göstermiştir. Bu yüzden oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilmiş Eu_2O_3 katkı TTB- BaTa_2O_6 fazı güçlü emisyon pikleri vermesine rağmen, mekanokimyasal yöntemle üretilen Eu katkı BaTa_2O_6 seramiğindeki Fe-oksit, Cr-oksit ve $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ gibi geçiş elementlerini içeren empürite fazlarının varlığı muhtemelen lüminesansı absorbe ederek, emisyon oluşumunu engellemektedir (Şekil 4.56).



Şekil 4.56 Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen ve liç edilen %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı, 1425°C 'de 5 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 seramik tozlarının $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (elektrik dipol) ve $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (manyetik dipol) geçişlerine ait emisyon spektrumları

4.3.3.3.2 Eu_2O_3 Katkılı Liç Tozların Liç Sonrası Lüminesans Özellikleri

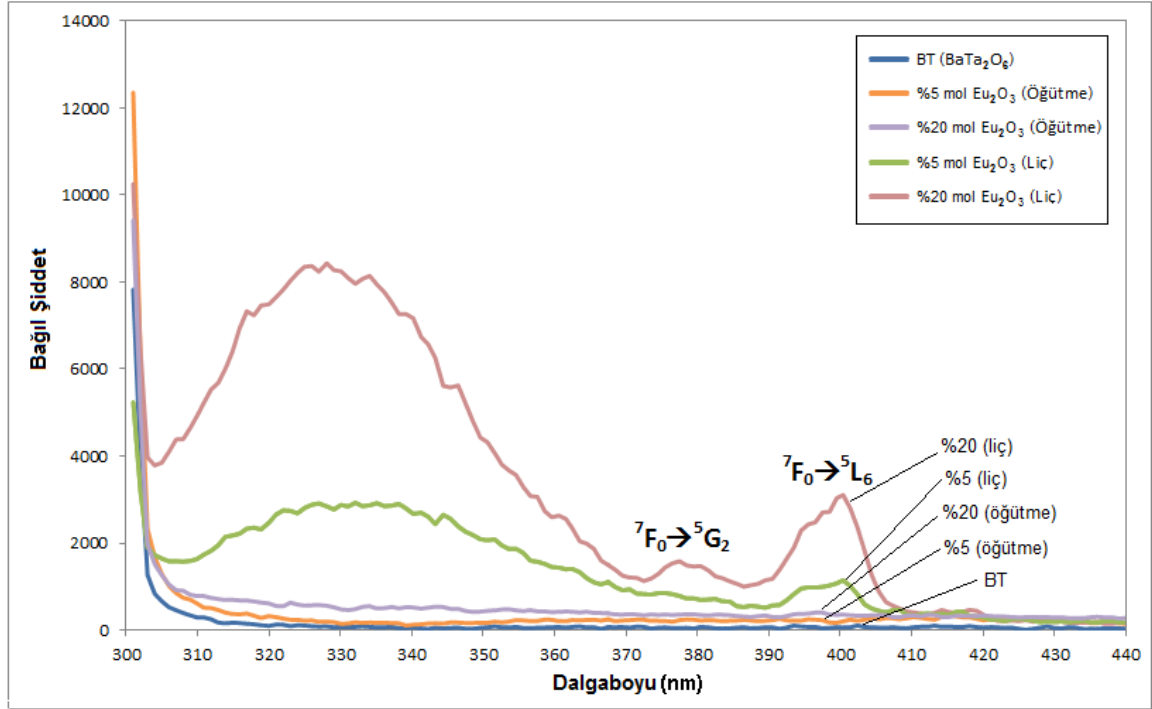
Mekanokimyasal yöntemle üretilen Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 tozu, Fe ve diğer empüritelerin giderilmesi amacıyla 105°C 'de 3 saat, ve 12 Molar konsantrasyonunda HCl liğine tabi tutularak tozdaki Fe oranı %11 'den %2,5 'e düşürülmüştür. Fe empüritesi yanında Cr ve Ni empüriteleride önemli oranda düşmektedir.

Liç edilmiş tozlarda önemli oranda giderilen Fe, Cr, Ni metal iyonlarının azalmasına bağlı olarak lüminesans oluşumunu absorbe eden fazların azalması ve Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 fazının emisyon vermesi güçlü lüminesans özelliğinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ancak, buna rağmen liç edilmiş mekanokimyasal Eu_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 liç tozunun lüminesans özellikleri, kalıntı Fe, Cr ve Ni içerikli fazlar nedeniyle oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen toza göre daha düşüktür. Bunun diğer nedeni ise liç işleminde düşük oranda da olsa Eu kaybı ve oluşan Ta oksit fazıdır. Yapılan spektrofotometrik ölçümlerde mekanokimyasal yöntemle üretilen ve liç edilen tozların emisyon şiddetleri oksitlerin karışımı yöntemiyle üretilen tozlara oranla yaklaşık 7 ile 10 kat daha düşük oranlarda gerçekleşmiştir (Şekil 4.56).

4.3.3.3 Eu_2O_3 Katkılı Mekanokimyasal Tozların Uyarılma Geçişleri

Katkısız, %5 ve %20 mol Eu_2O_3 mekanokimyasal BaTa_2O_6 tozlarının liç öncesi ve sonrası uyarılma geçişleri, emisyon dalgaboyu 591,8 nm olarak seçilen ışık kaynağı ile elde edilen emisyon geçişinden, katkısız toz, %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı mekanokimyasal tozlarda uyarılma spektrumu elde edilmemiştir. Buna karşılık, aynı dalgaboyunda ışık kaynağı ile elde edilen emisyon geçişinden %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı liç tozlarında ise $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ (376,5 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (399,1 nm) bant geçişlerinden malzemenin uyarılma spektrumları elde edilmiştir (Şekil 4.57).

Elde edilen uyarılma şiddetleri Eu katkısında olduğu gibi oksitlerin karışımı yöntemiyle elde edilenlere göre oldukça düşüktür. Bunun nedeninin Eu katkısında açıklandığı gibi muhtemelen geçiş metal içerikli (Fe,Cr,Ni) fazların varlığıdır.



Şekil 4.57 Mekanokimyasal sentez yöntemiyle üretilen ve liç edilen %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı, 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa_2O_6 seramiğinin emisyon dalgaboyu 591,8 nm seçilen ışık kaynağından elde edilen emisyon geçişinden, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_2$ ve $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ geçişlerine ait uyarılma spektrumları

4.4 BaTa₂O₆ Seramiğinin Kinetik ve Termodinamik Özellikleri

4.4.1 Kinetik Özellikler

BaTa₂O₆ bileşiğinin başlangıç toz karışımına (BaCO₃+Ta₂O₅) DTA analizleri yapılarak reaksiyonun kinetik özellikleri olan aktivasyon enerjisi ve kinetik hız sabiti hesaplanmış olup BaTa₂O₆ kristalleşme pik sıcaklığı XRD ve SEM analizleri ile araştırılmıştır.

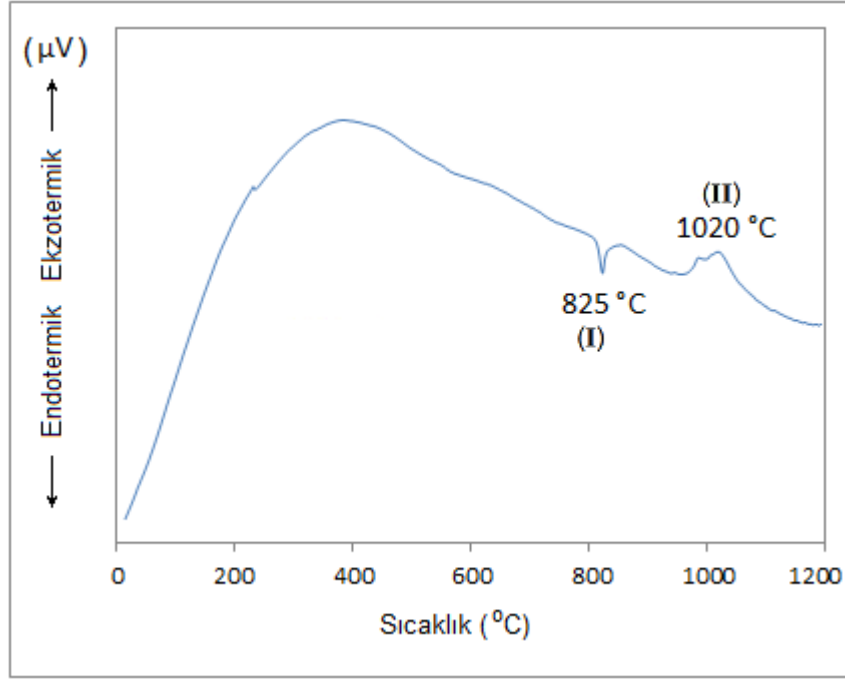
4.4.1.1 BaTa₂O₆ Bileşiğinin Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Literatürde DTA ve TGA analiz sonuçlarına dayanarak farklı kinetik yaklaşımlarla aktivasyon enerjisi hesaplama yöntemleri bildirilmektedir [149]-[153].

Kalafatoğlu [149], dört farklı ısıtma hızında elde edilen DTA sonuçlarından borik asidin (H₃BO₃) kalsinasyon sonucu bozulması, metaborik asite (HBO₂) dönüşme reaksiyonunda (H₃BO₃ → HBO₂ + H₂O) aktivasyon enerjisini Ozawa yöntemi ve McCarty yaklaşımını kullanarak hesaplanmıştır. Kalafatoğlu, DTA analiz sonuçlarını kullanarak metaborik asitin ilk kristal formunun (ortorombik) kinetik dataları, aktivasyon enerjisi (E_a) ve reaksiyon kinetik hız sabitini (K) hesaplamıştır [149]. Sevim ve diğ. [150] borik asidin yeniden kristalleşmesinde aktivasyon enerjisini, DTA-TGA sonuçlarını kullanarak Suzuki ve Coats-Redfern metodu ile elde etmiştir. Erkmen ve diğ. [151] amorf fazdan kristallenen TiO₂ ve Cr₂O₃ içerikli fazların aktivasyon enerjilerini dört farklı ısıtma hızında elde edilen DTA ölçüm sonuçlarını kullanarak Matusita ve Sakka kinetik yaklaşımı ile belirlemiştir. Beardell ve Kirshenbaum [152] MnO₂ ile zirkonyum reaksiyonunun aktivasyon enerjisini DTA eğrileri ve Freeman-Carroll eşitliği ile incelemiştir.

4.4.1.2 DTA Analiz Sonuçları

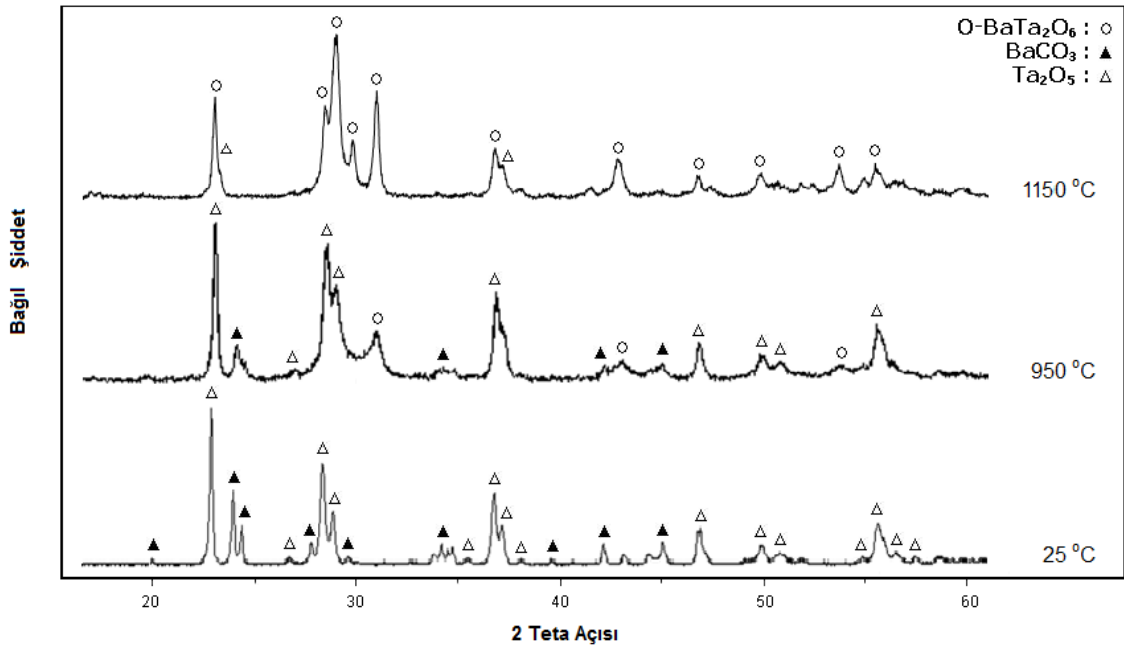
BaTa₂O₆ stokiometrisi dikkate alınarak hazırlanan BaCO₃ ve Ta₂O₅ karışımına 5 K/dak ısıtma hızında uygulanan DTA analizinde 800 °C 'nin biraz üzerinde endotermik bir pik olduğu görülmüştür. Birinci reaksiyon (BaCO₃→BaO+Ta₂O₅); 800 °C civarında başlayan ve 850 °C 'ye kadar devam eden endotermik pik olup BaCO₃ 'ın parçalanarak BaO 'e dönüşmesiyle ilgilidir. İkinci reaksiyon (BaO+Ta₂O₅→BaTa₂O₆); DTA eğrisinde yaklaşık 1000 °C 'de oluşan ekzotermik pik olup BaTa₂O₆ oluşumuyla ilgilidir. Bu pikin oluşumu yaklaşık 950 °C civarında başlayarak 1150 °C 'ye kadar devam etmektedir (Şekil 4.58).



