

127189

**ELEKTRİKSEL YÜZEY POTANSİYELİNİN
KRİSTALİZASYON SÜRECİ ÜZERİNE ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Askar İLYASKAROV
(506932024)

**TC YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Aralık 2002

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Hasancan OKUTAN (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Mualla ÖNER (Y.T.Ü.)

Doç.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (TÜBİTAK)

Doç.Dr. Yıldız YÜKSEL (İ.T.Ü.)

Aralık 2002

127189

ÖNSÖZ

Bir kristalizasyon prosesinde mevcut ürünün özelliklerinin geliştirilmesi ve istenilen seviyede tutulması, kristalizasyon kinetiğini etkileyen yüzey olaylarının etki mekanizmasının bilinmesiyle mümkündür.

Genelde, kristalizasyon bir yüzey olayı olarak tanımlanmasına rağmen, geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda, yüzeye ilişkin tüm etkenlerin göz önüne alınmadığı görülmektedir. Göz ardı edilen ancak kristalizasyon kinetiği açısından oldukça önemli olan etkenlerden birisi, kristal yüzeylerinin çeşitli nedenlere bağlı olarak elektriksel yüzey potansiyeline sahip olmalarıdır.

Bu çalışmada, kristal yüzey potansiyelinin, potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat, potasyum dikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit monohidratın büyüme ve çözünme kinetiği üzerine etkisi incelenmiştir.

Bu çalışmanın yürütülmesi esnasında bana her türlü desteği sağlayan, görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren kıymetli hocam Prof.Dr.A.Nusret BULUTCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına her zaman destek olan, bu konu hakkında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve bunların ışığında beni yönlendiren, deneylerin yürütülmesi sırasında yoğun ilgi ve yardımlarını gördüğüm, Dr. Perviz SAYAN, Dr. Sibel TİTİZ, Dr. Ömer ŞAHİN ve Kim.Yük. Müh. Emre GÖLLÜ başta olmak üzere Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkür ederim. Tezimin yazımı boyunca, yardımlarını gördüğüm Doç.Dr. Yıldız YÜKSEL, Doç.Dr. Özgül ÖZCAN, Kim.Yük.Müh. Tayfun AKBAŞ'a ve Kim.Yük.Müh. Abdullah CEYHAN'a da ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Yaşantımın her safhasında olduğu gibi, bu çalışma süresince de maddi ve manevi desteklerini gördüğüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmaktan büyük mutluluk duyarım.

Mayıs, 2002

Askar İLYASKAROV

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	xviii
ÖZET	xx
SUMMARY	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. KRİSTALİZASYON İLE İLGİLİ GENEL TANIMLAR	4
2.1 Doygunluk Tanımı ve Çözünürlüğüne Etki Eden Etkenler	5
2.2 Kristal Büyümesi	7
2.3 Kristal Büyümesinde Saçılma	9
3. KATI-SIVI ARAYÜZEYİNDEKİ ELEKTRİKSEL OLAYLAR	12
3.1 Yüzey Elektriksel Potansiyelinin Kaynağı ve Yapısı	12
3.2 Yüzey Elektriksel Potansiyelinin Dağılımı	15
3.3 Yüzeydeki Elektriksel Olaylarının Kristalizasyon Sürecine Etkisi	16
3.4 Kristalizasyon Sürecine Etki Eden Elektriksel Olayların Araştırma Teknikleri	19
4. KULLANILAN MADDELERİN ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	20
4.1 Sitrik Asid Monohidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	20
4.2 Sitrik Asid Monohidrat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar	21
4.3 Potasyum Nitratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	25
4.4 Potasyum Nitrat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar	26
4.5 Potasyum Alüminyum Sülfat Dodekahidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	32
4.6 Potasyum Alüminyum Sülfat Dodekahidrat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar	33
4.7 Potasyum Bikromatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	39
4.8 Potasyum Bikromat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar	41
5. DENEYSEL ESASLAR VE TEKNİKLER	47
5.1 Elektrostatik Ayırmanın Tanımı	47
5.1.1 Tanelerin kondüksiyon ile yüklenmesi	47
5.1.2 Elektrostatik ayırıcı yardımıyla kristallerin sınıflandırılması	49
5.2 Kristal Büyüme ve Çözünme Hızlarının Ölçme Yöntemleri	51
5.2.1 Tek kristal ölçüm ve gözlemleme teknikleri	51
5.3 Tek Kristal Hücresinde Ölçüm Yöntemi	53

5.4 Tek Kristal Ölçüm Sisteminin Düzenegi ve Çalışması	53
5.5 Deneylerin Yapılışı	54
6. DENEYSEL KISIM	56
6.1 Potasyum Alüminyum Sülfat Dodekahidrat ile Yapılan Deneyler	56
6.1.1 Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması	56
6.1.2 Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi	59
6.1.3 Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi	66
6.2 Potasyum Bikromat ile Yapılan Deneyler	74
6.2.1 Potasyum bikromat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması	74
6.2.2 Potasyum bikromat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi	76
6.2.3 Potasyum bikromat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi	85
6.3 Potasyum Nitrat ile Yapılan Deneyler	91
6.3.1 Potasyum nitrat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması	91
6.3.2 Potasyum nitrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi	93
6.3.3 Potasyum nitrat kristallerinin büyüme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi	107
6.4 Sitrik Asid Monohidrat ile Yapılan Deneyler	111
6.4.1 Sitrik asit monohidrat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması	111
6.4.2 Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi	113
6.4.3 Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi	121
6.5 Genel Değerlendirmeler	126
6.5.1 Elektrostatik ayırıcıdan elde edilen deney sonuçlarının genel değerlendirilmesi	126
6.5.2 Tek kristal hücresi ölçüm sisteminden elde edilen deney sonuçlarının genel değerlendirilmesi	126
6.5.3 Sabit elektrik gerilimi varlığında tek kristal hücresi ölçüm sisteminden elde edilen sonuçlarının genel değerlendirilmesi	129
7. TOPLU SONUÇLAR	131
KAYNAKLAR	134
EKLER	140
ÖZGEÇMİŞ	301

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1	Çeşitli maddelerdeki yüzey elektriksel yükünün etkisi.....18
Tablo 4.1	Sitrik asitin fiziksel özellikleri.....21
Tablo 4.2	Potasyum nitratın fiziksel özellikleri.....25
Tablo 4.3	Potasyum şapının fiziksel özellikleri.....33
Tablo 4.4	Potasyum bikromatın fiziksel özellikleri.....40
Tablo 6.1	Potasyum şapı partikül boyutuna göre ortalama büyüme hızları için elde edilen K_G ve n değerleri.....64
Tablo 6.2	Potasyum şapı partikül boyutuna ve yüzey şarjına göre çözünme hızları için elde edilen n ve K_D değerleri.....65
Tablo 6.3	Potasyum şapının farklı partikül boyutlarına göre gerilimli ve gerilimsiz ortamda düşük ve yüksek yüzey yüklü kristallerinin büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.....71
Tablo 6.4	Potasyum şapının farklı partikül boyutlarına göre gerilimli ve gerilimsiz ortamda düşük ve yüksek yüzey yüklü kristallerinin çözünme hızları için elde edilen n ve K_D değerleri.....72
Tablo 6.5	$K_2Cr_2O_7$ kristallerinin büyüme ve çözünmesindeki kütle iletim katsayıları ve “ölü” bölge genişlikleri.....84
Tablo 6.6	$K_2Cr_2O_7$ kristallerinde büyüme ve çözünme görünmeyen toplam “ölü” bölge genişlikleri.....85
Tablo 6.7	1 Volt gerilimi altında $K_2Cr_2O_7$ kristallerinin büyüme ve çözünmesindeki kütle iletim katsayıları ve “ölü” bölge genişlikleri.....88
Tablo 6.8	Potasyum nitrat partikül boyutuna ve yüzey şarjına göre büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.....102
Tablo 6.9	Farklı yüzey yüklü KNO_3 kristallerin büyüme bölgesindeki doygunluk konsantrasyonunun düşük yüzey yüklülerinkine göre ΔC_{kayma} değerleri.....104
Tablo 6.10	Çözündürme işlemine tabi tutulan farklı yüzey yüklü -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.....105
Tablo 6.11	Farklı yüzey yüklü -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat kristallerin gerilimli ve gerilimsiz ortamlardaki büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.....110
Tablo 6.12	Sitrik asitin partikül boyutuna ve yüzey potansiyeline göre büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.....119
Tablo 6.13	Farklı yüzey yüklü sitrik asit kristallerinin büyüme ve çözünme bölgesindeki doygunluk konsantrasyonunun en düşük yüzey yüklülerinkine göre ΔC_{kayma} değerleri121

Tablo 6.14	Farklı boyutlu düşük yüzey yüklü sitrik asit kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.....	125
Tablo 6.15	Çeşitli maddelerdeki yüzey elektriksel potansiyelinin etkileri.....	128
Tablo A.1	Farklı partikül boyut aralığındaki potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.....	141
Tablo A.2	Farklı partikül boyut aralığındaki sitrik asit monohidrat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.....	141
Tablo A.3	Farklı partikül boyut aralığındaki potasyum nitrat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.....	142
Tablo A.4	Farklı partikül boyut aralığındaki potasyum bikromat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.....	142



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Partikül boyutunun çözünürlük üzerine etkisi (Knapp etkisi).....	7
Şekil 2.2 : Kristal yüzeyindeki sıcaklık ve konsantrasyon değişimleri.....	9
Şekil 2.3 : Amonyum alüminyum sülfat kristallerinin partikül boyutuna göre büyüme hızları.....	10
Şekil 3.1 : Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi.....	13
Şekil 3.2 : Elektriksel çift tabaka modelleri.....	13
Şekil 3.3 : Stern-Grahame modeline göre çift tabaka boyunca iyonların ve ona karşılık gelen elektriksel potansiyelin dağılımı.....	14
Şekil 3.4 : Kristal yüzeyindeki yük dağılımları: a) homojen olmayan tek tip yük dağılımı; b) homojen olmayan çift yük dağılımı; c) yönlü yük dağılımı.....	15
Şekil 3.5 : Yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış –500+425 µm tane boyutuna sahip borik asit kristallerinin durgun ortam tek kristal büyüme hücrelerinde büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	17
Şekil 4.1 : Sitrik asitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	20
Şekil 4.2 : Sitrik asit monohidratın kristalizasyon mekanizması.....	22
Şekil 4.3 : 30 °C’de 1°C aşırı soğutma ile sitrik asit monohidrat kontakt nüklei için boyutunun zaman ile değişimi.....	23
Şekil 4.4 : 1K aşırı soğutmada sitrik asit monohidrat için büyüme hızının başlangıç boyutuna karşı değişimi.....	24
Şekil 4.5 : Potasyum nitratın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	25
Şekil 4.6 : Değişik miktarda DOW FAX 3B2 katkı maddesi varlığında KNO ₃ kristal boyutunun zamanla değişimi.....	26
Şekil 4.7 : Amaranth katkı maddesi varlığında KNO ₃ kristalinin {010} yüzeyinin büyüme hızlarının bağıl aşırı doygunlukla değişimi.....	27
Şekil 4.8 : 500 ppm amaranth varlığında büyüyen {110} yüzeyinin mikroskobik görüntüsü.....	27
Şekil 4.9 : Potasyum nitratın kontakt nuclei için büyüme hızının başlangıç boyutuyla değişimi.....	29
Şekil 4.10 : 1.7°C aşırı soğutmada potasyum nitratın kontakt nükleilerinin boyutunun zamanla değişimi.....	29
Şekil 4.11 : KNO ₃ kristale (a) mekanik gerilimi uygulanmadan önce ve (b) uygulandıktan sonra {111} yüzeyinin zamanla büyümesi.....	30
Şekil 4.12 : KNO ₃ kristalinin (a) gerilimsiz yüzeyinin ve (b) aşırı kafes geriliminin giderilmesi sonucunda oluşan yeni yüzeyinin zamanla büyümeleri.....	30

Şekil 4.13	: Potasyum nitratın çeşitli yüzeylerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	31
Şekil 4.14	: Bazı KNO_3 kristallerine ait {111} yüzeylerinin büyüme davranışları.....	31
Şekil 4.15	: KNO_3 kristaline ait {111} yüzeyinin büyüme davranışı.....	32
Şekil 4.16	: Potasyum şapının sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	33
Şekil 4.17	: Difüzyon sabitleri (●) ve konsantrasyon gradyanlar (Δ) ile belirlenen küme boyutları.....	34
Şekil 4.18	: Potasyum şapı kristallerinin a) büyüme hızı ve b) çözünme hızı ölçümleri.....	35
Şekil 4.19	: Potasyum şapı kristallerinin bireysel büyüme hızları.....	36
Şekil 4.20	: Hasarlı ve hasarsız potasyum şapı kristallerinin {100} yüzeyinin büyüme davranışı.....	37
Şekil 4.21	: $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin büyüme hızlarının başlangıç boyutu ile değişimi.....	38
Şekil 4.22	: Potasyum şapı kristallerin boyut dağılımı.....	38
Şekil 4.23	: Potasyum şapı kristallerin boyuta bağlı ortalama büyüme hızı.....	39
Şekil 4.24	: Potasyum bikromatın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi.....	40
Şekil 4.25	: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kristalinin {001} yüzeyinde görülen pürüzlenmelerin SEM fotoğrafı.....	41
Şekil 4.26	: Potasyum bikromat kristalindeki {001} yüzeyinin aşırı doygunluğa bağlı büyüme ve çözünme hızları.....	42
Şekil 4.27	: Potasyum bikromat kristalindeki {001} yüzeyinin aşırı doygunluğa bağlı büyüme ve çözünme hızları.....	43
Şekil 4.28	: “Ölü” bölge genişliğinin sıcaklık ile değişimi.....	44
Şekil 4.29	: Potasyum bikromat kristallerinin boyut dağılımı.....	45
Şekil 4.30	: Potasyum bikromat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunluk ile değişimi.....	45
Şekil 5.1	: Mineral tanelerin kondüksiyon ile yüklenmesi.....	48
Şekil 5.2	: Deneylerde kullanılan elektrostatik ayırıcının fotoğrafı.....	49
Şekil 5.3	: Kristalleri yüzey yüklerine göre sınıflandırmada kullanılan elektrostatik ayırıcının şematik gösterimi.....	50
Şekil 5.4	: Tek kristal hücresi.	52
Şekil 5.5	: Kristalizasyon kinetiğini incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği.....	54
Şekil 6.1	: Potasyum şapı kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları.....	56
Şekil 6.2	: Elektrostatik ayırıcıda partikül üzerine etki eden kuvvetler.....	57
Şekil 6.3	: Potasyum şapı kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.....	58
Şekil 6.4	: 5 kV’ta ayrılan $-212+180 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum şapı kristallerinin ağırlık kuvvetleri oranının ve ayrılma oranının boyutla değişimi.....	59
Şekil 6.5	: Potasyum şapının sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi.....	59
Şekil 6.6	: Potasyum şapı kristallerinin büyümesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....	60

Şekil 6.7	: (a)9-15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV'larda ayrılmış, -250+212µm boyutlu potasyum şapı kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi.....61
Şekil 6.8	: Potasyum şapının çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....62
Şekil 6.9	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde ölçülen büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....62
Şekil 6.10	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -425+300, -250+212 ve -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....63
Şekil 6.11	: Üç farklı yüzey şarjına sahip -425+300µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin ortalama büyüme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....64
Şekil 6.12	: Üç farklı yüzey şarjına sahip -425+300µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....65
Şekil 6.13	: Farklı boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümesindeki eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....67
Şekil 6.14	: Yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilim altındaki büyümesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....68
Şekil 6.15	: 9-15 kV'ta ayrılmış, -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristal şekillerinin zamanla değişimi.....68
Şekil 6.16	: Yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilim altındaki çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....69
Şekil 6.17	: -250+212 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....70
Şekil 6.18	: -250+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....70
Şekil 6.19	: -250+212 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....71
Şekil 6.20	: -425+300 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda çözünme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....72
Şekil 6.21	: Potasyum bikromat kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları.....74
Şekil 6.22	: Potasyum bikromat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.....74
Şekil 6.23	: (a)1 kV ve (b) 9 kV'da ayrılan potasyum bikromat kristallerinin ağırlık kuvvetleri oranının ve ayrılma oranının boyutla değişimi.....75

Şekil 6.24	: Potasyum bikromatın sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi.....	76
Şekil 6.25	: Potasyum bikromat kristallerinin büyümesi ve çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....	77
Şekil 6.26	: (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV'larda ayrılmış, -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi.....	78
Şekil 6.27	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum bikromat kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	79
Şekil 6.28	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum bikromat kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	80
Şekil 6.29	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	81
Şekil 6.30	: Yüzey potansiyel farkından kaynaklanan ve çözünürlük değişiminin etkin olduğu durumdaki büyüme/çözünme davranışı.....	82
Şekil 6.31	: Yüzey potansiyel farkından kaynaklanan ve kütle iletim hızının etkin olduğu durumdaki büyüme/çözünme davranışı.....	82
Şekil 6.32	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu potasyum bikromat kristallerinin (a) büyüme ve (b) çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....	83
Şekil 6.33	: -500+425 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücrelerinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	86
Şekil 6.34	: -425+300 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücrelerinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	86
Şekil 6.35	: -180+150 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücrelerinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	87
Şekil 6.36	: -180+150 µm boyutlu en yüksek yüzey yüküne sahip potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücrelerinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	89
Şekil 6.37	: Farklı partikül boyutlu düşük ve yüksek yüzey yüküne sahip potasyum bikromat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda (a) büyüme ve (b) çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....	90
Şekil 6.38	: Potasyum nitrat kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları.....	91

Şekil 6.39	: Potasyum nitrat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.....91
Şekil 6.40	: (a)5 kV ve (b)9 kV’da ayrılan potasyum nitrat kristallere göre ağırlık kuvvetleri ve ayrılma oranının boyutla değişimi.....92
Şekil 6.41	: Potasyum nitratın sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi.....93
Şekil 6.42	: Potasyum nitrat kristallerinin büyümesi ve çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....94
Şekil 6.43	: (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV’larda ayrılmış, -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat kristal şekillerinin zamanla değişimi.....95
Şekil 6.44	: (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV’larda ayrılmış, -180+150 µm boyutlu potasyum nitrat kristal şekillerinin zamanla değişimi.....96
Şekil 6.45	: 20 dakikalık sürede çözündürme işlemine tabi tutulan (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV’larda ayrılmış, -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat kristal şekillerinin zamanla değişimi.....97
Şekil 6.46	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....98
Şekil 6.47	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -300+250 µm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....99
Şekil 6.48	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....99
Şekil 6.49	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -500+425 µm KNO ₃ kristallerinin 10 ve 20 dakikalık çözündürülmesinden sonra ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....100
Şekil 6.50	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu KNO ₃ kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....101
Şekil 6.51	: -300+250 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.....103
Şekil 6.52	: -180+150 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.....103
Şekil 6.53	: Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin farklı sürelerde çözündürüldükten sonraki büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....104