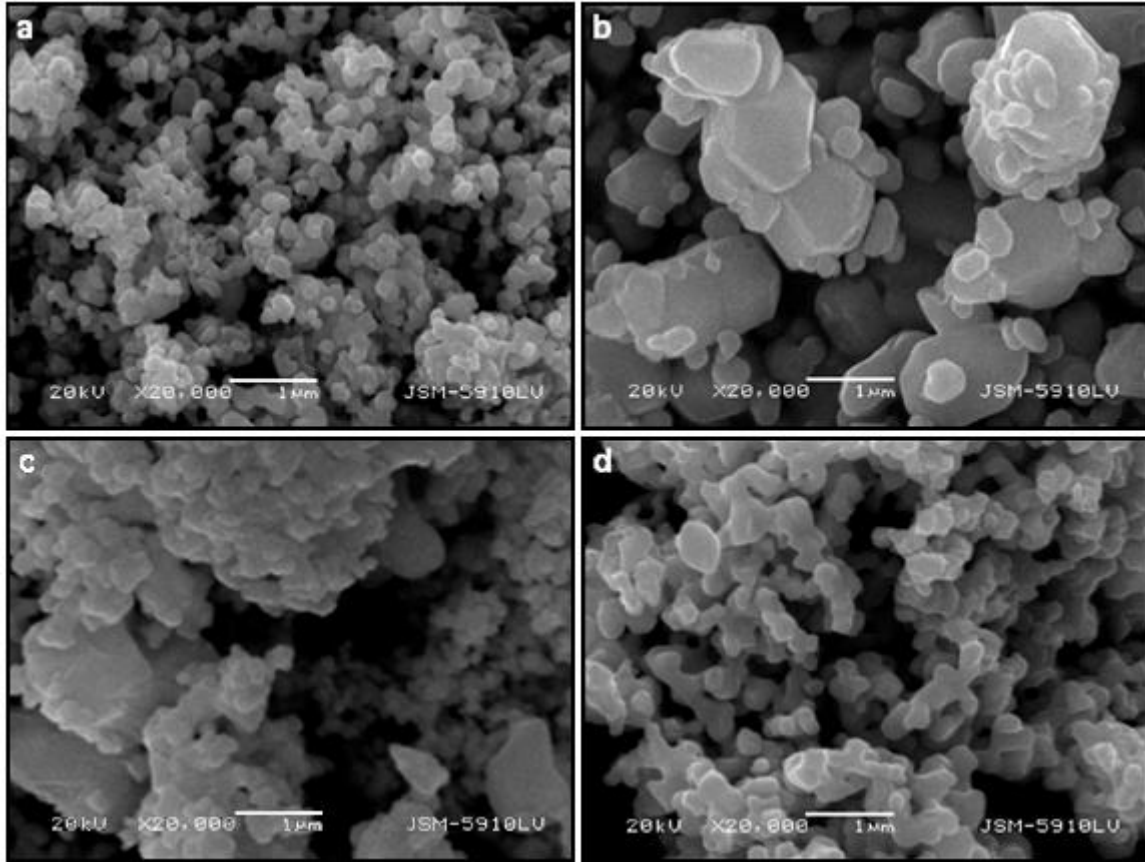
Şekil 4.58 BaTa_2O_6 stokiyometrisine göre hazırlanan BaCO_3 ve Ta_2O_5 başlangıç tozlarının endotermik (I), ekzotermik (II) reaksiyonlarını gösteren, 20-1200 °C aralığında 5 K/dak ısıtma hızında yapılan DTA analiz eğrisi

4.4.1.3 BaTa_2O_6 Kristalizasyon Pikinin Belirlenmesine Yönelik XRD ve SEM Analizleri

Şekil 4.58 'de verilen DTA eğrisinde yaklaşık 1000 °C 'de oluşan ekzotermik pikin BaTa_2O_6 fazının oluşumuyla ilgili olup olmadığının anlaşılabilmesi amacıyla daha detaylı deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda DTA 'da kullanılan ısıtma hızı kullanılarak bir fırında bu pikin hemen öncesi ve sonrasına (950 °C ve 1150 °C) ısıtılan tozlar bu sıcaklık değerine ulaştıktan hemen sonra fırından çıkarılarak havada ani olarak oda sıcaklığına soğutulmuş ve daha sonra XRD ve SEM analizlerine tabi tutulmuştur. Şekil 4.59 'da 950 °C ve 1150 °C sıcaklığa kadar 5 K/dak hızda ısıtılan ve belirtilen sıcaklıklardan ani soğutulan tozların XRD sonuçlarını göstermektedir. 950 °C sıcaklıkta yapıda büyük oranda Ta_2O_5 ve BaCO_3 fazlarının olduğu ve çok düşük miktarda BaTa_2O_6 fazı olduğu saptanmıştır. Bu nedenle bu sıcaklıkta Ta_2O_5 ve BaCO_3 reaksiyonunun henüz başında olduğu anlaşılmıştır. Isıl işlem sıcaklığı 1150 °C 'ye çıkarıldığında ise yapıda neredeyse tamamen tek fazlı ortorombik formda BaTa_2O_6 bileşiğinin olduğu ve çok düşük miktarlarda Ta_2O_5 fazının olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, 1150 °C 'de baryum tantalat oluşumunun önemli oranda tamamlandığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç DTA eğrisinde yaklaşık 1000 °C 'de gözlenen pikin BaTa_2O_6 oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 4.59 BaTa₂O₆ stokiometrisine göre hazırlanan BaCO₃ ve Ta₂O₅ karışım tozları oda sıcaklığındaki ve 5 K/dak ısıtma hızında 950 °C ile 1150 °C 'ye ısıtılarak bu sıcaklıktan oda sıcaklığına ani soğutulması sonucu elde edilen tozların XRD analiz sonuçları



Şekil 4.60 Başlangıç ve ısıl işlem tozlarının x20.000 büyütmede SEM (SE) ikincil elektron mikroyapı fotoğrafları, a) Ta₂O₅, b) BaCO₃ tozları, ve 5 K/dak ısıtma hızında ısıtılan ve ani soğutulan, c) 950 °C 'deki BaCO₃-Ta₂O₅ toz karışımı, d) 1150 °C'deki BaTa₂O₆ tozu

SEM analizlerinde, BaCO₃ ve Ta₂O₅ başlangıç tozları sırasıyla 0,3-4,0 µm ile 0,15-0,4 µm tane boyutlarında ve yuvarlakımsı tanelerden oluşmakta iken, boyutlar 1150 °C 'de ısıtılma işlem sonrası sınırlı büyüme göstererek 0,2 ile 0,7 µm aralığında ve yuvarlak tanelerden oluşmaktadır. 950 °C 'de ise tane boyutları 0,3-3,0 µm aralığında olup iri taneler BaCO₃ fazını göstermektedir (Şekil 4.60a,b,c,d).

4.4.1.4 Ozawa Yöntemi-McCarty Yaklaşımı ile Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

BaTa₂O₆ seramiğinin aktivasyon enerjisinin Ozawa yöntemine göre belirlemek amacıyla, BaTa₂O₆ stokiometrisine göre hazırlanan BaCO₃ ve Ta₂O₅ karışımı 2, 5, 10 ve 20 K/dak ısıtma hızlarında 25 ile 1200 °C sıcaklık aralığında DTA analizine tabi tutulmuştur.

Şekil 4.61 'de DTA analizi ile elde edilen DDTA (Derivatif Diferansiyel Termal Analiz) eğrileri verilmiştir. DTA analizinde adım şeklinde çizilen eğri DDTA eğrisinde tepe veya çukur şekline dönüşerek eğri üzerindeki sıcaklık bölgeleri ayrıntılı hale gelmektedir. Bu nedenle, DDTA eğrisinden farklı ısıtma hızlarına ait endotermik veya ekzotermik pik sıcaklıkları ayrıntılı şekilde tesbit edilebilmektedir. DDTA eğrilerinde 800 °C 'de BaCO₃ 'ın parçalanma reaksiyonuna ait endotermik piki ve sonrası oluşan BaTa₂O₆ kristaline ait ekzotermik pikler açıkça görülmektedir. Eğrilerde, 2 K/dak ısıtma hızında 972,2 °C olan BaTa₂O₆ kristalizasyon pik sıcaklığı, 20 K/dak ısıtma hızında 1131,9 °C 'ye çıkmaktadır. DDTA eğrilerinde, dört farklı ısıtma hızına ait pik sıcaklıkları Ozawa formülüne (4.1) uygulanmak suretiyle Ozawa eşitliği [154] ve McCarty yaklaşımı [155] kullanılarak BaTa₂O₆ bileşiğinin aktivasyon enerjisi (E_a) bulunmuştur. Ayrıca, Arrhenius katsayısı (A) hesaplanarak reaksiyonun kinetik hız sabiti (k) bulunmuştur (Çizelge 4.7).

$$E_a = \left[\frac{\Delta \ln B}{\Delta (1/T_p)} / \frac{1}{E_a/(RT_p+3)-1} - \frac{1}{E_a/(RT_p)-1} - \frac{1}{E_a/(RT_p+1)} - \frac{1}{E_a/(RT_p+4)} -1 \right] \quad (4.1)$$

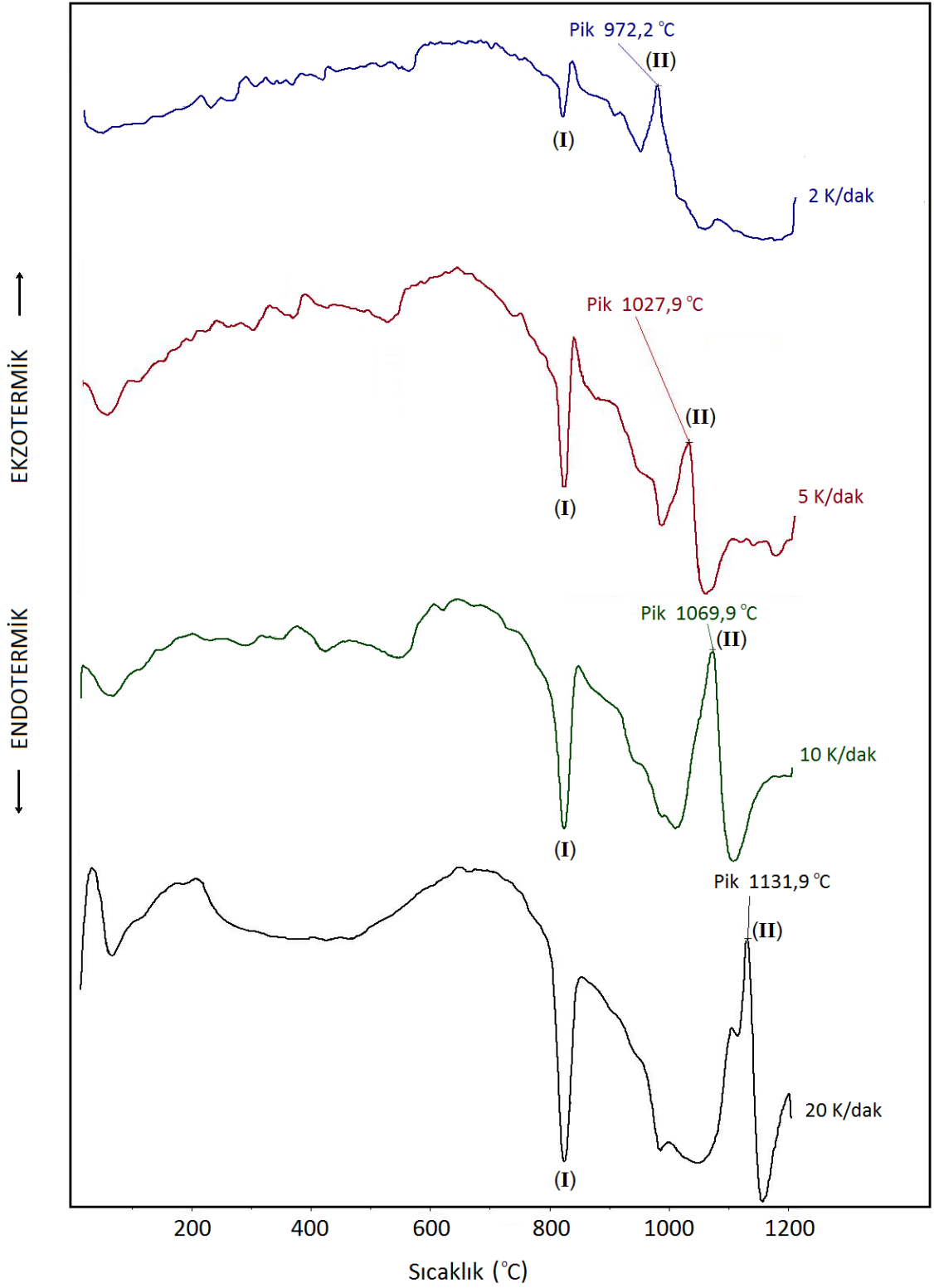
Formülde,

T_p : Pik noktası mutlak sıcaklığı (K),

B : DTA ısıtma hızı (K/dak),

E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

R : Gaz sabiti = 8,314·10⁻³ (kJ/K·mol)



Şekil 4.61 BaTa_2O_6 stokiyometrisine göre hazırlanan BaCO_3 ve Ta_2O_5 başlangıç karışım tozlarının 2, 5, 10 ve 20 K/dak ısıtma hızlarında elde edilen DDTA eğrileri ve eğrilerde BaCO_3 fazının parçalanmasına ait (I) no 'lu endotermik pikler ile BaTa_2O_6 oluşumu ile ilgili (II) no 'lu ekzotermik piklerin bölgeleri

Çizelge 4.7 Ozawa yöntemi-McCarty yaklaşımına göre hesaplanan DTA analiz sonuçları

Numune	B (K/dak)	T _p (°C)	T _p (K)	Δ(ln B)	Δ(1/T _p)·10 ⁻⁴	E _a (kJ/mol)	A (1/dak)
1	2	972,2	1245,35	0,0008030	0,6931472	192,0	3,384·10 ⁸
2	5	1027,9	1301,05	0,0007686	1,6094379	191,0	3,278·10 ⁹
3	10	1069,9	1343,05	0,0007446	2,3025851	191,0	3,280·10 ⁹
4	20	1131,9	1405,05	0,0007117	2,9957323	190,0	3,593·10 ⁸
Ort.						190,90	3,184·10 ⁹

4.4.1.5 Reaksiyonun Kinetik Hız Sabitinin Hesaplanması

Reaksiyonun kinetik hız sabitini (k) bulmak için çizelgede verilen T_p, B, E_a, R verileri ve e=2,718281 (Euler) değeri kullanılarak; aşağıda verilen (4.2) Arrhenius bağıntısından [149], Arrhenius katsayısı bulunmuştur.

$$A = \frac{B \cdot E_a}{R(T_p)^2} \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T_p}\right) \quad (4.2)$$

A : Arrhenius katsayısı (1/dak),

T_p : Pik noktası mutlak sıcaklığı (K),

B : DTA ısıtma hızı (K/dak),

E : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

R : Gaz sabiti = 8,314·10⁻³ (kJ/K·mol).

Her hıza ait Arrhenius katsayıları (4.2) formülünden hesaplanarak Çizelge 4.7 'de verilmiştir. Dört farklı ısıtma hızına göre hesaplanan Arrhenius katsayıları kullanılmış ve ortalama Arrhenius katsayısı 3,184·10⁹ (1/dak) olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan değer birimi saniyeye dönüştürülmüş ve A=5,30667·10⁷ (1/sn) şeklinde bulunmuştur. BaCO₃ ve Ta₂O₅ fazlarının BaTa₂O₆ fazına dönüşüm reaksiyonunun kinetik hız sabiti (k) verilen (4.3) bağıntısından [149] bulunmuştur.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (4.3)$$

T : Reaksiyonda seçilen herhangi bir sıcaklık değeri (K),

Çizelgede verilen B, E_a, R verileri ve e=2,718281 değeri kullanılarak reaksiyonun T sıcaklığındaki kinetik hız sabiti (k); $k=Ae^{E_a/RT}$ olduğundan $k=5,30667 \cdot 10^7 e^{(190,9/0,008314T)}$ veya $k=5,30667 \cdot 10^7 \exp(22961/T)$ bağıntısı elde edilmiştir. Bu bağıntıya göre herhangi bir T(K) sıcaklığında reaksiyonun kinetik hız sabiti (1/sn) cinsinden bulunabilir.