Şekil 6.54	: –500+450 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin (a)10 ve (b)20 dakikalık çözündürülmesinden sonraki doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme grafikleri.....	106
Şekil 6.55	: Düşük ve yüksek yüzey yüklü potasyum nitrat kristallerinin 1 Volt DC gerilimi ve gerilimsiz ortamdaki eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....	107
Şekil 6.56	: 15 kV'a kadar ayrılmayan ve 0-1kV'da ayrılan –500+425 µm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin gerilimsiz ve 1 Volt DC gerilimli ortamda zamanla büyüme davranışları.....	108
Şekil 6.57	: –500+425 µm boyutlu (a)düşük ve (b)yüksek yüzey yüklü potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	109
Şekil 6.58	: 15 kV'a kadar ayrılmayan ve 0-1kV'da ayrılan –500+425 µm boyutlu potasyum nitrat kristallerin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....	110
Şekil 6.59	: Sitrik asit monohidrat kristallerinin farklı boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları.....	111
Şekil 6.60	: Sitrik asit monohidrat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.....	112
Şekil 6.61	: 15 kV'da ayrılan sitrik asit kristallerine göre ağırlık kuvvetleri ve ayrılma oranının boyutla değişimi.....	113
Şekil 6.62	: Sitrik asit monohidratın sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi.....	114
Şekil 6.63	: Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyümesi ve çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....	115
Şekil 6.64	: Farklı voltajlarda ayrılmış –300+212 µm boyutlu sitrik asit monohidrat kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi.....	116
Şekil 6.65	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış –300+212 µm boyutlu sitrik asit kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	117
Şekil 6.66	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış –180+125 µm boyutlu sitrik asit kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	117
Şekil 6.67	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....	118
Şekil 6.68	: -300+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.....	120

Şekil 6.69	: -180+125 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.....	120
Şekil 6.70	: Düşük yüzey yüklü sitrik asit monohidrat kristallerinin gerilimi ve gerilimsiz ortamda büyüme ve çözünmesindeki eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.....	122
Şekil 6.71	: 20 kV'a kadar ayrılmayan (a)-300+212 ve (b)-180+125µm boyutlu sitrik asit monohidrat kristallerinin 1 Volt DC gerilimli ortamda zamanla büyüme davranışları.....	123
Şekil 6.72	: -300+212 µm boyutlu düşük yüzey yüklü sitrik asit monohidrat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	123
Şekil 6.73	: -180+125 µm boyutlu düşük yüzey yüklü sitrik asit monohidrat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.....	124
Şekil 6.74	: 20 kV'da kadar ayrılmayan (a)-300+212 ve (b)-180+125 µm boyutlu sitrik asit monohidrat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....	125
Şekil B.1.1	: 9-15 kV'da ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	144
Şekil B.1.2	: 3-5 kV'da ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	147
Şekil B.1.3	: 0-1 kV'da ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	150
Şekil B.1.4	: 9-15 kV'da ayrılmış -250+212 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	153
Şekil B.1.5	: 3-5 kV'da ayrılmış -250+212 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	156
Şekil B.1.6	: 0-1 kV'da ayrılmış -250+212 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	159
Şekil B.1.7	: 9-15 kV'da ayrılmış -212+180 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	162
Şekil B.1.8	: 3-5 kV'da ayrılmış -212+180 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	165
Şekil B.1.9	: 0-1 kV'da ayrılmış -212+180 µm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	168

Şekil B.2.1	: 9-15 kV'da ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum şapı aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	172
Şekil B.2.2	: 9-15 kV'da ayrılmış -250+212 µm boyutlu potasyum şapı aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	175
Şekil B.2.3	: 9-15 kV'da ayrılmış -212+180 µm boyutlu potasyum şapı aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	178
Şekil B.2.4	: 0-1 kV'da ayrılmış -250+212 µm boyutlu potasyum şapı aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	181
Şekil C.1	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -250+212 µm ve -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	185
Şekil C.2	: Yüzey yüklerine göre ayrılmış -250+212 µm ve -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin ortalama büyüme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.....	186
Şekil C.3	: yüzey yüklerine göre ayrılmış -250+212 µm ve -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimleri.....	187
Şekil C.4	: -425+300 µm ve -212+180 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimleri.....	188
Şekil C.5	: -425+300 µm ve -212+180 µm boyutlu düşük yüzey yüklü ve -250+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimleri.....	189
Şekil C.6	: -250+212 µm ve -212+180 µm boyutlu düşük yüzey yüklü ve -250+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimleri.....	190
Şekil D.1.1	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	192
Şekil D.1.2	: 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	195
Şekil D.1.3	: 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	198

Şekil D.1.4	: 15 kV' kadara ayrılmamış -424+300 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	201
Şekil D.1.5	: 3-5 kV'da ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	204
Şekil D.1.6	: 0-1 kV'da ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	207
Şekil D.1.7	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	210
Şekil D.1.8	: 3-5 kV'da ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	213
Şekil D.1.9	: 0-1 kV'da ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	216
Şekil D.2.1	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	220
Şekil D.2.2	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -425+300 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	223
Şekil D.2.3	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	226
Şekil D.2.4	: 0-1 kV'da ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum bikromat aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	229
Şekil E.1.1	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	233
Şekil E.1.2	: 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	235
Şekil E.1.3	: 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	237
Şekil E.1.4	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -300+250 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	239

Şekil E.1.5	: 3-5 kV'da ayrılmış -300+250 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	241
Şekil E.1.6	: 0-1 kV'da ayrılmış -300+250 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	243
Şekil E.1.7	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -180+150 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	245
Şekil E.1.8	: 3-5 kV'da ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	247
Şekil E.1.9	: 0-1 kV'da ayrılmış -180+150 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	249
Şekil E.2.1	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin (10 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	252
Şekil E.2.2	: 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin (10 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	254
Şekil E.2.3	: 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin (10 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	256
Şekil E.2.4	: Tek kristal ölçüm sisteminde çekilen >15 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin (20 dak. çözündürme işleminden sonra) farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	257
Şekil E.2.5	: 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin (20 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	259
Şekil E.2.6	: 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin (20 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	261
Şekil E.3.1	: 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.....	264
Şekil E.3.2	: 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 µm boyutlu potasyum nitrat aşısı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	266
Şekil F.1.1	: 0-1 kV'da ayrılmış -300+212 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	270

Şekil F.1.2	: 1-3 kV'da ayrılmış -300+212 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	273
Şekil F.1.3	: 7-10 kV'da ayrılmış -300+212 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	276
Şekil F.1.4	: 20 kV'a kadar ayrılmamış -300+212 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	279
Şekil F.1.5	: 0-1 kV'da ayrılmış -180+125 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	282
Şekil F.1.6	: 1-3 kV'da ayrılmış -180+125 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	285
Şekil F.1.7	: 7-10 kV'da ayrılmış -180+125 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	288
Şekil F.1.8	: 20 kV'a kadar ayrılmamış -180+125 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	291
Şekil F.2.1	: 20 kV'a kadar ayrılmamış -180+125 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen 1 Volt gerilim varlığında farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	295
Şekil F.2.2	: 20 kV'a kadar ayrılmamış -300+212 µm boyutlu sitrik asit monohidrat aşısı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen 1 Volt gerilim varlığında farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.....	298

SEMBOL LİSTESİ

A	: Tek kristalin yüzey alanı	m^2
A_p	: Tek kristalin projektif alanı	mm^2
B⁰	: Nüklei oluşum hızı	adet/s
C	: Çözelti konsantrasyonu	kg/kg çöz.
C_i	: Kristal-çözelti arayüzey konsantrasyonu	kg/kg çöz.
C₀	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu	kg/kg çöz.
D	: Kristalin lineer çözünme hızı	m/s
d.ç.	: Doygun çözelti	
F_g	: Ağırlık kuvveti	N
F_q	: Elektrostatik kuvvet	Coulomb/m
G	: Kristalin lineer büyüme hızı	m/s
g	: Yer çekimi ivmesi	m/s^2
k	: Dielektrik sabiti	Coulomb ² /J·m
K_D	: Çözünme hız sabiti	100 g d.ç.·m/g tuz·s
k_d	: Difüzyon hız sabiti	m^2/s
k_G	: Büyüme hız sabiti	$kg/m^2·s$,
k_r	: Reaksiyon hız sabiti	m^2/s
k_v	: Hacim şekil faktörü	
L_{ort}	: Ortalama partikül boyutu	μm
L	: Partikül karakteristik boyutu	m
L_i	: Partikülün eşdeğer çapısı	mm
L₀	: Partikülün başlangıç eşdeğer çapısı	mm
m	: Kristal ağırlığı	g
$\dot{m}$	: Kütleli büyüme hızı	$kg/m^3·s$
M	: Mol ağırlığı	kg/mol
n	: Büyüme hız mertebesi	
N_{cum}	: Kümülatif kristal sayısı	%
q	: Kristal yüzeyindeki yük	Coulomb
Q_{kutup}	: Kutubun elektrostatik yükü	Coulomb
Q_{partikül}	: Partikülün yüzey yükü	Coulomb
R	: İdeal gaz sabiti	J/mol·K
r	: Partikül boyutu	m
R²	: Korelasyon katsayısı	
r_i	: Partikül ile kutup arasındaki mesafe	m
S	: Normal çözünürlük	g tuz/100 g su
T	: Sıcaklık	°C
T_a	: Mutlak sıcaklık	K
T₀	: Doygunluk sıcaklığı	°C
T_I	: Kristal-çözelti arayüzey sıcaklığı	°C
t	: Zaman	s
v	: Kristal yüzeyinin büyüme hızı	nm/s

ΔC	: Aşırı doyunluk miktarı	g tuz/100g d.ç.
ΔC_0	: "Ölü" bölge genişliği	g tuz/100 g d.ç.
ΔC_{0G}	: Büyüme bölgesindeki "ölü" bölge genişliği	g tuz/100 g d.ç.
ΔC_{0D}	: Çözünme bölgesindeki "ölü" bölge genişliği	g tuz/100 g d.ç.
ΔC_{kayma}	: Aşırı doyunluk kayma değeri	g tuz/100 g d.ç.
ΔL	: Kristal yüzeyinin değişimi	mm
Δm	: Katı faz miktarı	kg
ΔN	: Kristalizasyon merkezlerinin sayısı	adet/hacim
Δt	: Birim zaman	s
ΔT	: Aşırı soğuma sıcaklığı	°C
γ	: Katı-çözelti arayüzey gerilimi	J/m
ρ	: Katı yoğunluğu	kg/m ³
Φ	: Elektriksel yüzey potansiyeli	Coulomb



ELEKTRİKSEL YÜZEY POTANSİYELİNİN KRİSTALİZASYON SÜRECİ ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

Kristalizasyon oldukça karmaşık bir süreçtir. Bu karmaşıklığın temel nedeni, bu süreçte yer alan kütle aktarım kademelerinin sayısıdır. Kristalizasyon süreci, genel olarak, aşırı doymuş bir çözeltide nükleasyonla yeni yüzeyinin oluşması, bu oluşan yüzeye çözeltiden difüzyonla yapısal iyonların aktarımı ve ardından yüzey tarafından adsorplanması, adsorplanan bu iyonların kristal yüzeyi boyunca taşınması ve kristal kafesi içerisine yerleşmesi kademelerinden oluşmaktadır. Farklı fiziksel olaylardan oluşan bütün bu kademeler sonucundaki kristalizasyon davranışlarını mevcut bilgileri kullanarak açıklamak oldukça zordur. Bu davranışlardan biri, aynı şartlar altında aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi ve çözünmesi veya diğer bir ifade ile büyüme ve çözünmedeki saçılımdır.

Kristalizasyon bir yüzey olayı olarak tanımlanmasına rağmen yüzeye ilişkin etkenler genelde göz ardı edilmektedir. Kristalizasyon kinetiği açısından oldukça önemli olan etkenlerden birisi, kristal yüzeylerin çeşitli nedenlere bağlı olarak elektriksel yüzey potansiyeline sahip olmalarıdır. Kristalizasyon kinetiğine partikül yüzey potansiyelinin etkisi Knapp'ın çözünürlük için yaptığı yaklaşıma dayanmaktadır. Knapp'a göre yüzey potansiyel partikül çözünürlüğünü etkilemektedir.

Aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi veya çözünmesi, Knapp etkisi nedeniyle olabildiği gibi elektriksel çift tabakanın direncinden de kaynaklanabilir. Dolayısıyla, elektriksel yüzey potansiyeli, kristallerinin büyüme ve çözünme davranışlarına her zaman aynı yönden etkilememektedir. Bu farklılığın temel nedeni, birbiri ile yarışan mekanizmanın varlığından kaynaklanmaktadır. Bunlar:

- Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, elektriksel çift tabaka nedeniyle kütle aktarımına ek bir direnç oluşturarak, büyüme hızının düşmesine neden olmaktadır.
- Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğü düşürerek, yüksüz bölgelere göre görünür aşırı doymuşluk miktarının artmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, yüksek yüzey potansiyelli yüzeyler göreceli olarak daha hızlı büyümektedirler.

Bu etkilerin her ikisi de tüm yüzey potansiyeli taşıyan kristallerde mevcut olup, daha etkin mekanizma olayının yönünü etkilemektedir.

Çalışma için kristal büyüme sırasında saçılım gösteren maddeler seçilmiştir. Bu amaçla potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat, potasyum bikromat, potasyum

sülfat ve sitrik asit kullanılmıştır. Maddelerin yüzey yüklerine göre ayrılması bir elektrostatik ayırıcı yardımıyla yapılmıştır. Her maddenin kendine özgü yüzey yük dağılımına sahip olduğu saptanmıştır. Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış bu maddelerin düşük ve yüksek yüzey yüklü olanlarının büyüme ve çözünme davranışları tek kristal hücresi ölçüm sisteminde incelenmiştir. Deneysel veriler, incelenen tüm maddeler için yüksek yüküne sahip kristallerin büyüme hızlarının düşük yüzey yüklü kristallere göre yüksek, çözünme hızlarının ise düşük olduğu göstermiştir. Diğer bir ifade ile yüzey potansiyel, Knapp etkisi nedeniyle kristalin çözünme hızını bastırmakta ve büyüme hızını hızlandırmaktadır. Buna benzer etki, tek kristal hücresinde elektriksel alan uygulamasında da elde edilmiştir. Elde edilen veriler, düşük yüzey yüklü kristallerin 1 Volt doğru akım gerilimi etkisiyle gerilimsiz ortama göre aynı aşırı doymunlukta daha hızlı büyüdüğünü ve aynı doymamışlıkta daha yavaş çözüldüğünü göstermiştir. Dört farklı maddeyi kapsayan tek kristal hücresinde gerçekleştirilen tüm deneylerin sonuçları, oluşum ister doğal ister yapay yoldan olsun yüzey potansiyelinin büyüme ve çözünme davranışının etkilediğini göstermiştir.

Ortaya konan teori ve elde edilen deneysel bulgular çerçevesinde, incelenen maddelerin çözünürlük, kristal büyüme ve çözünmesindeki saçılmalar açığa kavuşturabilmektedir.

EFFECT OF ELECTRICAL SURFACE POTENTIAL UPON THE CRYSTALLIZATION KINETICS

SUMMARY

Crystallization is a very complex operation. The main reason of this complexity is the number of mass transfer steps involved in the process. Crystallization process basically consists of the following steps:

- 1) Formation of new surface by nucleation in a supersaturated solution
- 2) Diffusion of solute components to the surface
- 3) Adsorption of solute components by the surface
- 4) Migration of solute components along the surface with subsequent integration them into the crystal structure.

Crystallization behaviors resulting from all these steps, that arisen by the different physical phenomena, can hardly be explained by present state of science. Growth and dissolution rates dispersion is one of the crystallization behaviors that is difficult to explain. Growth and dissolution rates dispersion can be described as the variation of crystal growth and dissolution rates under constant supersaturation and unsaturation for crystals having the same size.

Inspite of crystallization is defined as a surface phenomenon, surface related factors are often omitted. One of the important factors in frame of crystallization kinetics is a surface potential existing on crystals faces. Effect of surface potential on crystallization kinetics are based on the Knapp's approach for solubility. According to Knapp, surface potential affects solubility of particle (Knapp's effect). Different growth and dissolution rates of crystals having the same size may result from whether the Knapp's effect or a extra resistance of electrical double layer. Consequently, it can be said that the surface potential arbitrarily affects crystals' growth and dissolution behavior. The main reason for this behavior results from a competitive action among two mechanisms:

- 1) If the higher local mass transfer resistance due to the electrical double layer is dominant, growth rate on charged sites should be lower compared to that at the non-charged sites.
- 2) If Knapp's effect is more dominant, solubility should be decreased in the vicinity of charged sites, which means higher supersaturation level compared to that at the non-charged sites and consequently local growth rate in charged sites should be higher.

Both of the effects exist on all crystals having surface potential and dominant mechanism determines the crystallization behavior.

Substances, which are known to show growth rate dispersion properties, were chosen for growth and dissolution experiments. Therefore, potassium aluminium sulfate dodecahydrate, potassium dichromate, potassium nitrate and citric acid were used. Separation of crystals of the substances in according to their surface potential was carried out by means of electrostatic separator. It was experimentally determined that each of the substances has its own intrinsic surface potential distribution. Growth and dissolution behavior of low and high charged crystals of the substances, that were classified by their surface potential, was examined in single crystal growth cell measurement system. Experimental data showed that growth rates of highly charged crystals of all substances under the same supersaturation were much higher in comparison with low charged ones, whereas dissolution rates under the same unsaturation were much lower; i.e. surface potential suppresses the dissolution rate and accelerates the growth rate of crystals due to Knapp's effect. Almost similar results were obtained where electrical field was applied to crystallization medium in single crystal growth cell. Experimental results showed that the growth rates of low charged crystals of all substances in presence of 1 Volt DC under the same supersaturation were much higher than without applying voltage, whereas the dissolution rates under the same unsaturation were much lower.

All single crystal experimental results obtained for substances having different physical and crystallographic properties showed that surface potential gained either naturally or artificially affects growth and dissolution rates of crystals.