4.4.1.6 Matusita-Sakka Yöntemine Göre Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

Aynı DDTA analiz eğrileri kullanılarak BaTa₂O₆ kristalinin aktivasyon enerjisi Matusita ve Sakka formülü ile de hesaplanmıştır [156]-[158]. Bu formülde,

$$\left(\frac{B^n}{T_p^2}\right) = -\frac{m \cdot Q}{R \cdot T_p} + c \quad (4.4)$$

B : Isıtma hızı (K/dak),

T_p : Faz dönüşüm sıcaklığı (K),

n : Avrami parametresi,

m : Kristal büyüme katsayısı,

c : Sabit sayı,

Q : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

R : Gaz sabiti = 8,314·10⁻³ (kJ/mol·K).

Formülde n ve m sabitleri ısıtma prosesi ile kristallenme mekanizması arasındaki ilişkiyi gösteren kristal büyüme sabitleridir [151]. Çizelge 4.8 'de kristallenme mekanizmaları ve büyüme türleri ile kristallenme mekanizmalarına bağlı n ve m parametreleri verilmiştir. Şekil 4.61 'deki DDTA eğrileri incelendiğinde kristalleşme sıcaklığı 20 K/dak ısıtma hızında 1131,9 °C iken, 2 K/dak ısıtma hızında 972,2 °C 'ye düşmektedir. Baryum tantalat fazının oluşumu veya kristalleşmesi DTA ısıtma hızına bağlı olup, ısıtma hızı arttığında kristalleşme sıcaklığı artmaktadır. Bu sonuç, kristalleşmenin ısıtma hızı ile ters orantılı değiştiğini ve bu durumda 2. kristallenme mekanizmasının etkin olduğunu göstermiştir. İkinci kristallenme mekanizmasının içerdiği büyüme türleri incelendiğinde, n=4, m=3 durumu kütsel veya blok şeklinde büyüme, n=3, m=2 durumu levha şeklinde büyüme, n=2, m=1 durumu iğnemsiz veya uzama şeklinde büyümeyi n=1, m=1 yüzey kristallenme durumunu ifade etmektedir [151].

Çizelge 4.8 Isıtma prosesine bağlı farklı kristallenme mekanizmaları için n ve m değerleri

	Kristallenme mekanizması	Büyüme türü	n	m
1	Yığın kristalleşmesi ile sabit sayıda çekirdeklenme (çekirdeklenme sayısı ısıtma hızından bağımsızdır)	Üç boyutlu	3	3
		İki boyutlu	2	2
		Tek boyutlu	1	1
2	Yığın kristalleşmesi ile artan sayıda çekirdeklenme (çekirdeklenme sayısı ısıtma hızı ile ters orantılıdır)	Üç boyutlu	4	3
		İki boyutlu	3	2
		Tek boyutlu	2	1
		Yüzey kristallen.	1	1

Baryum tantalat oluşumunda etkin büyüme türünün saptanması amacıyla BaTa_2O_6 üretiminde kullanılan başlangıç kimyasalları (BaCO_3 ve Ta_2O_5) ve üretilen BaTa_2O_6 tozlarının tane şekli ve boyutu SEM 'de incelenmiştir. SEM mikroyapı resimlerinde BaCO_3 ve Ta_2O_5 tozlarının yuvarlakımsı tanelerden oluştuğu, baryum tantalat tanelerinin morfolojisinde benzer şekilde yuvarlakımsı tanelerden meydana geldiği görülmüştür. $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Ta_2O_5 ve BaCO_3 toz karışımının ısıtma işlemi sonucu elde edilen BaTa_2O_6 tozlarının boyutları başlangıç tozlarının boyutlarına yakındır (BaCO_3 tane yapısı $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'den sonra BaO 'e dönüşme esnasında bir miktar küçülmektedir). Bu sonuçlara göre kristallenmenin üç boyutlu, iki boyutlu ve tek boyutlu gerçekleşmediği buna karşılık toz tanelerinin büyümesinde sınırlı büyüme meydana gelmesi nedeniyle, büyüme türünün yüzeysel genişleme sonucunu gerçekleştirdiği düşünülmektedir. Çizelgede verilen birinci ve ikinci kristallenme durumlarından ikinci kristallenme durumunun baskın mekanizma olduğu düşünülmüş ve bu kristallenme durumuna ait n, m parametreleri esas alınarak incelenmiştir.

Matusita-Sakka formülü $n=1$ ve $m=1$ katsayıları alınarak $\ln(B^n/T_p^2)=y$ ve $m/T_p=x$ şeklinde hesaplanarak Çizelge 4.9 'da sunulmuştur. Bu parametrelerin (x ve y) birinci dereceden denklem şeklindeki ifadesi $y = Mx + c$ denklemdir. Bu denkleme bağlı doğrunun eğimi (M) elde edilen doğrunun $(-Q/R)$ oranına eşittir. Excel ile yapılan hesaplama ve grafiğin çizilmesi sonucunda $y = -22835,1x + 4,8115$ olup, bu doğrunun eğimi $M = -22835,10$ ve sabit sayı ise $c=4,8115$ bulunmuştur (Şekil 4.62). Doğru denklemindeki (4.5) eşitliğinden yararlanmak suretiyle aktivasyon enerjisi hesaplanmış olup Matusita-Sakka yöntemine göre BaTa_2O_6 kristalinin aktivasyon enerjisi (Q) elde edilmiştir.

$$M = -Q/R \quad (4.5)$$

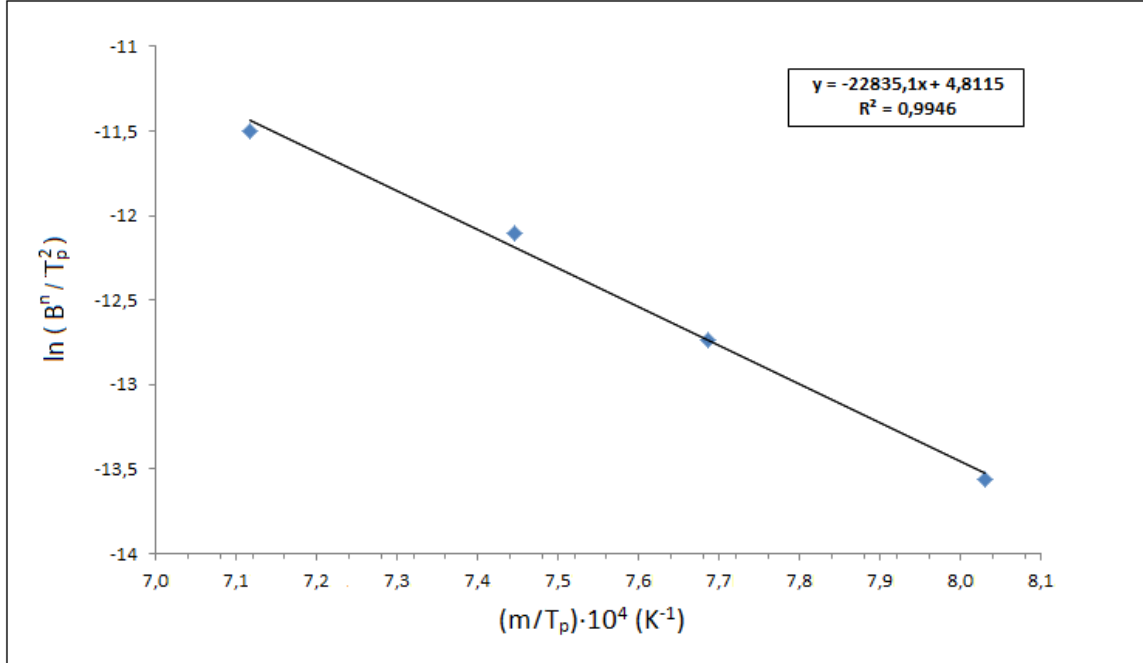
$$M = -Q/R$$

$$-22835,1 = -Q/8,314 \cdot 10^{-4}$$

$$Q = +189,85 \text{ kJoule/mol}$$

Çizelge 4.9 Matusita-Sakka yöntemine göre hesaplanan DTA analiz sonuçları

Numune	B (K/dak)	T _p (°C)	T _p (K)	x (m/T _p)	y (ln(B ⁿ /T _p ²))
1	2	972,2	1214,75	0,0008030	-13,56119661
2	5	1027,9	1233,15	0,0007686	-12,73241591
3	10	1069,9	1265,65	0,0007446	-12,10281176
4	20	1131,9	1326,05	0,0007117	-11,49992406



Şekil 4.62 BaTa₂O₆ oluşumuna ait reaksiyonda, pik sıcaklığı (m/T_p) ile ısıtma hızı (Bⁿ/T_p²), değişimini gösteren Matusita-Sakka doğrusu

4.4.1.7 Ozawa Yöntemi-McCarty Yaklaşımı ve Matusita-Sakka Yöntemlerine Göre Hesaplanan Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması

- Matusita-Sakka yöntemine göre hesaplamalarda, Ozawa yöntemine göre daha fazla deneysel parametrelere ihtiyaç duyulmuştur. Ozawa yönteminde aktivasyon enerjisi, DTA ısıtma hızı ve pik sıcaklıklarının tesbiti ile hesaplanırken, buna karşılık Matusita ve Sakka yönteminde DTA ısıtma hızı ve pik sıcaklığı verilerinin yanında n ve m sabitlerine ihtiyaç duyulmakta olup, bu sabitler SEM analizleri ve mikroyapının incelenmesi sonucu sağlanmıştır.
- Ozawa yöntemi-McCarty yaklaşımında aktivasyon enerjisi 190,90 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Diğer yöntem, Matusita ve Sakka metodunda ise 189,85 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Matusita-Sakka yönteminde belirlenen m ve n değerleri, BaTa₂O₆ toz boyutlarında meydana gelen büyümeye bağlı olarak sınırlı tane büyümesi ile ilişkilendirilmiş ve bu kapsamda ikinci kristallenme mekanizmasına ait n ve m sabitleri seçilerek aktivasyon enerjileri (Q) hesaplanmıştır. Bununla birlikte, aktivasyon enerjileri büyüme sabitleri üç boyutlu (n=4, m=3), iki boyutlu (n=3, m=2) ve tek boyutlu (n=2, m=1) alınarak hesaplanmış ve bu değerler sırasıyla, +275,1 kJoule/mol, +306,8 kJoule/mol ve +401,7 kJoule/mol bulunmuştur. Bu sonuç, aktivasyon enerjisinin büyüme parametrelerine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.
- Matusita-Sakka yönteminde (n=1, m=1 değerleri kullanılarak) elde edilen aktivasyon enerjisinin, Ozawa yöntemiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerine oldukça yüksek oranda (%99,45) uyum sağlamaktadır. Buna karşılık m ve n sabitleri üç boyutlu, iki boyutlu ve tek boyutlu alınarak elde edilen aktivasyon enerjileri, Ozawa yöntemiyle elde edilen aktivasyon enerjilerine göre oldukça farklı olduğu ve sırasıyla yaklaşık olarak %69, %62 ve %47 oranlarında uyumluluk gösterdiği saptanmıştır. Bu sonuç, DTA ve SEM analiz verilerine dayanarak seçilen kristallenme mekanizmasının doğruluğunu teyit etmektedir.

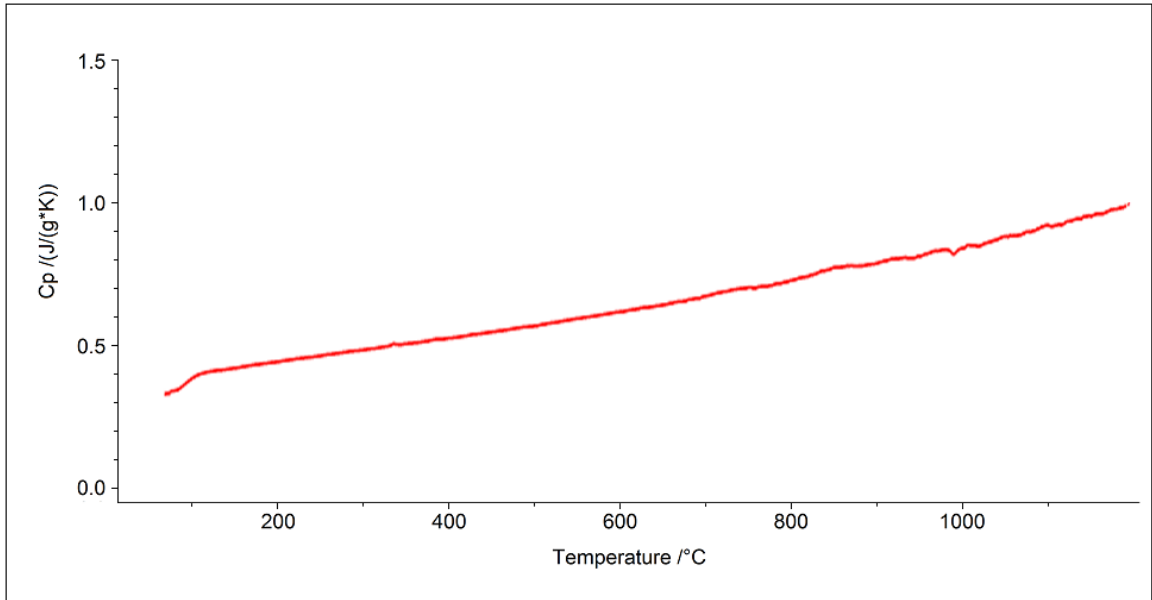
4.4.2 Termodinamik Özellikler

DSC analizi, 850 °C 'de kalsine edilen ve 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma tabi tutulan BaTa₂O₆ pelet numunesine yapılmıştır. Yapılan hassas DSC analizi sonucunda BaTa₂O₆ bileşiğinin 298,15-1463 K aralığına ait ısı kapasitesi fonksiyonu Microsoft Excel programı ile çizilmiştir. Isı kapasitesi fonksiyonu kullanılarak BaTa₂O₆ bileşiğinin standart molar ısı kapasitesi ($C_{p,298,15}^{\circ}$) ve diğer termodinamik fonksiyonları olan, standart molar entropi ($S_{298,15}^{\circ}$), entalpi değişimleri ($H_T^{\circ}-H_{298,15}^{\circ}$), entropi değişimleri ($S_T^{\circ}-S_{298,15}^{\circ}$) ve Gibbs enerji değişimleri ($G_T^{\circ}-G_{298,15}^{\circ}$) hesaplanmıştır.

4.4.2.1 Yüksek Sıcaklık DSC Analizi

BaTa₂O₆ seramiğinin DSC analizi 10 K/dak ısıtma hızında ve 70-1190 °C (343-1463 K) sıcaklık aralığında yapılmıştır. DSC analiz verilerinden yararlanarak 298,15-1463 K aralığının ısı kapasitesi (C_p°) fonksiyonu elde edilmiştir.

Şekil 4.63 'de yüksek sıcaklık DSC analizine ait ısı kapasitesi-sıcaklık grafiği verilmiştir. DSC analizinde C_p° değerleri Joule/gr·K olarak verildiğinden BaTa₂O₆ bileşiğinin mol ağırlığı (595,236 gr) ile çarpılarak 298,15-1463 K aralığına ait C_p° verileri Joule/mol·K biriminden ifade edilebilir hale getirilmiştir.



Şekil 4.63 Kalsine edilen (850 °C 'de 3 saat) ve sinterlenen (1425 °C 'de 20 saat) BaTa₂O₆ seramiğinin 70 ile 1190 °C veya 343-1463 K sıcaklık aralığına ait; sıcaklık (°C)-ısı kapasitesi (Joule/gr.K) cinsinden DSC analizi eğrisi

4.4.2.2 BaTa₂O₆ Bileşiğinin Isı Kapasitesi ve Termodinamik Fonksiyonları

4.4.2.2.1 DSC Analiz Sonuçlarından Isı Kapasitesi Fonksiyonu ve Standart Molar Isı Kapasitesinin Bulunması

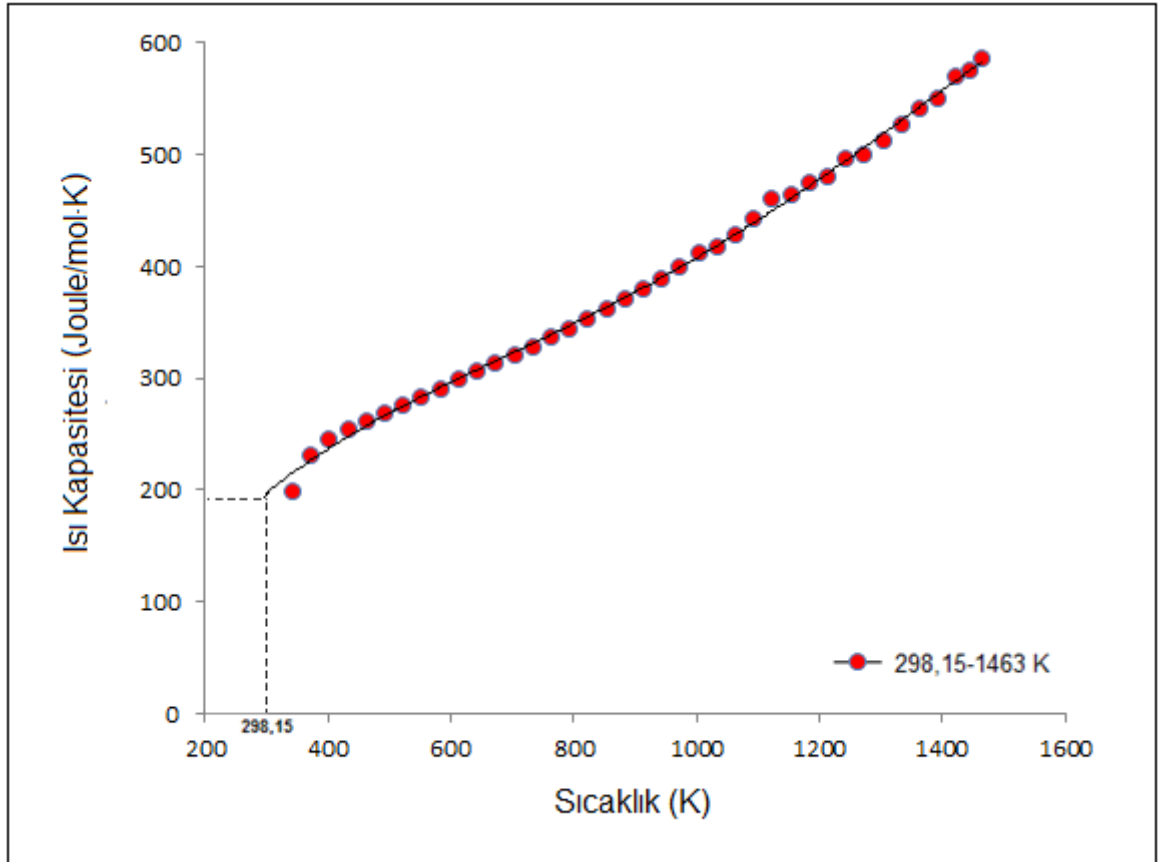
Sıcaklığa bağlı deneysel şekilde elde edilen ısı kapasitesi (4.6) şeklinde ifade edilebilir [127].

$$C_p^\circ = a + bT + cT^n + dT^m + \dots \quad (4.6)$$

DSC analizine dayanarak deneysel şekilde bulunan BaTa₂O₆ kristalinin 298,15 K ile 1463 K aralığının ısı kapasitesi fonksiyonu (Şekil 4.64) ve fonksiyonun $C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)$ denklemi (4.7) bulunmuştur. BaTa₂O₆ bileşiğinin standart molar ısı kapasitesi ($C_{p298,15}^\circ$) 179,71 Joule/mol.K olarak hesaplanmış ve ısı kapasitesi değerleri Çizelge 4.10 'da verilmiştir.

$$C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6) = -129,414 + 1,58442T - 2,295 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,6598 \cdot 10^{-6}T^3 - 4,119 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (4.7)$$

Hesaplanmış ve deneysel veriler arasında yüksek bir korelasyon ($R^2=0,999$) görülmüş olup, sonuçlar deneysel verilere oranla ortalama %1,05 'lik bir sapma ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.64 DSC analiz verilerine dayanarak çizilen 298,15 K ile 1463 K aralığına ait BaTa₂O₆ seramiğinin C_p° -sıcaklık fonksiyonu

4.4.2.2.2 BaTa₂O₆ Bileşiğinin Standart Molar Isı Kapasitesinin ($C_{p298,15}^{\circ}$) Neumann-Kopp Kuralına Göre Değerlendirilmesi

Neumann-Kopp kuralına göre katı bileşiklerin ısı kapasiteleri, bileşiği oluşturan atomların ısı kapasitelerinin toplamına eşittir [159]. Literatürde deneysel şekilde bulunan BaThO₃ bileşiğinin ısı kapasitesi Neumann-Kopp kuralı kullanılmak suretiyle, bileşiği oluşturan BaO ve ThO₃ bileşiklerin ısı kapasitelerinin toplamı ile karşılaştırılmıştır [159].

Dolayısıyla, Neumann-Kopp kuralı esas alınarak hesaplandığında 298,15 K 'de BaTa₂O₆ bileşiğinin ısı kapasitesi bileşiği oluşturan BaO ve Ta₂O₅ bileşiklerinin ısı kapasiteleri toplamına eşittir. BaO bileşiğinin 298,15 K 'de ısı kapasitesi 47,28 Joule/mol.K [75], Ta₂O₅ bileşiğinin 298,15 K 'de ısı kapasitesi 135,00 Joule/mol.K [75] olduğundan Neumann-Kopp kuralına göre BaTa₂O₆ bileşiğinin ısı kapasitesi 182,28 Joule/mol.K 'ne eşittir.

Bu sonuca göre 298,15 K 'de 179,71 Joule/mol.K olarak, literatürde ilk kez deneysel yöntemle bulunan BaTa₂O₆ bileşiğinin standart molar ısı kapasitesi ($C_{p298,15}^{\circ}$), Neumann-Kopp kuralı esas alınarak karşılaştırıldığında %98,59 gibi yüksek oranda uyumluluk göstermiştir.

4.4.2.2.3 Isı Kapasitesi Fonksiyonu Kullanılarak Entalpi Değişimlerinin Bulunması

Sabit basınç altında sıcaklık $T_1 \rightarrow T_2$ kadar artırılırsa entalpi (4.8) eşitliği kullanılarak bulunabilir [127].

$$H_T^{\circ} = T_1 \int^{T_2} C_p^{\circ} \cdot dT \quad (4.8)$$

BaTa₂O₆ seramiğinin 298,15 K ile 1463 K sıcaklık aralığında geçerli olmak üzere iki sıcaklık arasındaki entalpi değişimlerini veren ($H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$) fonksiyonun denklemi (4.9), $C_p^{\circ}(\text{BaTa}_2\text{O}_6)$ denklemi (4.7) kullanılarak bulunmuştur (Çizelge 4.10).

$$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ} = 298,15 \left[T - 129,414 + 0,79221T^2 - 7,65 \cdot 10^{-4}T^3 + 4,1495 \cdot 10^{-7}T^4 - 8,238 \cdot 10^{-11}T^5 \right] \quad (4.9)$$

4.4.2.2.4 Isı Kapasitesi Fonksiyonu Kullanılarak Entropi Değişimlerinin Bulunması

Sabit basınç altında sıcaklık $T_1 \rightarrow T_2$ kadar artırılırsa entropi (4.10) eşitliği kullanılarak bulunabilir [127].

$$S_T^{\circ} = T_1 \int^{T_2} (C_p^{\circ}/T) \cdot dT \quad (4.10)$$

BaTa₂O₆ seramiğinin 298,15 K ile 1463 K sıcaklık aralığında geçerli olmak üzere iki sıcaklık arasındaki entropi değişimlerini veren ($S_T^\circ - S_{298,15}^\circ$) fonksiyonun denklemi (4.11), $C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)$ denklemi (4.7) kullanılarak bulunmuştur (Çizelge 4.10).

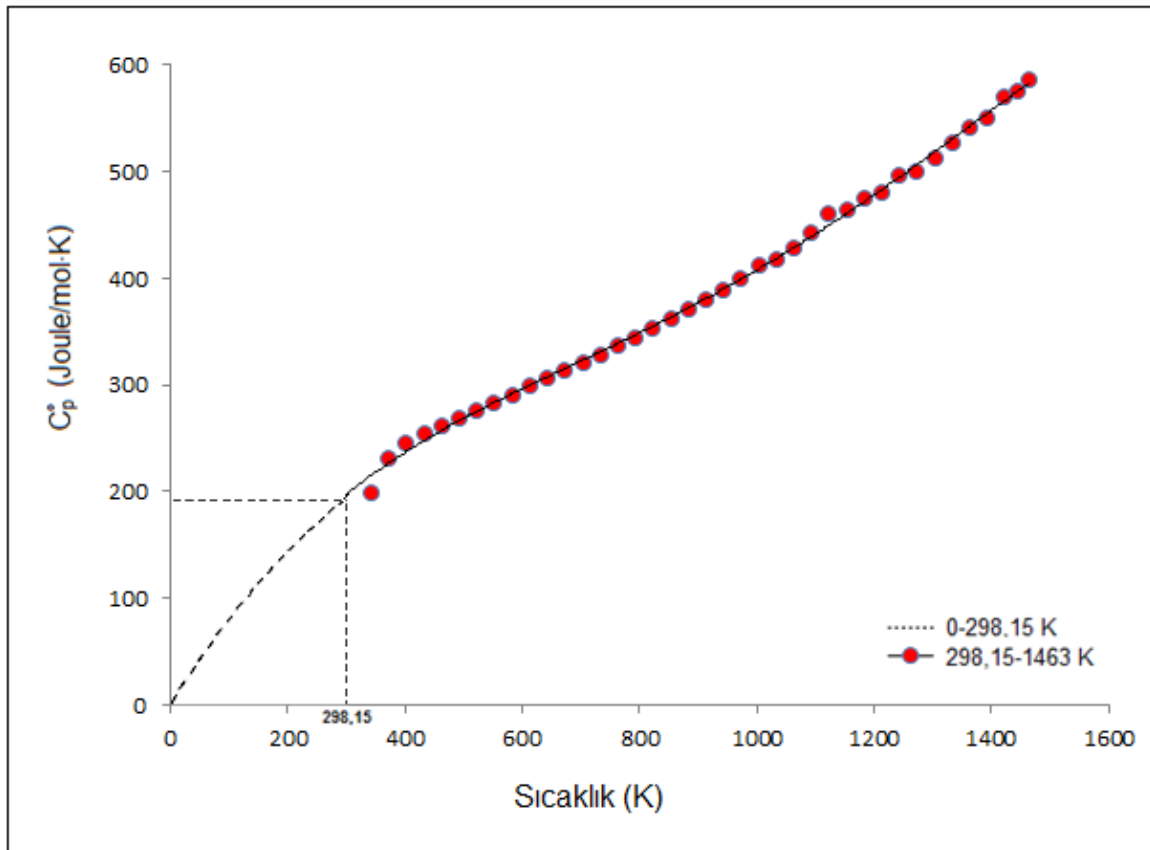
$$S_T^\circ - S_{298,15}^\circ:$$

$$=_{298,15}^T \left| -129,414 \ln T + 1,58442T - 1,1475 \cdot 10^{-3} T^2 + 5,53266 \cdot 10^{-7} T^4 - 1,02975 \cdot 10^{-3} T^2 \right| \quad (4.11)$$

4.4.2.2.5 BaTa₂O₆ Bileşiğinin Standart Molar Entropi ($S_{298,15}^\circ$) ve S_T° Değerlerinin Bulunması

Deneysel verilerle elde edilen 298,15 K ile 1463 K sıcaklık aralığına $C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)$ eğrisi mutlak donma sıcaklığına veya T=0 Kelvin değerine kadar uzatılarak 0-298,15 K sıcaklık aralığının muhtemel ısı kapasitesi $C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)^*$ eğrisi (4.12) bulunmuş ve standart molar entropi değeri ($S_{298,15}^\circ$) ve S_T° değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.65).

$$C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)^* = 0,8449T - 10^{-3}T^2 + 6,73879 \cdot 10^{-7}T^3 - 1,46903 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (4.12)$$



Şekil 4.65 298,15 K ile 1463 K aralığında çizilen $C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)$ eğrisi ve eğrinin mutlak donma sıcaklığına uzatılmak suretiyle çizilen, 0 K ile 298,15 K aralığında muhtemel devamının ısı kapasitesi veya $C_p^\circ(\text{BaTa}_2\text{O}_6)^*$ eğrisi

BaTa₂O₆ seramiğinin standart molar entropi değeri ($S_{298,15}^{\circ}$) 213,12 Joule/mol.K olarak bulunmuştur. Standart molar entropi değeri ($S_{298,15}^{\circ}$) entropi artışlarına ($S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$) eklenmek suretiyle bulunan, 298,15-1463 K sıcaklık aralığının (T) sıcaklığındaki entropi (S_T°) verileri Çizelge 4.10 'da verilmiştir.