In light of proposed theory and obtained experimental findings it is possible to explain dispersion phenomena encountered in solubility, growth and dissolution rates of investigated substances.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Kimya mühendisliğinin en eski temel işlemlerinden biri olan kristalizasyon prosesi, günümüzde tam olarak açıklanamamış birçok belirsizliğe sahiptir. Bunun temel nedeni kristalizasyon sürecinin oldukça karmaşık yapıda olmasıdır. Kristalizasyon süreci, genel olarak, aşırı doymuş bir çözeltide nükleasyonla yeni yüzeyin oluşması, oluşan bu yüzeye çözeltiden difüzyonla yapısal iyonların aktarımı ve difüzenen bu iyonların kristal yüzeyine çeşitli faktörlere bağlı olarak entegrasyonu kademelerinden oluşmaktadır. Sözü edilen kademelerden her biri farklı fiziksel kurallara bağlı olarak gerçekleşmektedir. Kristalizasyon sürecinde yer alan olayların tamamını elimizdeki mevcut bilgileri kullanarak açıklamak oldukça zordur. Bu olaylara bir örnek olarak, aynı şartlar altında aynı partikül boyutuna sahip kristallerin farklı hızlarda büyümesi ve çözünmesi verilebilir. Büyümede veya çözünmede saçılma olarak adlandırılan bu olayın nedeni üzerinde henüz tam bir fikir birliği mevcut değildir.

Bir kristalizasyon prosesinde mevcut ürünün özelliklerinin geliştirilmesi ve istenilen seviyede tutulması, kristalizasyon kinetiğini etkileyen yüzey olaylarının etki mekanizmasının bilinmesiyle mümkündür. Genelde, kristalizasyon bir yüzey olayı olarak tanımlanmasına rağmen, geçmiş yıllarda yapılan çalışmalarda yüzeye ilişkin tüm etkenlerin göz önüne alınmadığı görülmektedir. Göz ardı edilen ve kristalizasyon kinetiği açısından oldukça önemli olan etkenlerden birisi, kristal yüzeylerin çeşitli nedenlere bağlı olarak elektriksel yüzey potansiyeline sahip olmalarıdır.

Kolloidal çözeltilerde kolloid partiküllerinin seçici iyon adsorpsiyonu veya desorpsiyonu ile yüzey potansiyeli kazandıkları uzun zamandan beri bilinmektedir. Çözelti ile temasta bulunan yüklü bir yüzey, elektronötraleiteyi sağlamak üzere ters yüklü iyonların atmosferiyle kuşatılmaktadır. Yüklü yüzeyle bu yüzeyi elektriksel olarak dengeleyen ters yüklü iyonların oluşturduğu bölgeye elektriksel çift tabaka

denir. Bu elektriksel çift tabaka zeta potansiyeli olarak bilinmekte ve ölçülebilen bir büyüklükle ifade edilir. Ancak bu ölçüm düşük iletkenlikli çözelti ile temasta bulunan katı yüzeyleri için gerçekleştirilebilmektedir. Diğer yandan, yüksek çözünürlüğe sahip tuzların yüzey potansiyellerinin belirlenmesi ile ilgili araştırmalar mevcut değildir. Zira aşırı doygun çözeltilerin yüksek iletkenliği zeta potansiyelinin ölçülmesini engellemektedir.

Kristalizasyon kinetiğine yüzey potansiyelinin etkisi Knapp'ın[1] çözünürlük için yaptığı yaklaşıma dayanmaktadır. Knapp, partikül boyutunun çözünürlük üzerine etkisini ifade eden Ostwald-Freudlich eşitliğindeki eksiklikleri yüzey elektrik potansiyeli kavramı (Knapp etkisi) ile düzeltmiştir. Knapp etkisine göre yüzey elektrik potansiyeli çözünürlüğü değiştirmektedir.

Aynı boyutlu kristallerin farklı hızlarda büyümesi (veya çözünmesi), Knapp etkisi nedeniyle oluşan farklı aşırı doygunluk (veya doymamışlık) miktarından veya elektriksel çift tabakanın direnci nedeniyle oluşan kristal yüzeylerine yönelik kütle aktarımındaki farklılıktan kaynaklanabilir. Mevcut bilgilerin ışığında, bahsi geçen iki etkenin arasında hangisinin daha etkili olacağı hakkında kesin bir şey söylemek mümkün değildir. Knapp etkisinin etkili olması durumunda kristal yüzeyinin yüklü bölgelerinde, çözünürlüğün düşmesiyle aşırı doygunluk ve dolayısıyla büyüme hızı artacaktır. Elektriksel çift tabakanın etkili olması durumunda ise kütle aktarımına karşı oluşan ek direnç nedeniyle kristalin büyüme hızı azalacaktır. İki etkenin arasında etkili olanının tespit edilebilmesi için yüzeyi yüklü ve yüksüz kristallerin büyüme ve çözünme hızları bilinmelidir.

Şahin[2] tarafından dört farklı madde ile yapılan çalışmada yüzey yükü yüksek olan kristallerin büyüme hızının her zaman düşük, çözünme hızının ise her zaman yüksek olduğu gösterilmiştir. Ancak olayı genelleştirmek için daha farklı türdeki maddeler ile de çalışılmalıdır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmanın temel amacı büyümede saçılım gösteren potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit aşırı kristallerinin yüzey potansiyeli taşıyıp taşımadığını tespit etmek ve kristal büyüme ve çözünme kinetiğinin bu potansiyelin şiddetinden ne ölçüde etkilendiğini göstermek ve açıklamaktır. Çalışmanın temeli aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

- a) Kristaller, doymun veya aşırı doymun çözeltilerde seçici iyon adsorpsiyonu veya desorpsiyonu nedeniyle elektriksel yüzey potansiyeli kazanmaktadırlar.
- b) Her kristal, farklı yüzey potansiyeline sahiptir. Bu nedenle aynı boyut bölgesindeki bir grup kristalde yüzey potansiyeli dağılımı mevcuttur.
- c) Yüzey potansiyeli dağılımı, kristal boyutunun ve yüzey kalitesinin bir fonksiyonudur.
- d) Elektriksel yüzey potansiyeli, çözünürlüğü etkilemektedir(Knapp etkisi).
- e) Büyüme veya çözünme hızlarındaki saçılım, çözünürlükteki saçılımından ve kütle iletimine karşı koyan dirençlerin saçılımından kaynaklanmaktadır.

Geçmişte yapılan çalışmalarda, kristal yüzeyindeki elektriksel potansiyelin etkisinin varlığı, yüzey yükünü nötralize eden veya artıran maddelerin katkısıyla gösterilmeye çalışılmıştır[3,4]. Gerçekleştirdiğimiz çalışmada, kristalizasyon ortamına hiçbir katkı yapılmaksızın, bu etkinin varlığı araştırılmıştır. Bu amaçla, yüzeylerinde elektriksel potansiyele sahip olan kristallerin, bir elektriksel alandan geçirilerek sınıflandırılacakları prensibinden hareket edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristalleri elektrostatik ayırma sistemi yardımıyla yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmışlardır. İkinci aşamada, yüzey yüklerine göre ayrılan maddelerin düşük ve yüksek yüzey potansiyelli kristallerinin büyüme ve çözünme kinetiği, tek kristal hücresi ölçüm sisteminde araştırılmıştır. Üçüncü aşamada ise, yüzey yüklerine göre ayrılan maddelerin düşük ve yüksek yüzey potansiyelli kristallerinin büyüme ve çözünme kinetiği, tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilim altında incelenmiştir.

Ortaya konulan teori ve elde edilen deneysel bilgiler çerçevesinde, söz konusu maddelerin çözünürlük, kristal büyüme ve çözünmesindeki belirsizlikler açığa kavuşturulmaya çalışılmıştır.

2. KRİSTALİZASYON İLE İLGİLİ GENEL TANIMLAR

Bir yüzey prosesi olan kristalizasyon, bir çözücüde çözünmüş olan maddeden belli şartlar altında katı fazın oluşması şeklinde tanımlanabilir.

Kristalizasyon, hem difüzyon ve hem de yüzey etkili bir olaydır. Oldukça karmaşık olan kristalizasyon olayını, bir çok durumda, etkin olarak katı fazın yüzey özellikleri kontrol etmektedir. Bunun nedeni kristalizasyon sürecinde katı faza geçen partiküllerin belli bir kristalografik kafes içerisine dizilme zorunluluğudur.

Kristalizasyon işlemi temelde üç kademede gerçekleşir:

- a) Birinci kademe, doymuş bir çözeltinin aşırı doymuşluğa erişmesidir (aşırı doymuşluk kademesi). Aşırı doymuşluğa erişmeden kristalizasyonun başlaması mümkün değildir. Ancak, aşırı doymuşluğun oluşması, kristalizasyon işleminin başlamasını her zaman garanti edemez. Örneğin, çözeltiden şeker kristalizasyonunda aşırı doymuşluğa erişilmesine rağmen, kristalizasyon meydana gelmez. Aşırı doymuş çözeltinin aşırı doymuşluk mertebesi, daha sonraki kademelerin oluşum hızını kontrol etmektedir
- b) İkinci kademe, aşırı doymuş çözelti içerisinde nükleasyonun başlamasıdır (nükleasyon kademesi). Nükleasyon kademesi, kristalizasyonda yeter şartı oluşturmaktadır. Nükleasyon, berrak bir çözeltide yeni bir katı yüzeyin oluşumu şeklinde tanımlanabilir.
- c) Üçüncü kademe ise, kristal büyüme kademesidir. Bu kademede, aşırı doymuş çözeltide meydana gelen kristal partiküllerinin konsantrasyon itici gücü ile büyümesi yer alır. Bu olay, sıvı fazdan katı faza kütle aktarımı yoluyla gerçekleşir.