4.4.2.2.6 BaTa₂O₆ Bileşiğinin Standart Molar Entropi Değerinin ($S_{298,15}^{\circ}$) Neumann-Kopp Kuralına Göre Değerlendirilmesi

Literatürde deneysel şekilde elde edilen BaThO₃ bileşiğinin entropisi Neumann-Kopp kuralı kullanılmak suretiyle, bileşiği oluşturan BaO ve ThO₃ bileşiklerin molar standart entropilerin toplamı ile karşılaştırılmıştır [159]. Dolayısıyla, Neumann-Kopp kuralı esas alınarak hesaplandığında 298,15 K 'de BaTa₂O₆ bileşiğinin entropisi bileşiği oluşturan BaO ve Ta₂O₅ bileşiklerinin entropileri toplamına eşittir.

BaO bileşiğinin 298,15 K 'de entropi değeri 72,07 Joule/mol.K [75], Ta₂O₅ bileşiğinin 298,15 K 'de entropi değeri 143,10 Joule/mol.K [75] olduğundan Neumann-Kopp kuralına göre BaTa₂O₆ bileşiğinin entropisi 215,17 Joule/mol.K 'e eşittir.

Bu sonuca göre 298,15 K 'de 213,12 Joule/mol.K olarak, literatürde ilk kez deneysel yöntemle bulunan BaTa₂O₆ bileşiğinin standart molar entropi değeri ($S_{298,15}^{\circ}$), Neumann-Kopp kuralı esas alınarak karşılaştırıldığında %99,05 gibi yüksek oranda uyumluluk göstermiştir.

4.4.2.2.7 Gibbs Enerji Değişimi ve Gibbs Enerjisini Sıcaklığın Fonksiyonu Türünden İfade Eden Değerlerin Bulunması

Gibbs enerjisi (G_T°), entalpi (H_T°), entropi (S_T°) ve sıcaklık (T) arasındaki bağıntı (4.13) ile bulunabilir [127].

$$G_T^{\circ} = H_T^{\circ} - T \cdot S_T^{\circ} \quad (4.13)$$

BaTa₂O₆ seramiğinin 298,15 ile T (K) sıcaklık aralıklarındaki Gibbs enerji değişimleri ($G_T^{\circ} - G_{298,15}^{\circ}$); entalpi değişimleri ($H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$) ve entropi değerleri ($S_T^{\circ}, S_{298,15}^{\circ}$) bağıntıda (4.14) yerlerine yazılarak elde edilmiştir. 298,15-1463 K sıcaklık aralığına ait Gibbs enerji değişimini ($G_T^{\circ} - G_{298,15}^{\circ}$) ifade eden değerler Çizelge 4.10 'da verilmiştir.

$$G_T^{\circ} - G_{298,15}^{\circ} = (H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}) - (T \cdot S_T^{\circ} - 298,15 \cdot S_{298,15}^{\circ}) \quad (4.14)$$

Gibbs enerjisinin sıcaklığın fonksiyonu türünden ifadesi (4.15) ile bulunabilir. Formülde standart molar entalpi değeri ($H_{298,15}^{\circ}$) bilindiğinde, 298,15 K ile 1463 K sıcaklık aralığında T (K) değerleri için Gibbs enerjisi hesaplanabilir [160].

$$G(T) = -(G_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ})/T \quad (4.15)$$

Gibbs enerjisi ile standart molar entalpi farkını, sıcaklığın fonksiyonu türünden (4.15), ifade eden değerler hesaplanarak 298,15 K ile 1463 K sıcaklık aralığına ait sonuçlar Çizelge 4.10 'da verilmiştir.

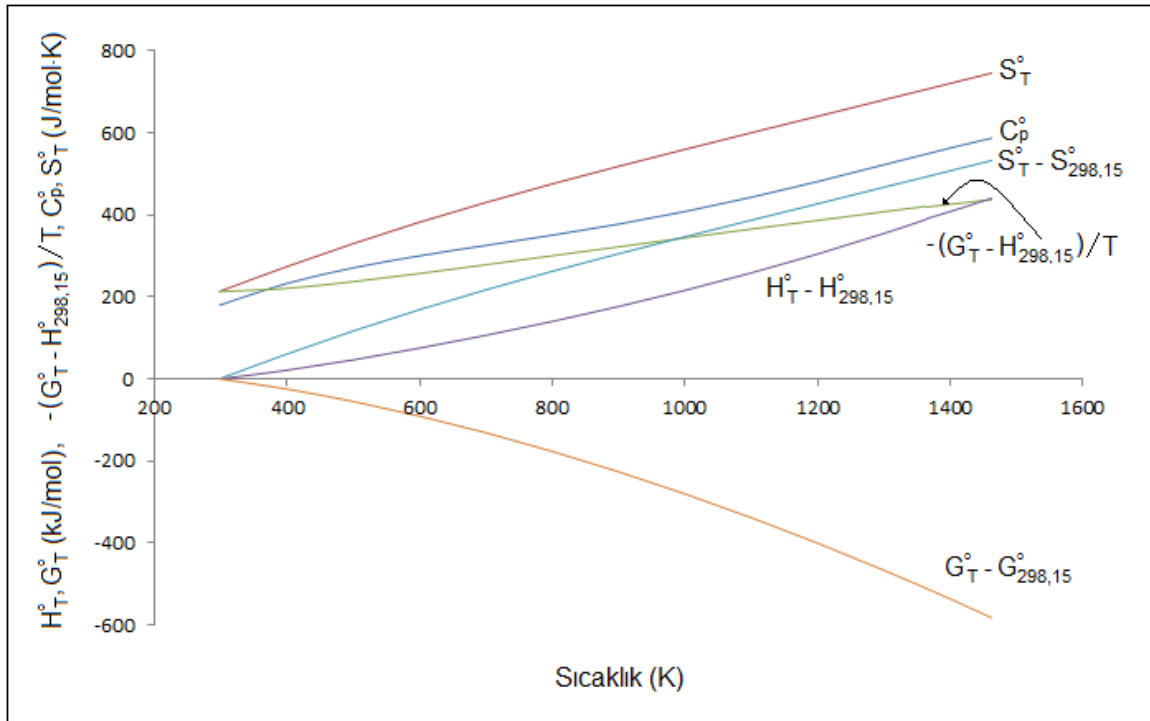
Çizelge 4.10 BaTa₂O₆ seramiğinin ısı kapasitesi (C_p°) eğrisinden bulunan standart molar (C_p°) ve entropi (S_T°), entalpi değişimleri ($H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$), entropi değişimleri ($S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$), Gibbs enerjisi değişimleri ($G_T^{\circ} - G_{298,15}^{\circ}$), Gibbs enerjisi-sıcaklık fonksiyonu $-(G_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ})/T$

Sıcaklık (K)	C_p° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	S_T° (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$-(G_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ})/T$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$H_T^{\circ} - H_{298,15}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)	$S_T^{\circ} - S_{298,15}^{\circ}$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$G_T^{\circ} - G_{298,15}^{\circ}$ (kJ·mol ⁻¹)
298,15	179,71	213,12	213,12	0,00	0,00	0,00
300	180,84	214,23	213,12	0,33	1,12	-0,39
400	232,84	273,79	220,89	21,16	60,67	-24,81
500	270,78	330,02	237,16	46,43	116,91	-55,04
600	300,17	382,08	257,03	75,03	168,97	-90,68
700	325,54	430,29	278,38	106,33	217,17	-131,32
800	350,43	475,37	300,22	140,13	262,26	-176,63
900	377,36	518,17	322,07	176,49	305,06	-226,32
1000	407,91	559,48	343,76	215,72	346,36	-280,21
1100	442,63	599,95	365,21	258,21	386,83	-338,19
1200	481,11	640,09	386,45	304,37	426,97	-400,19
1300	521,94	680,20	407,50	354,51	467,09	-466,21
1400	562,71	720,38	428,41	408,76	507,27	-536,23
1463	586,89	745,68	441,53	444,98	532,57	-582,42

Çizelgede verilen BaTa_2O_6 seramiğinin termodinamik fonksiyonlarının sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 4.66 'da verilmiştir. Isı kapasitesi fonksiyonu sabit basınç altında gerçekleşen reaksiyonu (3.7) ifade ettiğinden, reaksiyonda entalpi değişiminin pozitif yönde olması ($H_T^\circ - H_{298,15}^\circ > 0$) reaksiyonun endotermik yani ısı alan reaksiyon olduğunu göstermektedir.



Gibbs enerji değişiminin negatif bir şekilde değişmesi ($G_T^\circ - G_{298,15}^\circ < 0$) reaksiyonun gerçekleştiğini göstermekle birlikte, sıcaklığa bağlı olarak sağa gitme eğiliminin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.66 BaTa_2O_6 seramiğinin 298,15-1463 K sıcaklık aralığına ait ısı kapasitesi, entropi ve entalpi, entropi ve gibbs enerji artışlarındaki değişimler

SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmasında literatürde ilk kez BaTa_2O_6 seramik tozu BaCO_3 ve Ta_2O_5 kullanılarak mekanokimyasal sentezle başarılı bir şekilde üretilmiş ve üretim parametrelerinin BaTa_2O_6 faz oluşumuna etkileri XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Mekanokimyasal sentez esnasında öğütme kaynaklı empüriteler (Fe, Cr, Ni) hidrolik asit liçi kullanılarak uzaklaştırılmıştır. Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılarının BaTa_2O_6 bileşiğinde çözünürlük limiti XRD ve SEM kullanılarak saptanmış ve üretilen katkılı seramiklerde katkı miktarlarının BaTa_2O_6 bileşiğinin fotoluminesans özelliklerine etkisi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Nihai olarak BaTa_2O_6 bileşiğinin termodinamik ve kinetik özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Aşağıda, yapılan çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar ve ileriye yönelik öneriler maddeler halinde sunulmuştur.

- Mekanokimyasal sentez ile BaCO_3 ve Ta_2O_5 tozları gezegen öğütücüde 10 saat süresince öğütülerek BaTa_2O_6 fazı elde edilmiştir. Yüksek enerjili öğütme BaTa_2O_6 oluşumunu hızlandırarak, öğütmenin birinci saatinde BaTa_2O_6 fazı oluşmaya başlamıştır. XRD analizleri 5 saat öğütme sonrası amorf faz oluşumunu ve amorf fazdan BaTa_2O_6 kristalleşmesini göstermiş olup, 10 saat öğütme sonunda tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmiştir. 10 saat yüksek enerjili öğütme sonucu kristal boyutu 22 nm olup, kristal boyutları öğütme süresince önemli değişim göstermemiştir. Aglomere boyutları 1 saat öğütülen tozda 2-15 μm aralığında iken, 20 saat öğütülen tozda 3,5-25 μm aralığındadır. Öğütülen tozlarda, öğütücü ortam kaynaklı Fe, Cr, Ni gibi empüriteler saptanmış olup, öğütme süresine bağlı olarak kirlilik oranında artış görülmüştür.

- Öğütülen tozun ısıl işlemi, daha uzun süreli öğütmeye tabi tutulmuş tozda yüksek ısı ve mekanik stresler nedeniyle ortorombik formdan tetragonal forma geçişi hızlandırdığı saptanmıştır. 1 saat öğütülmüş tozda 1100 °C 'de ortorombik yapı oluşmasına karşılık, 5 saat öğütülen tozun ısıl işlemi sonucunda ortorombik formun oluşmadığı belirlenmiştir. Yüksek enerjili öğütme süresindeki artış BaCO_3 ve Ta_2O_5 reaksiyonunu hızlandırarak tek fazlı BaTa_2O_6 oluşum sıcaklığını düşürmüştür. 1 saat öğütülen tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı 1200 °C 'de oluşmasına rağmen, 5 saat öğütülen tozda ise 900 °C 'de oluşmuştur. 1, 5 ve 10 saat öğütülen tozların ısıl işlemi sonucunda BaTa_2O_6 fazı yanında empürite varlığına bağlı $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ ve Fe-Cr oksit fazlarına rastlanmıştır. Öğütme süresine bağlı olarak empürite fazlarının miktarı ve sıvı faz oluşumu artış göstermiştir. SEM incelemeleri, BaTa_2O_6 tanelerinin 1200 °C 'de 1 μm altında olmasına karşılık, yüksek demir miktarına bağlı oluşan $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ taneleri uzun ve iri taneli yapıdadır (kalınlıklar 0,4–7 μm ; uzunluklar 2,5–30 μm).
- BaTa_2O_6 tozunda öğütme ortamına bağlı Fe kirlenmesi 15 saat liç süresi, 12 M HCl konsantrasyonu ve 105 °C liç sıcaklığı koşullarında %10,36 'dan %1,97 değerine düşmüş olup demir miktarında %81 oranında azalma sağlanmıştır. Mekanokimyasal üretilmiş BaTa_2O_6 tozundan Fe giderimi için optimum liç koşulları; 3 saat liç süresi, 12M HCl konsantrasyonu ve 105 °C sıcaklık olarak belirlenmiştir. Fe gideriminde, liç sıcaklığının asit çözeltisi konsantrasyonuna oranla daha etkili olduğu gözlenmiştir. XRD sonuçları, mekanokimyasal tozun liçi sonrası amorf fazın giderildiği buna karşılık, BaTa_2O_6 kristal yapısında değişiklik olmadığı saptanmıştır.
- Tane yüzeylerinde düşük aktivasyon enerjisi ve hızlı mikropor çap büyümesine bağlı olarak Fe giderimi yüksek olup, tane yüzeyinden derinlere doğru aktivasyon enerjisinin artması ve yavaşlayan mikropor çap büyümesi nedeniyle Fe giderimi yavaşlamaktadır. Fe gideriminin liçin birinci saatinde çok hızlı olması, düşük aktivasyon enerjisi ve yüzeyde hızlı mikropor çap büyümesinden kaynaklanmakta olup, 1 saat liç sonrası demir giderimi yavaşlamaktadır. Liç süresindeki artışın Fe oranını daha düşük seviyelere indirmemesinin nedeni, tanelerin çatlak ve boşluklardaki kalıntı konumlarındaki yüksek demir içeriği nedeniyle. Liç etkisi sonucu tozdaki aglomerasyon azalmakta olup, liç süresindeki artış ortalama toz boyutunu düşürmüştür.

- Liç tozunun ısıtılmasında empürite demire bağlı olarak 1000 ile 1300 °C aralığında $\text{Ba}_6\text{Fe}_4\text{Ta}_{12}\text{O}_{42}$ ve FeTaO_4 ikincil fazları tesbit edilmiş, ancak bu fazlar 1300 °C üzerinde azalma göstererek 1425 °C 'de kaybolmuştur. SEM incelemeleri baryum tantalat tane morfolojisinin 1000 ile 1425 °C aralığında yuvarlakımsı şekle sahip olduğunu, 1450 °C sıcaklıkta ise uzun tanelere dönüştüğünü göstermiştir. Tane boyutlarındaki artış 1400 °C üzerinde hızlanarak, 1425 °C 'de oluşan yuvarlakımsı tanelerin boyutları 0,9-8,5 μm iken, 1450 °C 'de oluşan uzun tanelerin kalınlıkları 1,10-7,50 μm 'a, uzunlukları ise 2,30-76,30 μm 'a ulaşmıştır. 1425 °C 'de oluşan yuvarlakımsı şekle sahip tanelerin, 1450 °C 'de uzun taneli yapıya dönüşmesinin nedeni muhtemelen yapıda sıvı faz oluşumu ve tanelerdeki Ta/Ba oranıyla ilgilidir. Baryum tantalatın tane boyutları 1300 °C 'ye kadar mikron altı büyüklükte iken, 1300 °C üzeri sıcaklıklarda mikron büyüklüğüne ulaşması, 1300 °C üzeri sıcaklıklarda sıvı faz oluşumuna bağlıdır.
- %0,5 ile 40 mol Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı BaTa_2O_6 seramiği oksitler karışımı yöntemiyle üretilmiş ve belirli katkı oranları için 1425 °C 'de 20 saat ısıtılma sonrası tek fazlı TTB- BaTa_2O_6 bileşiği elde edilmiştir. XRD ve SEM analizleri %0,5-20 mol aralığında Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkı oranlarında tek fazlı BaTa_2O_6 yapısı elde edilmiş, %20 mol katkı oranının üzerinde ise ikincil fazların oluştuğu saptanmıştır. %10 mol katkı oranına kadar Eu^{+3} ve Dy^{+3} katyonlarının TTB- BaTa_2O_6 yapısında boş olan B konumlarına girerek katı eriyik oluşturmaktadır. %5 ile %20 mol aralığındaki Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkı oranlarında ise XRD piklerinde meydana gelen çatallaşma kristal yapıda simetrinin azalmaya başladığını göstermekte olup, bunun nedeni B konumları dolu olan kafes yapının iyon girişleriyle distorsiyona uğraması sebebiyledir.
- Eu_2O_3 ve Dy_2O_3 katkılı TTB- BaTa_2O_6 seramiklerinin sergilediği lüminesans özellikler BaTa_2O_6 kristalinin matris malzeme olarak olumlu bir özelliğini ortaya çıkarmıştır. BaTa_2O_6 kristaline katkılanan Eu_2O_3 katkılılarda %0,5 ile %20 mol aralığında, Dy_2O_3 katkılılarda ise %0,5 ile %10 mol aralığında emisyon değerleri yükselme göstermiştir. Konsantrasyon sönümlenmesi nedeniyle Eu_2O_3 katkılılarda %20 ile %40 mol aralığında, Dy_2O_3 katkılılarda ise %10 ile %40 mol aralığında emisyon değerleri düşmüştür. Katkı artışıyla birlikte asimetriklik oranı veya elektrik dipol/manyetik dipol geçiş oranı; Eu_2O_3 katkılılarda artarken Dy_2O_3 katkılılarda ise değişmemiştir.

- Konsantrasyon sönümlemesinin muhtemel nedenleri, kristal yapıda boş B (dörtgen) konumlarının dolması sonrasında kristal yapıya giren iyonların distorsiyona ve ikincil fazın oluşmasına neden olması yanısıra, yapıda yüksek oranda Eu^{+3} ve Dy^{+3} katyonlarının tanelerin iç kısımlarına difüze olmadan tane yüzeyinde birikmesi sonucudur. Uyarılma enerjisi muhtemelen bu nedenlere bağlı olarak; Eu^{+3} , Dy^{+3} merkezleri arasında transfer edilerek emisyon azalmasına neden olmuştur.
- Eu_2O_3 katkılarda asimetriklik durumunun meydana gelmesinin muhtemel nedenleri; TTB- BaTa_2O_6 yapıda boş B konumlarının dolması sonrası kristale yerleşen Eu^{+3} iyonları, ayrıca yüksek oranda Eu^{+3} varlığına bağlı olarak tane yüzeylerinde Eu^{+3} iyonlarının birikmesi ve ikincil fazın oluşumu sayılabilir. Bu nedenlere bağlı olarak; kristalin statik elektrik alanının değişime uğraması sonucu Eu^{+3} iyonlarının ters simetri düzeninden uzaklaşması veya asimetriklik durumu meydana gelmiştir. Eu_2O_3 katkılarda asimetriklik oranının artması, manyetik dipol geçişli turuncu emisyonlu ve ters simetri düzenli kristal yapının, elektrik dipol geçişli, kırmızı emisyonlu ve asimetrik düzenli kristal yapıya geçmesine yol açmıştır.
- Dy_2O_3 katkılarda asimetriklik durumu meydana gelmemesinin başlıca nedeni, kristale yerleşen Dy^{+3} iyonlarının (Eu_2O_3 katkılılarda belirtilen nedenlere benzer olarak) kristalin statik elektrik alanında meydana getirdiği değişimin; kristalde bulunan Dy^{+3} iyonlarının optik geçişlerinin manyetik dipol geçişlerin kontrolünde olması nedeniyle ters simetri düzeninden uzaklaşma meydana gelmemiş ve asimetriklik oranı değişmemiştir. Dy_2O_3 katkılılarda asimetriklik oranının değişim göstermemesi manyetik dipol geçişli, mavi emisyonun baskın olduğu, ters simetri düzenli ve düşük oranda sarı emisyonlu, elektrik dipol geçişli yapının devam etmesini sağlamıştır.
- 10 saat yüksek enerjili öğütmeyle üretilen ve 1425 °C 'de 5 saat ısıtılma tabi tutulan, %5 ve %20 mol Eu_2O_3 katkılı baryum tantalat tozları, muhtemelen öğütücü ortamdan kaynaklanan empürite metal oksitlerin varlığı nedeniyle herhangi bir emisyon göstermemiştir. Ancak, aynı tozların liç sonrası empürite metal oksitlerin giderilmesi nedeniyle lüminesans özellik sergilediği saptanmıştır. Liç edilen mekanokimyasal tozların emisyon şiddetleri oksitler karışımı ile üretilen tozlara oranla 7 ile 10 kat daha düşük orandadır.

- BaTa₂O₆ bileşiğinin aktivasyon enerjisi iki farklı yöntemle hesaplanmıştır. Ozawa yöntemi ve McCarty yaklaşımında aktivasyon enerjisi 190,90 kJoule/mol, Matusita ve Sakka yönteminde ise 189,85 kJoule/mol olarak bulunmuştur. İki farklı yöntemle hesaplanan aktivasyon enerjileri %100 yakın oranda uyumluluk içerisindedir. BaTa₂O₆ bileşiğinin oluşum reaksiyonunun Arrhenius katsayısı $A=5,30667 \cdot 10^7$ (1/sn) olarak hesaplanmış, reaksiyonun herhangi bir T (K) sıcaklığında kinetik hız sabitini (k) veren bağıntının denklemi ise $k=5,30667 \cdot 10^7 \exp(22961/T)$ şeklinde bulunmuştur.
- BaTa₂O₆ bileşiğinin 298,15 K ile 1463 K sıcaklık aralığında geçerli ısı kapasitesi (C_p°) fonksiyonu ve diğer termodinamik fonksiyonları olan entalpi, entropi, Gibbs enerji artışları ve Gibbs enerjisinin sıcaklığa değişimi, DSC analizleri sonucunda hesaplanmıştır. BaTa₂O₆ bileşiğinin standart molar ısı kapasitesi ($C_{p298,15}^\circ$) değeri 179,71 Joule/mol.K olarak bulunmuştur. BaTa₂O₆ bileşiğinin standart molar entropi ($S_{298,15}^\circ$) değeri 213,12 Joule/mol.K olarak bulunmuştur. Deneysel yöntemle hesaplanan 298,15 K sıcaklığındaki standart molar ısı kapasitesi ve standart molar entropi değerleri Neumann-Kopp kuralı ile sırasıyla %98,56 ve %99,05 uyumluluk içerisindedir.

KAYNAKLAR

- [1] Suryanarayana, C., (2001). "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, 46:1-184.
- [2] Heinicke, G., (1984). Tribochemistry, Akademie Verlag, Berlin, Germany.
- [3] İlhan, M., Mergen, A. ve Yaman, C., (2011). "Mechanochemical Synthesis and Characterisation of BaTa₂O₆ Ceramic Powders", Ceramics International, 37: 1507- 1514.
- [4] Rojac, T., Kosec, M., Malic, B. ve Holc, J., (2006). "The Application of a Milling Map in the Mechanochemical Synthesis of Ceramic Oxides", Journal of the European Ceramic Society, 26:3711–3716.
- [5] El-Eskandarany, M.S., (2001). Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, Noyes Publications, First Edition, USA.
- [6] Ricceri, R. ve Matteazzi, P., (2003). "A Study of Formation of Nanometric W by Room Temperature Mechanosynthesis", Journal of Alloys and Compounds, 358: 71–75.
- [7] Van Dyk, J. P., Vegter, N. M. ve Pistorius, P. C., (2002). "Kinetics of Ilmenite Dissolution in Hydrochloric Acid", Hydrometallurgy, 65:31–36.
- [8] Temuujin, J., Okada, K. ve MacKenzie, K. J. D., (2003). "Preparation of Porous Silica From Vermiculite by Selective Leaching", Applied Clay Science 22:187–195.
- [9] Campbell, M. C. ve Ritcey, G. M., (1981). "Application of Chloride Metallurgy to Base-Metal Sulphide and Uranium Ores at CANMET", Proceedings of Extraction Metallurgy 81:76–90.
- [10] Winand, R., (1991). "Chloride-Hydrometallurgy", Hydrometallurgy, 27:285- 316.
- [11] Layden, G. K., (1967). "Polymorphism of BaTa₂O₆", Material Research Bulletin, 2:533.
- [12] Vanderah, T. A., Roth, R. S., Siegrist, T., Febo, W., Loezos, J. M. ve Wong-Ng, W., (2003). "Subsolidus Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the System BaO–TiO₂–Ta₂O₅", Solid State Sciences, 5:149–164.

- [13] Kovba, L. M., Lykova, L. N., Paromova, M. V., Lopato, L. M. ve Shevchenko, A. V., (1977). "Barium Oxide-Tantalum Oxide System", Russian Journal Inorganic Chemistry, 22 (10):1544.
- [14] Lee, Y. H., Kim, Y. S., Kim, D. H. ve Oh, M. H., (2000). "Conduction Mechanisms in Barium Tantalates Films and Modification of Interfacial Barrier Height" IEEE Transaction on Electron Devices, 47:71-76.
- [15] Kato, H. ve Kudo, A., (1998). "New Tantalate Photocatalysts for Water Decomposition Into H₂ and O₂", Chemical Physics Letters, 295:487–492.
- [16] Layden, G. K., (1968). "Dielectric and Structure Studies of Hexagonal BaTa₂O₆", Material Research Bulletin, 3:349.
- [17] Smolenskii, G. A., Isupov, V. A. ve Agranovskaia, A. I., (1956). Soviet Physics, 300:1.
- [18] Ichinose, N. ve Shimada, T., (2006). "Effect of Grain Size and Secondary Phase on Microwave Dielectric Properties of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and Ba([Mg,Zn]_{1/3}Ta_{2/3})O₃ Systems", Journal of The European Ceramic Society, 26: 1755–1759.
- [19] Zhang, G., Jiang, W. ve Yu, S., (2010). "Preparation, Characterization and Photocatalytic Property of Nanosized K-Ta Mixed Oxides Via a Sol-Gel Method", Materials Research Bulletin, 45:1741–1747.
- [20] Roulland, F., Josse, M., Castel, E. ve Maglione, M., (2009). "Influence of Ceramic Process and Eu Content on The Composite Multiferroic Properties of The Ba_{6-2x}Ln_{2x}Fe_{1+x}Nb_{9-x}O₃₀ TTB system", Solid State Sciences, 11:1709–1716.
- [21] Castro, Y., Julian, B., Boissi`ere, C', Viana, B., Amenitsch, H., Grosso, D. ve Sanchez, Cl', (2007). "Synthesis, Characterization and Optical Properties of Eu₂O₃ Mesoporous thin Films ", Nanotechnology, 18:55-705.
- [22] Wang, D., Yin, Q. R., Li, Y. X. ve Wang, M. Q., (2002). "Concentration Quenching of Eu²⁺ in SrO·Al₂O₃:Eu²⁺ Phosphor", J. Lumin., 97:1-6.
- [23] Chang, H., Lenggoro, I. W., Ogi, T. ve Okuyama, K., (2005). "Direct Synthesis of Barium Magnesium Aluminate Blue Phosphor Particles Via a Flame Route", Mater. Lett., 59:1183.
- [24] Ceylan, A., (2006). Şerit Döküm Yöntemi Kullanılarak Fonksiyonel Aşamalı SiAlON Seramiklerinin Üretimi, Doktora Tezi, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [25] Yang, H. M., Shi, J. X. ve Gong, M.L., (2005). "A Novel Red Emitting Phosphor Ca₂SnO₄: Eu³⁺", J.Solid State Chem., 178:917-920.
- [26] Fang, T. H., Hsiao, Y. J., Chang, Y. Sh. ve Chang, Y. H., (2006). "Photoluminescent Characterization of KNbO₃:Eu³⁺", Mater. Chem. Phys., 100:418-422.
- [27] Welker, T., (1991). "Recent Developments on Phosphors for Fluorescent Lamps and Cathode-ray Tubes", J. Lumin., 48-49:49–56.