Tüm bu kademeler, sırayla meydana gelebileceği gibi, aynı anda da gerçekleşebilirler.

Kristalizasyonu karakterize eden parametreler aşağıda kısaca verilmiştir:

- Aşırı doymuşluk veya aşırı soğutma derecesi;

Aşırı doymunluk derecesi, çözelti konsantrasyonu ile doymunluk konsantrasyonu arasındaki farktır.

$$\Delta C = C - C_0 \quad (2.1)$$

Aşırı doymunluk yerine bazen aşırı soğuma terimi kullanılır.

$$\Delta T = T - T_0 \quad (2.2)$$

Bu iki terim çözünürlük-sıcaklık eğrisi kullanılarak birbirine dönüştürülebilir.

$$\Delta C = \left(\frac{dC}{dT} \right) \cdot \Delta T \quad (2.3)$$

- Nüklei oluşumu hızı;

Nüklei oluşumu hızı, birim hacimde birim zamanda oluşan kristalizasyon merkezlerinin sayısı olarak tanımlanır.

$$B^0 = \Delta N / \Delta t \quad (2.4)$$

- Kristalin lineer büyüme hızı;

Bir kristalin lineer büyüme hızı, bir kristali oluşturan farklı yüzeylerin büyüme hızları ile belirlenmektedir.

$$G = \Delta L / \Delta t \quad (2.5)$$

- Kütlesel büyüme hızı;

Kütlesel büyüme hızı, bir kristalin kütlesinin birim zamandaki değişimi olarak tanımlanır. Bu büyüklük, ölçüm yöntemine bağlı olarak birim hacimdeki kristallerin kütlesinin birim zamanda değişimi olarak ifade edilebildiği gibi, kapalı sistemlerde konsantrasyondaki değişim olarak da ifade edilebilmektedir[5,6].

$$\dot{m} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (2.6)$$

2.1 Doymunluk Tanımı ve Çözünürlüğüne Etki Eden Etkenler

Kendi katı fazı ile dengede olan bir çözelti, doymun çözelti olarak tanımlanır. Katı faz ile çözelti arasındaki bu termodinamik denge, zamandan ve kütleden bağımsız olup sıcaklık ve basınç gibi dış etkenlere bağımlıdır. Mevcut şartlar altında bir çözeltinin

sıcaklığında herhangi bir değişim olmadığı müddetçe katı faz ile sıvı faz arasında bir kütle aktarımı gerçekleşmez.

Bir maddenin çözünürlüğüne etki eden önemli etkenlerden birisi de, çözünen maddenin partikül boyutudur. Partikül boyutu ile çözünürlük arasındaki ilişki ilk olarak Thomson tarafından ifade edilmiş ve daha sonra Gibbs[7] tarafından geliştirilmiştir. Ortaya konulmuş olan bu ilişki, Ostwald ve Freundlich tarafından katı-sıvı sistemlerine uyarlanmış ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir[8].

$$\ln \left[\frac{C(r)}{C_0} \right] = \frac{2M\gamma}{RT_a \rho r} \quad (2.7)$$

Bu eşitlik, çözünürlüğün partikül boyutunun üstel bir fonksiyonu olduğunu ve partikül boyutu (r) azaldıkça çözünürlüğün hızla arttığını göstermektedir. Partikül boyutunun çözünürlük üzerine etkin olması durumunda, çok küçük partikülleri içeren çözültide denge çözünürlüğü önemli ölçüde değişecektir. Bu değişim, bazı inorganik tuzlarda olduğu gibi, ancak 1 µm boyutunun çok altında olan partiküller için saptanabilecek durumdadır[8].

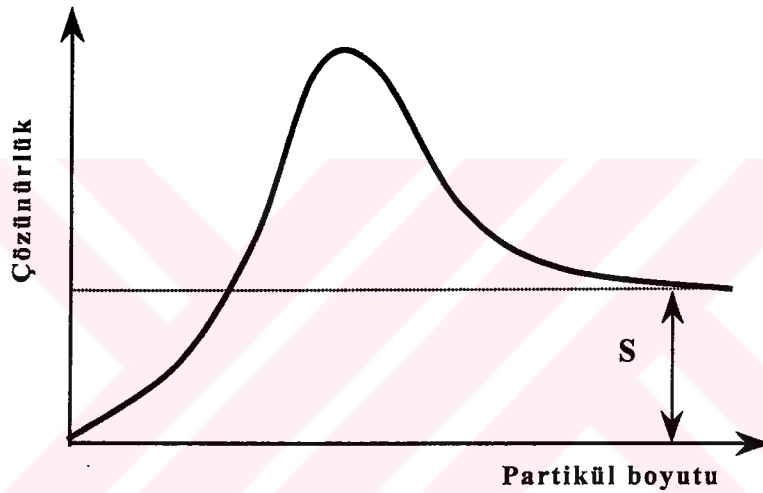
Eşitlik 2.7, katı-sıvı fazlar arasındaki termodinamik denge açısından bir sorun yaratmamakta olup, yalnızca dengeye gelmedeki dinamizmi göstermektedir. Küçük boyutlu partiküllerin daha yüksek çözünürlüğe sahip olması ve bu partiküllerin gerçekte doymuş, ancak kendi partikül çaplarına göre doymamış durumda olan bir çözültide çözünmesi, bu yolla oluşan aşırı doymuşluğun büyük boyutlu partiküller üzerinde giderilmesini gerektirir. Böyle bir olay olgunlaştırma (ripening) olarak tanımlanır. Olgunlaştırma olayında termodinamik dengeye gelme sürecinin oldukça yavaş olduğu görülür. Eşitlik 2.7'e yapılan temel itiraz $r \rightarrow 0$ 'a giderken çözünürlüğün sonsuza gitmesidir. Deneysel verilerle uyum halinde olmayan bu olgu, partiküllerin elektriksel yüzey potansiyeli taşıdıkları varsayımı gözönünde bulundurularak Knapp tarafından düzeltilmiş ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir[1]:

$$C(r) = C \exp \left(\frac{2\gamma M}{RT_a \rho r} - \frac{q^2 M}{8\pi k RT_a \rho r^4} \right) \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8, elektriksel yüzey potansiyelinin çözünürlük üzerine etkisini (Knapp etkisi) göstermektedir. Bu etki şematik olarak Şekil 2.1 de verilmiştir.

Bu bilgiler ışığında, daha büyük partikül boyutlarında da yüksek elektriksel yüzey potansiyeline sahip partiküllerin, Knapp etkisi nedeniyle farklı çözünürlüğe sahip olmaları gerektiği olduğu sonucu çıkarılabilir. Bu konu Şahin tarafından da irdelenmiştir[2].

Aynı aşırı doymun çözeltide büyüyen değişik yüzey potansiyellerine sahip partiküllerin, konsantrasyon itici gücünde oluşan fark nedeniyle farklı büyüme hızlarına sahip olmaları, Knapp modelinin doğal bir sonucudur.



Şekil 2.1 Partikül boyutunun çözünürlük üzerine etkisi (Knapp etkisi)[1].

2.2 Kristal Büyümesi

Aşırı doymun bir ortamda oluşan kararlı nükleiler, diğer bir deyişle, kritik boyuttan daha büyük olan partiküller, oluşumlarından itibaren gözle görülebilecek büyüklükteki kristaller oluşturacak şekilde büyümeye başlarlar. Bu oluşum birçok kademeyi içerir. Bu kademelerden en önemli olanlar şunlardır[5]:

- İyonların çözeltiden kristal yüzeyine difüzyonu
- İyonların yüzey tarafından adsorplanması
- Adsorplanan iyonların yüzey boyunca taşınması
- İyonların kristal kafesi içerisine yerleşmesi

Bu kademelerden hangisi kristal büyüme hızını belirliyorsa, ona göre prosesin difüzyon, difüzyon-kinetik veya kinetik bölgelerden birisinde gerçekleştiğinden söz etmek mümkün olur.

Kristal büyüme hızını ve mekanizmasını tanımlamak için birçok araştırmacı tarafından çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Bu teoriler, prensip olarak iki ana gruba ayrılabilir[9]:

- 1) Sadece termodinamik temele dayanan kristal büyümesi ile ilgili teoriler: Bu teoriler, kristal-ana faz sisteminde yaygın olan enerji durumu ile kristalin son şekli arasındaki ilişkiyi zamandan bağımsız olarak inceleyen teorilerdir.
- 2) Kristal büyüme kinetiğine dayanan teoriler: Bu teoriler, kristalin son şekli ve bireysel kristal yüzeylerinin büyüme oranları üzerine, konsantrasyon, sıcaklık, basınç gibi dış parametrelerin etkilerini tanımlayan teorilerdir. Söz konusu teoriler, belirlenen özelliklerde kristallerin üretilmesi için optimal koşulların bulunmasını sağlaması açısından önemlidir.