- [28] Vedda, A., Martini, M., Nikl, M., Mihokova, E., Nitsch, K., Solovieva, N. ve Karagulian, F., (2002). "Optical Absorption and Thermoluminescence of Tb³⁺-doped Phosphate Scintillating Glasses", J. Phys. C: Condens.Mater., 14:7417.
- [29] Nakamura, S. ve Fasol, G., (1997). The Blue Laser Diode: GaN Based Light Emitters and Laser, Springer, Berlin, Germany.
- [30] Levine, A. K. ve Palilla, F. C., (1964). "A new, highly Efficient red-emitting Cathodeluminescent Phosphor (YVO₄:Eu) for Color Television", Appl. Phys. Lett., 5:118–120.
- [31] Rao, R. P., (2005). "Tm³⁺ activated Lanthanum Phosphate: A Blue PDP Phosphor", J. Lumin., 113:271–278.
- [32] Yan, Z. G. ve Yan, C. H., (2008). "Controlled Synthesis of Rare Earth Nanostructures", J. Mater. Chem., 18:5046–5059.
- [33] Lu, L. ve Lai, M.O., (1998). Mechanical Alloying, Kluwer Academic Publishers, First Edition, USA.
- [34] Benjamin, J. S., (1976). "Mechanical alloying", Scientific American, 234:40–49.
- [35] Banerjee, S. ve Mukhopadhyay, P., (2007). "Phase Transformations—Examples from Titanium and Zirconium Alloys", Pergamon Materials Series, 12:125–255.
- [36] McCormick, P. G., (1995). "Application of Mechanical Alloying to Chemical Refining," Mater Trans Japan Inst Metals, 36:161–9.
- [37] Matteazzi, P. ve Caer, G. L., (1992). "Mechanically Activated Room Temperature Reduction of Sulphides", Materials Science and Engineering, A156:229–37.
- [38] Beak, J., Isobe, T. ve Senna, M., (1997). "Synthesis of Pyrochlore-Free 0.9Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.1PbTiO₃ Ceramics Via a Soft Mechanochemical Route", Journal of the American Ceramics Society, 80 (4):973–981.
- [39] Mostaan, H., Abbasi, M. H. ve Karimzadeh, F., (2010). "Mechanochemical Assisted Synthesis of Al₂O₃/Nb Nanocomposite by Mechanical Alloying", Journal of Alloys and Compounds, 493:609–612.
- [40] Sharifi, E. M., Karimzadeh, F. ve Enayati, M. H., (2010). "Mechanochemical Assisted Synthesis of B₄C Nanoparticles, Advanced Powder Technology, 22:354–358.
- [41] Sa´nchez-Jime´nez, P. E., Pe´rez-Maqueda, L. A., Dia´nez, M. J., Perejo´n, A. ve Criado, J. M., (2010). "Mechanochemical Preparation of BaTiO₃–Ni Nanocomposites With High Dielectric Constant", Composite Structures, 92:2236–2240.
- [42] Li, Q., Wang, Z. ve Yang, Y., (2009). "Mechanochemical Synthesis and Characterization of Nanocrystalline 0.4Bi(Zn_{1/2}Ti_{1/2})O₃–0.6PbTiO₃ powders", Materials Letters, 63:2297–2299.
- [43] Matraszek, A., Szczygie, I., Macalik, L. ve Hanuza, J., (2009). "Mechanochemical Synthesis of Cerium Orthophosphate", Journal of Rare Earths, 27:598–602.

- [44] Moure, A., Castro, A., Tartaj, J. ve Moure, C., (2009). "Mechanosynthesis of Perovskite LaGaO_3 and Its Effect on the Sintering of Ceramics", *Ceramics International*, 35:2659–2665.
- [45] Yoona, K. H., Park, H. S., Cho, J. Y. ve Kim, E. S., (2003). "Microwave Dielectric Properties of $(\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_{0.6})(\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics Prepared by Mechanochemical Processing", *Journal of the European Ceramic Society*, 23:2579–2582.
- [46] Mergen, A., (2009). "Mechanochemical Synthesis of MgTa_2O_6 Ceramic", *Ceramics International*, 35:1151–1157.
- [47] Avar, B. (2007). Al-Cu-Fe Kuazikristal Alaşımların Mekaniksel Öğütme (Mechanical Alloying), Normal Katılaştırma (Conventional Solidification) ve Hızlı Katılaştırma (Rapid Solidification) ile Üretilmesi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, K. S. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [48] Evin, E. (2003). Nikel Esaslı Bir Süper Alaşımın Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilmesi ve Mikroyapı-Oksitlenme Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [49] Bloor, D., Brook, R. J., Flemings, M. C. ve Mahajan, S., (1999). *The Encyclopedia of Materials*, Pergamon Press, Oxford, U.K.
- [50] Kong, L. B., Zhang, T. S., Ma, J. ve Boey, F., (2008). "Progress in Synthesis of Ferroelectric Ceramic Materials Via High-Energy Mechanochemical Technique", *Progress in Materials Science*, 53:207-322.
- [51] Harada, T. ve Kuji, T., (1996). "Synthesis of Amorphous $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ Alloy Powders by Mechanical Alloying", *J. Alloys and Compounds*, 232:238-43.
- [52] Aymard, L., Dehahaye-Vidal A., Portemer, F. ve Disma, F., (1996). "Study of the Formation Reactions of Silver-palladium Alloys by Grinding and Post-milling Isothermal Annealing", *J Alloys and Compounds*, 238:116-127.
- [53] El-Eskandarany, M. S., Aoki, K., Sumiyama, K. ve Suzuki, K., (1997). "Cyclic Crystalline→Amorphous Transformations of Mechanically Alloyed $\text{Co}_{75}\text{Ti}_{25}$ ", *Applied Physics Letters*, 70:1679-81.
- [54] Eckert, J., Schultz, L. ve Urban, K., (1990). "Progress of Quasicrystal Formation during Mechanical Alloying in Al-Cu-Mn and the Influence of the Milling Intensity", *Z. Metallkde.*, 81: 862.
- [55] Kimura, H. ve Takada, F., (1988). "Mechanically Alloyed Amorphous Metallic Powders with second phase particles", *Mater Sci and Engng.*, 97:53-57.
- [56] Abe, Y. R. ve Johnson, W. L., (1992). "Stability of nanocrystalline structures in the Ti-Cu system", *Mater Sci. Forum*, 88-90:513-20.
- [57] <http://www.fritsch-milling.com/products/milling/planetary-mills>, 06.07.2102.
- [58] http://www.unionprocess.com/dry_lab.html, 06.07.2012.
- [59] <http://www.spexsampleprep.com/equipment-and-accessories>, 06.07.2012.
- [60] Şahin, E. İ., (2010). Yeni $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Bazlı Dielektrik Malzemelerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, M. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [61] Askeland, D. R., (1984). The Science and Engineering of Materials, Missouri-Rolla University, S.I. Edition, USA.
- [62] Zorlu, H., (2009). Katkılı $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$ Dielektrik Seramiklerinin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, M. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [63] Acun, T., (2011). Metanın Seçici Oksidasyonu İçin Katalizör Geliştirilmesi, Bitirme Ödevi, G. Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Ankara.
- [64] http://en.wikipedia.org/wiki/Flux_method, 11.01.2012
- [65] Phase Equilibria Diagrams (formerly Phase Diagrams for Ceramists), The American Ceramic Society, Westerville, OH. Figs. 1:213, 2:2403, 3:4302, 3:4454, 4:5135, 11:9211–13, 92:002, and references cited there in.
- [66] Shannon, J. ve Katz, L., (1970). "A Refinement of the Structure of Barium Tantalum Oxide, $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ", Acta Crystallogr., 26:102.
- [67] Gasparin, M., " (1967). Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 90:172.
- [68] Kemmler-Sack, S., Thumm, I. ve Hermann, M., (1981). "Über Verbindungen vom Typ $\text{Ba}_3\text{B}^2\text{M}^5_2\text{O}_9$ mit $\text{B}^2 = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ und $\text{M}^5 = \text{Nb, Ta}$ ", Z. Anorg. Allg. Chem. 479:177-183.
- [69] Kemmler-Sack, S., (1981). " $\text{Ba}_{12}\text{Ba}_{2/3}\text{M}^5_7\text{O}_{33}$ ($\text{M}^5 = \text{Nb, Ta}$)-die Ersten Stapalvarianten Eines Rhomboedrischen 36 L-Typs", Z. Anorg. Allg. Chem., 476: 109-114.
- [70] Kim, K., Fujimori, H., Oshiro, K., Yamamoto, S. ve Yoshimura, M., (2007). "In situ Observation of BaTa_2O_6 up to 1573 K by Ultraviolet Laser Raman Spectroscopy", Journal of the Society of Inorganic Materials, 14:98-103.
- [71] Zhang, W., Kumada, N., Takei, T., Yamanaka, J. ve Kinomura, N., (2005). "Preparation and Crystal Structure of H- BaTa_2O_6 -Type $\text{K}_{1.83}\text{Ba}_{4.17}\text{Nb}_{12.18}\text{O}_{36}$ and Dielectric Properties of the Related Compounds", Materials Research Bulletin, 40:1177–1186.
- [72] Mumme, W. G., Grey, I. E., Roth, R. S. ve Vanderah, T. A., (2007). "Contrasting Oxide Crystal Chemistry of Nb and Ta: The Structures of the Hexagonal Bronzes BaTa_2O_6 and $\text{Ba}_{0.93}\text{Nb}_{2.03}\text{O}_6$ ", Journal of Solid State Chemistry, 180: 2429–2436
- [73] Magneli, A., (1949). Ark. Kemi 1:213–221.
- [74] Simon, A. ve Ravez, J., (2006). "Solid-State Chemistry and Non- Linear Tungsten Bronzes Materials ", C. R. Chimie, 9:1268–1276.
- [75] Speight, J. G., (1999). Lange's Handbook of Chemistry, Sixteenth Edition, The McGraw-Hill Companies, Newyork.
- [76] Galasso, F., Katz, L. ve Ward, R., (1965). Chem. Dept. Univ. of Connecticut, Storrs, Conn., Private Communication, USA.
- [77] Navale, S. C., Samuel, V., Gaikwad, A. B. ve Ravi, V., (2005). "A Co-Precipitation Technique to Prepare BaTa_2O_6 ", Ceramics International, 33:297–299.

- [78] Xu, T., Zhao, X. ve Zhu, Y., (2006). "Synthesis of Hexagonal BaTa₂O₆ Nanorods and Influence of Defects on the Photocatalytic Activity", J. Phys. Chem. 110: 25825-25832
- [79] Zhang, X. W., Pan, J. H., Du, A. J., H., Sun, D. D. ve Leckie, J. O., (2008). "Fabrication and Photocatalytic Activity of Porous TiO₂ Nanowire Microspheres by Surfactant-mediated Spray Drying Process", Materials Research Bulletin, 44 (5) 1070-1076.
- [80] Yang, S. W. ve Gao, L., (2008). "Photocatalytic Activity of Nitrogen Doped Rutile TiO₂ Nanoparticles Under Visible Light Irradiation," Mater. Res. Bull., 43 (7) 1872-1876.
- [81] Wu, L., Yu, J. C., Wang, X. C., Zhang, L. Z. ve Yu, J. G., (2005). "Characterization of Mesoporous Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts Synthesized Via a Sol-Solvothermal Process at a Low Temperature", Solid State Chem., 178:321.
- [82] H. F., Jiang, H. Y., Song, Z. X., Zhou, X. Q., Liu ve G. Y., Meng, (2008). "Characterization of LiF-doped TiO₂ and its Photocatalytic Activity for Decomposition of Trichloromethane.", Mater. Res. Bull., 43(11) 3037-3046.
- [83] Kato, H. ve Kudo, A., (2003). "Photocatalytic Water Splitting Into H-2 and O-2 over Various Tantalate Photocatalysts", Catalysis Today, 78:561–569.
- [84] Hoffmann, M. R., Martin, S. T. ve Choi, W., (1995). "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev. 95:69-96.
- [85] Zhang, C. ve Zhu, Y., (2005). "Synthesis of Square Bi₂WO₆ Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts", Chem. Mater., 17:3537-3545.
- [86] Smith, K. V., (2007). "Alternative Dielectrics for GaN HEMTs", Raytheon Technology Today, 4:8.
- [87] Kim, Y. S., Lee, Y. H. ve Sung, M. Y., (1999). "Electrical Characteristics of Rf-Magnetron Sputtered BaTa₂O₆ Thin Film", Solid-State Electronics, 43:1189-1193
- [88] Shepherd, N., Morton, D. C., Forsythe, E. W. ve Chiu, D., (2006). "The Influence of Insulator Properties on The Electro-Optical Performance Flexible ZnS:ErF₃ Alternating Current Thin Film Electroluminescent Devices", Thin Solid Films, 515: 2342-2346.
- [89] Billik, P. ve Plesch, G., (2007). "Mechanochemical Synthesis of Anatase and Rutil Nanopowders from TiOSO₄", Materials Letters, 61:1183–1186.
- [90] Veljković, I., Poleti, D., Zdujić, M., Karanović, L. ve Jovalekić, Č., (2008). "Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline Titanium Monoxide", Materials Letters, 62:2769–2771.
- [91] Roldan, M. A., López-Flores, V., Alcala, M. D., Ortega, A. ve Real, C., (2010). "Mechanochemical Synthesis of Vanadium Nitride", Journal of The European Ceramic Society, 30:2099–2107.
- [92] Shi, Y., Ding, J. ve Yin, H., (2000). "CoFe₂O₄ Nanoparticles Prepared by the Mechanochemical Method", Journal of Alloys and Compounds, 308:290–295.

- [93] Reid, C. B., Forrester, J. S., Goodshawb, H. J., Kisi, E. H. ve Suaning, G. J., (2008). "A Study in the Mechanical Milling of Alumina Powder", *Ceramics International*, 34:1551–1556.
- [94] Chattopadhyay, P. P., Pabi, S. K. ve Manna, I., (2001). "A Metastable Allotropic Transformation in Nb Induced by Planetary Ball Milling", *Materials Science and Engineering*, A304–306:424–428.
- [95] Yang, E., Wagner, C. N. J. ve Boldrick, M. S., (1993). "The Structure of Nanocrystalline and Amorphous Fe-W, Fe-Mo, and Mn-W Alloys Prepared by High-Energy Ball Milling", *Key Engineering Materials*, 81-83:663-8.
- [96] Di, L. M. ve Bakker, H., (1991). "Mechanically Induced Phase Transformation in the Nb₃Au Intermetallic Compound", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3:9319-26.
- [97] İlhan, M., Mergen, A. ve Yaman, C., (2013). "Removal of Iron From BaTa₂O₆ Ceramic Powder Produced by High Energy Milling", *Ceramics International* 39:5741-5750.
- [98] Wang, G. M., Campbell, S. J., Calka, A. ve Kaczmarek, W. A., (1997). "Synthesis and Structural Evolution of Tungsten Carbide Prepared by Ball Milling", *Journal Material Science*, 32:1461-7.
- [99] Avettand-Fenoel, M. N., Taillard, R., Dhers, J. ve Foct, J., (2003). "Effect of Ball Milling Parameter on the Microstructure of W-Y Powders and Sintered Sample", *International, Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 21:205–213.
- [100] Budin, S., Almanar, I. P., Kamaruddin, S., Maideen, N. C. ve Zulkifli, A. H., (2009). "Modeling of Vial and Ball Motions for an Effective Mechanical Milling Process", *Journal of Materials Processing Technology*, 209:4312–4319.
- [101] Maden Mühendisleri Odası Yayınları, (1974). "Bakır Madenciliği", 2:3-135.
- [102] Beşe, A. V., (2000). Konverter Cürufundan Hidrometalurjik Yöntemlerle Saf Bakır Üretimi, Doktora Tezi, A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- [103] Aktaş, E., (2008). Malahit Mineralinin Amonyum Nitrat Çözeltileri ile Liç Edilmesi ve Liçing Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [104] Zorağa, M., (2009). SrSO₄ (Selestite) 'in Karbonatlı Çözeltide Çözündürülmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [105] Yu, Z. L., Ma, W. H., Dai, D. N., Bin, Y., Liu, D. C., Dai, W. P. ve Wang, J. X., (2007). "Removal of Iron and Aluminum Impurities from Metallurgical Grade-silicon with Hydrometallurgical Route", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17:1030-1033.
- [106] Rao, S. R., (2006). Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes, McGill University, Montreal, Canada.