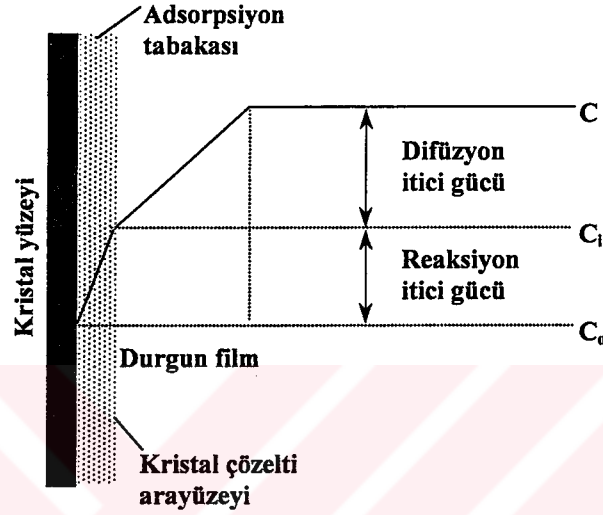
Kristal büyüme mekanizmasında difüzyon, adsorpsiyon ve yüzey reaksiyonu olayları çok önemli rol oynamaktadırlar. Kristallenecek katı madde birimleri, kristal yüzeyine vardıklarında derhal kristal kafesine yerleşmezler; önce serbestlik derecelerinden birini kaybeder ve kristal yüzeyi civarında serbestçe dolaşırlar. Böylece çözelti ile yüzey arasında dinamik bir denge sağlanarak adsorpsiyon tabakası veya üçüncü faz olarak ifade edilen bir tabaka oluşur. Bu tabaka $10 \text{ \AA} - 1 \mu\text{m}$ arasında değişen bir kalınlığa sahiptir. Atomlar, iyonlar veya moleküller, kristal kafesi üzerindeki çekim kuvvetinin en fazla olduğu aktif merkezlerden yapıya entegre olurlar. İdeal koşullar altında bu entegrasyon süreci tüm yüzeyi örtünceye kadar devam eder. Bir kristalin büyüme hızı, adsorpsiyon tabakasının oluşum hızına ve katı madde birimlerinin kristal kafesi tarafından yakalanma hızına bağlıdır.

Büyüyen herhangi bir kristal yüzeyine yönelik katı faz birikimi iki adımda gerçekleşir. Birinci adımda, çözünen madde molekülleri sıvı fazdan kristal yüzeyine ulaştırılır (difüzyon kademesi). İkinci adımda ise, bu moleküller kristal kafesinde bir yer bulup yerleşirler (reaksiyon kademesi). Yukarıda bahsi geçen difüzyon ve reaksiyon kademeleri, farklı konsantrasyon itici güçleri altında oluşurlar ve aşağıdaki eşitliklerle açıklanırlar:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad (2.9)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C_0)^r \quad (2.10)$$

Şekil 2.2, aşırı doymun çözeltide bulunan bir kristalin yüzeyinde oluşan konsantrasyon değişimlerini göstermektedir.



Şekil 2.2 Kristal yüzeyindeki konsantrasyon değişimleri[10].

Eşitlik 2.9 ve 2.10'un pratikte uygulanması, ara yüzey konsantrasyonlarını içermesinden ve bu konsantrasyonların ölçümü güç olduğundan dolayı oldukça zordur. Bunun için, ölçümü daha kolay olan toplam konsantrasyon farkı ($C - C_0$) dikkate alınmaktadır. Böylece toplam kristal büyüme hız ifadesinin aşağıda verilen şekilde kullanılması tercih edilmektedir.

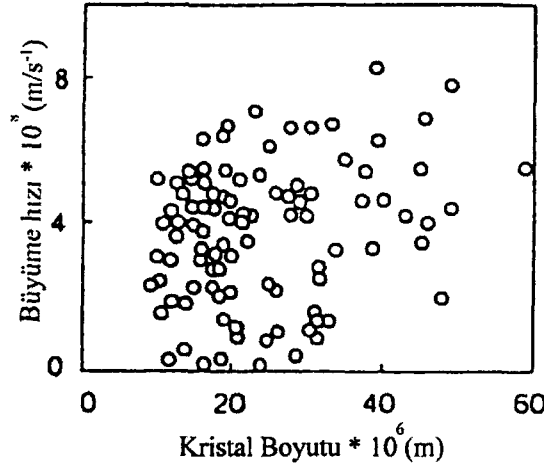
$$\frac{dm}{dt} = k_G A (C - C_0)^n \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11'de $n = 1$ olduğu zaman büyüme hızı difüzyon kontrollü ve $n > 1$ olduğu zaman ise büyüme hızı reaksiyon kontrollüdür.

2.3 Kristal Büyümesinde Saçılma Olayı

Aynı aşırı doymunluk ve hidrodinamik koşullar altında büyüyen kristallerin farklı büyüme hızlarına sahip olmaları, kristal büyümesinde saçılma olarak

tanımlanmaktadır. Şekil 2.3'te amonyum alüminyum sülfat kristallerinin büyümesinde gözlenen saçılma, örnek olarak gösterilmiştir[11].



Şekil 2.3 Amonyum alüminyum sülfat kristallerinin partikül boyutuna göre büyüme hızları[11].

Geçmişte White ve Wright tarafından şeker ile yapılan deneylerde ve Natal'ına ve Trevisius tarafından KH_2PO_4 ile yapılan deneylerde, büyümede saçılma olayına yaygın bir şekilde rastlanmıştır[12,13].

Birçok araştırmacı, büyümedeki saçılmanın, yüzey reaksiyonundan kaynaklandığını göstermiştir[14,15]. Öte yandan, Tulke ve Offermann değişik maddelerle yaptıkları çalışmada, difüzyon kontrolünde büyüyen maddelerde, yüzey entegrasyonu ile büyüyen maddelere göre büyümedeki saçılımın çok düşük düzeyde olduğunu saptamışlardır[16].

Büyümede saçılma olayının açıklanmasında çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunlar:

- BCF modeli[17]
- Gelişigüzel saçılma (Random Fluctuation), kısaca RF modeli [15]
- Sabit kristal büyümesi (Constant Crystal Growth), kısaca CCG modeli[18]
- RF - CCG birleştirilmiş modeli [16]

Saçılmanın açıklamasında kullanılabilecek en eski teori, Burton, Cabrera ve Frank tarafından geliştirilmiş olan BCF modelidir. Bu model, büyümedeki saçılımı, kristal yüzeyinde oluşan dislokasyon noktalarının dağılımına bağlı olarak farklı büyüme hızlarının olabileceği temeline dayanarak açıklamaktadır.

Randolph ve White[15] tarafından geliştirilen RF modelinde kristal büyümesindeki saçılmanın, hidrodinamik şartlara ve konsantrasyona bağlı olarak oluşan kararsız kütle transferi nedeniyle olduğu açıklanmaktadır.

Ramanarayanan[18] tarafından önerilen CCG modelinde, her bir kristalin kendine özgü büyüme hızı olduğu varsayımı geliştirilmiş olup, bu durum, aynı ortamda büyüyen iki insanın farklı uzama hızları sonucu farklı boylara sahip olmasına benzetilmektedir.

Offerman ve Tulke[16] tarafından önerilen RF-CCG modelinde, büyümedeki saçılım, sisteme ve büyüme prosesine bağlı parametrelerin fonksiyonu olarak karakterize edilmiştir.

Konu ile ilgili yapılan tüm bu çalışmalar, büyümedeki saçılmanın, kristal büyüme aşamasında yüzeye difüzyonla gelen parçacıkların yüzeye entegrasyonu nedeniyle olduğu görüşünü ortaya koymuştur.

Yakın geçmişe kadar yapılan çalışmalarda saçılım olayının sadece kristal büyüme kademesinde yer aldığı kabul edilmiştir. Ancak, Fabian ve Ulrich[11], K_2SO_4 ile yaptıkları çözünme deneylerinde, büyümede görülene benzer bir saçılım olayını belirlemişlerdir. Önceki bilgilerin tamamen doğru olmadığını gösteren bu olgu, çözünmenin de yüzeyin kendine özgü özelliklerinden etkilendiğini göstermektedir. Şahin ve Göllü tarafından yapılan çalışmalarda, büyümede olduğu gibi çözünmede de saçılmanın meydana geldiği gösterilmiştir [2,19].

3. KATI-SIVI ARAYÜZEYİNDEKİ ELEKTRİKSEL OLAYLAR

3.1 Elektriksel Yüzey Potansiyelinin Kaynağı ve Yapısı

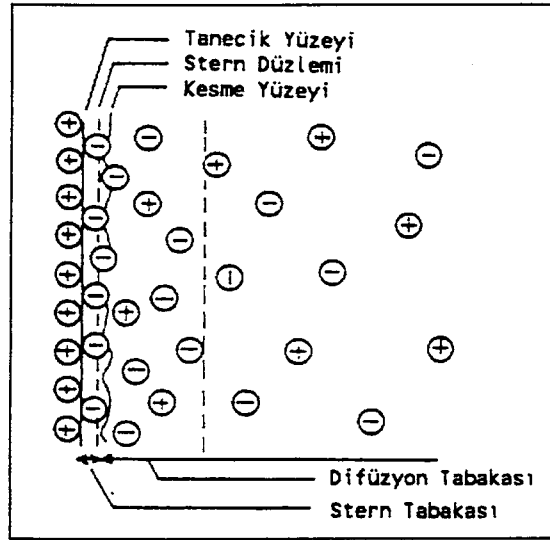
Kararlı bir şekilde disperse olan kolloid çözeltilerde kolloidal partiküllerin elektriksel bir potansiyel taşıdıkları uzun zamandan beri bilinmektedir. Söz gelimi, AgI çözeltilerinde, her kolloidal partikül iyodür iyonlarının seçici adsorpsiyonu nedeniyle negatif elektriksel yük taşımaktadır[20].