- [107] Rao, P. D., (1988). "Hydrometallurgy of Complex Sulfide Ores Process Development", Mineral Industry Research Laboratory, MIRC Report No. 81, School of Mineral Industry University of Alaska Fairbanks.
- [108] Park, K. H., Mohapatra, D. ve Reddy, B. R., (2006). "A study on the Acidified Ferric Chloride Leaching of a Complex (Cu–Ni–Co–Fe) Matte", Separation and Purification Technology, 51:332–337.
- [109] De, A. K., Khopkar, S. M. ve Chalmers, R. A., (1970). Solvent Extraction of Metals, Van Nostrand-Reinhold, First Edition, London.
- [110] Tanaka, M., (1977). Chemistry of Solvent Extraction, Kyoritsu, Tokyo.
- [111] Mergen, A., (2004). "Pruduction of Sintered High Alumina Refractories from Turkish Bauxite Ore", British Ceramic Transactions, 103:42-46.
- [112] Kumar, M., Babu, M. N., Mankhand, T. R. ve Pandey, B. D., (2010). "Precipitation of Sodium Silicofluoride (Na_2SiF_6) and Cryolite (Na_3AlF_6) from HF/HCl Leach Liquors of Alumino-Silicates", Hydrometallurgy, 104:304–307.
- [113] Gürmen, S., Timur, S., Arslan, C. ve Duman, I., (1999). "Acidic Leaching of Scheelite Concentrate and Production of Hetero-Poly-Tungstate Salt", Hydrometallurgy, 51:227–238.
- [114] Darmane, Y., Cherkaoui, M., Kitane, S., Alaoui, A., Sebban, A. ve Touhami, M. E., (2008). "Preparation of Chemical Manganese Dioxide from Moroccan Pyrolusite Mine Waste", Hydrometallurgy, 92:73–78.
- [115] Valeur, B. ve Berberan-Santos, M. N., (2011). "A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory", J. Chem. Educ., 88 (6):731–738.
- [116] Solé, J. Garcíá, Bausá, L.E. ve Jaque, D., (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons Ltd, England.
- [117] Erdem, M., (2011). Neodiyum (Nd^{+3}) Katkılı Yitriyumsilikat ($\text{Nd}^{+3}\text{:YSO}$) Nanofosfor Sentezi, Optiksel ve Yapısal Özellikleri, Doktora Tezi, M. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [118] Melhuish, W. H., (1984). "Molecular Luminescence Spectroscopy", Pure and Applied Chemistry, 56:231-245.
- [119] Valeur, B., (2002). "Molecular Fluorescence, Principles and Application", Wiley VCH, 3-527: 8-11.
- [120] Kaya, C. ve Karakaş, D., (2010). Moleküler Simetri, Palme Yayıncılık, Ankara.
- [121] Bartolalo, B. Di, (1968). Optical Interactions in Solids, John Wiley&Sons Inc.
- [122] Bartolalo, B. Di ve Forte, O., (2006). Advaces in Spectroscopy for Lasers and Sensing, Springer, Netherland.
- [123] http://en.wikipedia.org/wiki/Activation_energy, 11.01.2012.
- [124] <http://tr.wikipedia.org/wiki/Termodinamik>, 04.03.2012.

- [125] Greiner, W., Neise, L. ve Stöcker, H., (1995). "Thermodynamics and Statistical mechanics." Springer-Verlag., 101.
- [126] www.polimernedir.com/polimer-fizigi/polimer- karakterizasyonu / diferansiyel-taramali-kalorimetri-dsc/, 04.02.2012.
- [127] Stolen, S., Grande, T. ve Neil, L. A., (2004). Chemical Thermodynamics of materials, John Wiley&Sons Ltd, England.
- [128] Le Bourdonnec, F. X., Poupeau, G. ve Lugliè, C., (2006). "SEM–EDS Analysis of Western Mediterranean Obsidians: A New Tool for Neolithic Provenance Studies", C. R. Geoscience, 338:1150–1157.
- [129] Poupeau, G., Le Bourdonnec, F. X., Carter, T., Delerue, S., Shackley, M. S., Barrat, J. A., Dubernet, S., Moretto, P., Calligaro, T., Milic, M. ve Kobayashi, K., (2010). "The Use of SEM-EDS, PIXE and EDXRF for Obsidian Provenance Studies in the Near East: A Case Study from Neolithic Çatalhöyük (central Anatolia), Journal of Archaeological Science, 37:2705-2720.
- [130] Anadolu Üniversitesi, (2002). Seramik Mühendisliği Bölümü Karakterizasyon Laboratuvarı Föyü.
- [131] Stanley, L.F., (1993). Scanning and Transmission Electron Microscopy An Introduction, Oxford University Press, New York.
- [132] www.matsceng.ohio-state.edu/~colijn/EDSHardwareExplained.pdf, 01.08.2011, (Oxford Instruments Analytical-technical briefing: Energy Dispersive X-ray Microanalysis Hardware).
- [133] Goodhew, P. J., Humphreys, J. ve Beanland, R., (2001). "Electron Microcopy and Analysis", 3. Edition, Taylor&Francis, London.
- [134] 80.251.40.59/science.ankara.edu./elektronlarla%20kirinim_not.pdf, 12.11.2011
- [135] Cullity, B. D. ve Stock, S. R., (2001). Elements of X-Ray Diffraction, Third Edition, Prentice Hall, USA.
- [136] İmer, F., Kozcaz, M. ve Sönmezoğlu, İ., (2009). "The Effect of Temperature and pH on The Kinetics of L-ascorbic Acid Oxidation Catalyzed by Copper (II)", Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma 27 : 255-263.
- [137] Erkmen, Engin Z., (2012). Malzeme Karakterizasyonu ve Temel İlkeleri, Yalın Yayıncılık, İstanbul.
- [138] Yang, H., Du, C., Hu, Y., Jin, S., Yang, W., Tang, A. ve Avvakumov, E. G., (2006). "Preparation of Porous Material from Talc by Mechanochemical Treatment and Subsequent Leaching", Applied Clay Science, 31:290–297.
- [139] www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/TDNucl/TDNucl_Figs.htm, 11.06.2011, (TDNucl - Thermodata Nuclear Phase Diagrams).
- [140] Shinde, K. N., Pawade, V. B., Dhoble, S. J. ve Yawalkar, P. W., (2011). "Orange Emission in Eu³⁺ Activated Mg₂M (PO₄)₂(M = Sr and KNa) and KSrPO₄ Phosphors" Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 41:517–524.

- [141] Guifang, L., Quanxi, C., Zhimin, L. ve Yunxia, H., (2009). "Luminescence properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ phosphors doped with Eu^{3+} ions", Journal of Rare Earths, 26-6:792.
- [142] Li, G., Lai, Y., Bao, W., Li, L., Li, M., Gan, S., Long, T. ve Zou, L., (2006). "Facile Synthesis and Luminescence Properties of Highly Uniform $\text{YF}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ce}, \text{Dy}$) Nanocrystals in Ionic Liquids", Powder Technology, 214 : 211–217.
- [143] Lee, K. G., Yu, B. Y., Pyun, C. H. ve Mho, S. II., (2002). "Vacuum Ultraviolet Excitation and Photoluminescence Characteristics of $(\text{Y}, \text{Gd})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4/\text{Eu}^{3+}$ ", Solid State Communications, 122: 485.
- [144] Cannas, C., Mainas, M., Musinu, A., Piccaluga, G., Speghini, A. ve Bettinelli, M., (2005). "Nanocrystalline Luminescent Eu^{3+} -doped Y_2SiO_5 Prepared by Sol-gel Technique", Optical Materials 27:1506-1510.
- [145] Hirata, G., Perea, N., Tejeda, M., Gonzalez-Ortega, J. A. ve McKittrick, J. (2005). "Luminescence Study in Eu-Doped Aluminum Oxide Phosphors", Optical Materials, 27:1311-1315.
- [146] Zhang, J., Wang, Y., Wen, Y., Zhang, F. ve Liu, B., (2010). "Luminescence Properties of $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$ and Sm) Under Vacuum Ultraviolet Excitation", Journal of Alloys and Compounds 509:4649–4652.
- [147] Zhang, Z. J., Yuan, J. L., Chen, H. H., Yang, X. X., Zhao, J. T., Zhang, G. B. ve Shi, C. S., (2009). "Vacuum Ultraviolet Spectroscopic Properties of Rare Earth (RE) $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Tm}$ -doped $\text{K}_2\text{GdZr}(\text{PO}_4)_3$ phosphate Solid State Sci. 11:549–555.
- [148] Wu, X., Huang, Y. L., Shi, L. ve Seo, H. J., (2009). "Spectroscopy Characteristics of Vanadate $\text{Ca}_9\text{Dy}(\text{VO}_4)_7$ for Application of White-Light-Emitting Diodes", Mater. Chem. Phys. 116:449–452.
- [149] Kalafatoğlu, İ. E., (1982). Bir Akışkan Yataklı Reaktör Modeli ve Uygulaması, Doçentlik Tezi, Gebze.
- [150] Sevim, F., Demir, F., Bilen, M. ve Okur, H., (2006). "Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Boric Acid From Thermogravimetric Data", Korean J. Chem. Eng., 23:736-740.
- [151] Erkmén, Z. E., Çatakli, E. and Öveçoğlu, M. L, (2009). "Characterisation and Crystallisation Kinetics of Glass Ceramics Developed From Erdemir Blast Furnace Slags Containing Cr_2O_3 and TiO_2 Nucleants", Advances in Applied Ceramics, 108:57-66.
- [152] Beardell, A. J. ve Kirshenbaum, A. D., (1974). "DTA Kinetic Analysis of Metal-Oxidant Solid State Reactions", Thermochemica Acta, 8:35-44.
- [153] Jang, X. P., Zhang, J. S., Huang, J. G., Jiang, M., Qiao, G. W., Hu, Z. Q. ve Shi, C. X., (1988). "Study on Solid State Reaction Process of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Compound", Materials Letters, 7:250-255.
- [154] Ozawa, T., (1970). "Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis", J. Thermal Anal., 2:301-324.

- [155] Duswalt, A. A., (1974). "The Practice of Obtaining Kinetic Data by Differential Scanning Calorimetry", *Thermochim. Acta.*, 8:57-68.
- [156] Kissinger, H. E., (1956). "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differentialthermal Analysis", *J. Res. Nat. Bur.Stand.*, 57 : 217-221.
- [157] Matusita, K., Sakka, S. ve Matsui, Y., (1975). "Determination of The Activation Energy for Crystal Growth by Differential Thermal Analysis", *J. Mater.Sci.*, 10 : 961-966.
- [158] Matusita, K. ve Sakka, S., (1980). "Kinetic Study of Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis—Criterion on Application of Kissinger Plot," *Journal of Non-Crys- talline Solids*", *J. Non-Cryst. Solids*, 38-39 : 741-746.
- [159] Krishnan, R. V., Nagarajan, K. ve Rao, P. R. V., (2001) "Heat Capacity Measurements on BaThO₃ and BaCeO₃", *Journal of Nuclear Materials*, 299:28-31.
- [160] Chang, Y. A. ve Oates, W. A., (2010). *Materials Thermodynamics*, A John Willey and Sons Inc. USA.
- [161] Jacob, K. T., Shekdar, C. ve Waseda, Y., (2009). "An Update on the Thermodynamics of Ta₂O₅", *J. Chem. Thermodynamics*, 41:749-753.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mustafa İLHAN
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : mustafa.ilhan@marmara.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Maden Mühendisliği	İ.T.Ü	1995
Lisans	Maden Mühendisliği	İ.T.Ü	1991
Lise	Sayısal	Yalova Lisesi	1985

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2004	Marmara Üniversitesi	Mühendis
1995	Yıldız Teknik Üniversitesi	Mühendis
1991	T.D.Ç.İ. Karabük Demir-Çelik İşl.	İşletme Mühendisi

YAYINLARI

Makale

1. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., (2011). "Mechanochemical Synthesis and Characterisation of BaTa₂O₆ Ceramic Powders", Ceramics International 37:1507-1514.
2. Uçar, N., Ayaz, O., Öksüz, M., Önen, A., Bahar, E., Uçar, M., Demir, A., İlhan, M., Wang, Y., (2011). "Production of Elastomeric Polymer Fiber Web by Electrospinning Process, Tekstil ve Konfeksiyon 10-15.
3. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., (2013). "Removal of Iron From BaTa₂O₆ Ceramic Powder Produced by High Energy Milling", Ceramics International 39:5741-5750.

BİLDİRİLER

Ulusal Bildiriler:

1. Ateşok, G., İlhan, M., Yıldırım, İ., (1996). "Oksidasyona Uğramış İthal Kömürler ile Zonguldak Taşkömürünün Harmanlama Olanaklarının Araştırılması ve Karabük Kok Fabrikası ile İlgili Bir Uygulama", Türkiye 10. Kömür kongresi Bildiriler Kitabı, Mayıs 20-24, Zonguldak 141-150.
2. Eroğlu, M. S., Mergen, A., İlhan, M., Oraltay, R. G., Calık, O., Kasapoğlu, M., Ozdemir, O., (2009). "Yanmaya Dayanıklı Çinko Borat Nano Kompozit Malzemenin SEM-EDS analizi", 19.Ulusal Elektron Mikroskopi Kongresi Uluslararası Katılımlı, Haziran 22-25, 2009 Trabzon, 77.
3. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., (2012). "Isıl İşlem Sıcaklığının Mekanokimyasal Sentezlenmiş BaTa₂O₆ Seramiğinin Oluşumuna ve Mikroyapısına Etkisi", VIII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 22-24 Kasım, Afyonkarahisar, Türkiye.
4. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., (2012). "Mekanokimyasal Sentezle Üretilen BaTa₂O₆ Seramiğinde HCL Asit Liçi İle Demir Giderimi", VIII. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, 22-24 Kasım, Afyonkarahisar, Türkiye.

Uluslararası Bildiriler:

1. Ateşok, G., Sirkeci, A. A., İlhan, M., (1996). “The Oxidation Properties of Imported Hard Coals by the Turkish Iron and Steel Association”, 6th International Mineral Processing Symposium Location, SEP 24-26, Kuşadası, Turkey, 449-454.

PROJE

1. İlhan, M., Mergen, A., Yaman, C., (2011). “Yüksek Enerjili Öğütme Yöntemi ile Nb ve Ta Bazlı Elektro-Seramiklerin Üretimi”, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü, Proje no. 2011-07-02-DOP-03.