Partiküller, genel olarak, iyonların seçici adsorpsiyonu veya desorpsiyonu yoluyla yüzey potansiyeli kazanmaktadırlar. Bu tip seçici olarak adsorplanan veya desorplanan iyonlar, yüzey yükünü belirleyici iyonlar olarak tanımlanmaktadırlar[20].

Bir çözelti ile temasta bulunan elektriksel olarak yüklü bir yüzey, ters yüklü iyonları çekmekte, aynı yüklü iyonları iterek uzaklaştırmaktadır. Böylece yüzeyin etrafında bir iyon atmosferi oluşmakta ve paralel iki yük tabakası meydana gelmektedir.

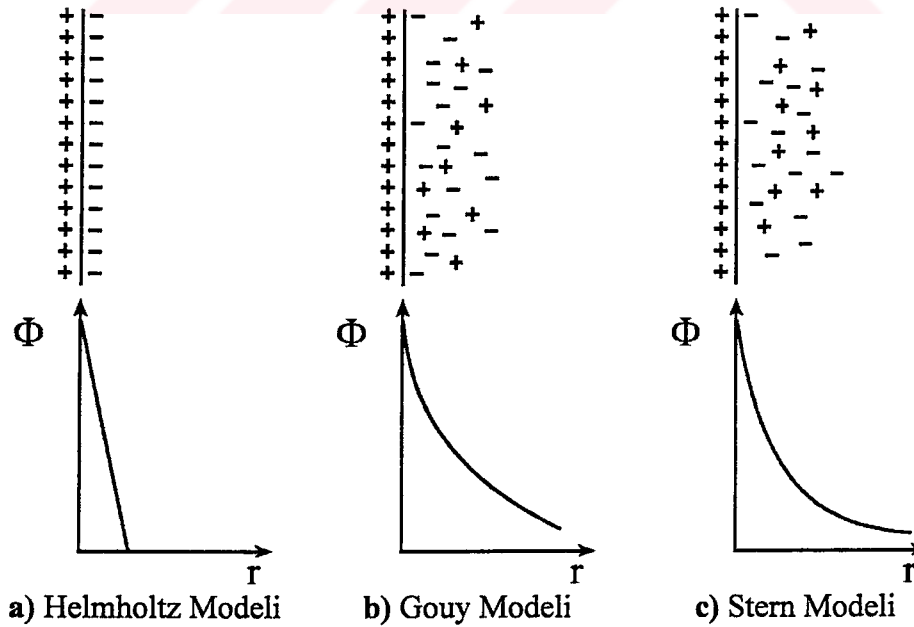
Bu tabakalardan biri, yüzeyin kendisinde yer alırken, ters yüklü iyonlardan oluşan diğer tabaka yüzeye yakın bir bölgeye yerleşmektedir. Yüklü yüzeyle, bu yüzeyi elektriksel olarak dengeleyen ters yüklü iyonların oluşturduğu karşı yüzey arasındaki bölge, elektriksel çift tabaka veya Stern tabakası olarak tanımlanır (Şekil 3.1)[21].

Stern tabakasının yanısıra bir başka tabaka daha mevcuttur. Bu tabaka, yüklü yüzey boyunca iyonların elektrostatik çekimi veya itilmesi sonucu meydana gelmekte ve difüzyon tabakası olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 3.1 Elektriksel çift tabakanın şematik gösterimi[21].

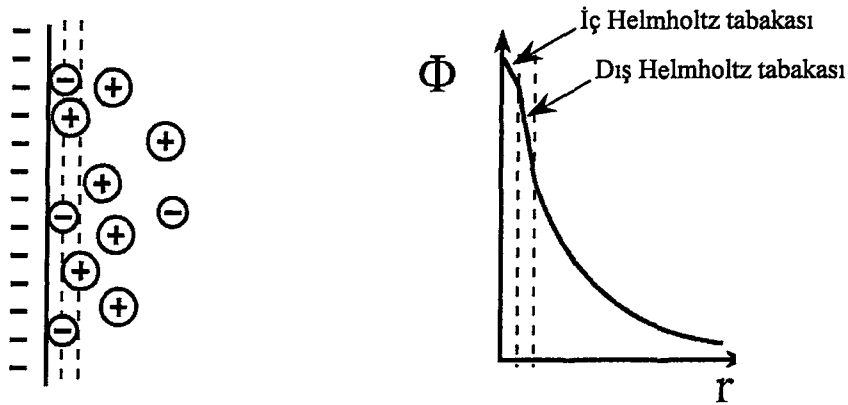
Çözelti ile temasta olan yüklü yüzeylerle ilgili olaylar, 1871 yılında Helmholtz tarafından açıklanmaya çalışılmıştır. Helmholtz'e göre ters yüklü iyonlardan oluşan tabaka elektrostatik çekim nedeniyle yüzeyde bastırılmakta, böylece yüzey yükü tamamen nötralize edilmektedir. Helmholtz modelinde, elektriksel potansiyel, ters yüklü iyon tabakasının kalınlığı boyunca, yüzeyden ana çözeltiye doğru ilerledikçe hızla sıfıra düşmektedir. Bu davranış şematik olarak Şekil 3.2(a)'da gösterilmektedir.



Şekil 3.2 Elektriksel çift tabaka modelleri[21].

Gouy ve Chapman yaptıkları çalışmalarda, iyonların, gelişi güzel termal hareketlere maruz kalmalarından dolayı, yüzeyde bastırılmayacaklarını belirtmişler ve yüzey yükünü nötralize eden iyonların, çözelti içerisine yayıldığını ve diffüz çift tabakayı oluşturduğunu varsaymışlardır[21]. Gouy-Chapman modeli, Şekil 3.2(b)'de verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü üzere, potansiyel, ana çözeltiye ilerledikçe yavaş yavaş düşmektedir. Ancak Stern, Helmholtz ve Gouy-Chapman modellerinin çift tabakanın özelliklerini açıklamak için yetersiz kaldıklarını görmüş ve doğru sonucun, bu iki modelin birleştirmesinde yattığını öne sürmüştür. Stern'e[22] göre bazı iyonlar yüzeyde bastırılabilmelerine rağmen (Helmholtz tabakası), yük tam olarak nötralize olmamakta ve kalan yük, çözeltide yayılmış olan diffüz tabakası (Gouy tabakası) tarafından nötralize edilmektedir. Bu model, şematik olarak şekil 3.2(c)'de verilmektedir.

Öte yandan Grahame[23], Stern tabakasını iki kısma ayırmayı önermiştir. Bu yaklaşıma göre, spesifik olarak adsorbe olan iyonlar, hidrate edilmediklerinden dolayı Stern tabakasına göre yüzeye daha fazla yaklaşabilirler. Spesifik olarak adsorbe olan iyonların yeri, iç Helmholtz tabakası şeklinde tanımlanmaktadır. Diffüz tabakanın başladığı düzlem ise, dış Helmholtz tabakası olarak adlandırılmaktadır. Negatif yüklü bir yüzeyde, spesifik olarak adsorbe olan iyonların olması durumunda, iyonların dağılımı ve ona karşılık gelen elektriksel potansiyel şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmektedir.

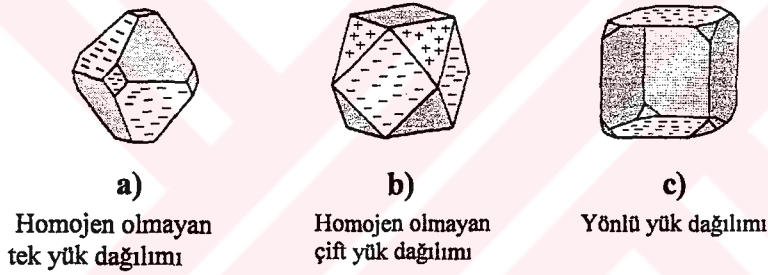


Şekil 3.3 Stern-Grahame modeline göre çift tabaka boyunca iyonların ve ona karşılık gelen elektriksel potansiyelin dağılımı[20].

3.2 Yüzey Elektriksel Potansiyelinin Dağılımı

Yakın geçmişte yapılan çalışmalar, kristallerin farklı yüzey elektriksel potansiyel dağılımı gösterdiğini ortaya koymuştur. Hiemstra ve Van Riemsdijk, goethite kristalleri ile yaptıkları çalışmada, iyon adsorpsiyonu nedeniyle her partikülün farklı yüzey potansiyeli taşıyabileceğini göstermişlerdir[24]. Scheiner'in bir çalışmasında, partiküllerin davranışlarının ancak değişik yük dağılımlarına sahip oldukları varsayımı ile açıklanabileceği belirtilmiştir[25].

Bir kristalin farklı yüzeylerinde pozitif ve negatif yükler bir arada bulunabilirler ve yüzeyde hakim olan yük türü kristalin görünür yükünü oluşturur. Yüzey elektrik yükünün dağılımına bağlı olarak kristaller farklı büyüme hızına ve şekline (örneğin, dentritik veya tabakalı) sahip olabilmektedirler. Kristalin yüzeylerindeki yük dağılımları, şematik olarak Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Kristal yüzeyindeki yük dağılımları[2].

Lee ve çalışma arkadaşları[26] yaptıkları teorik bir çalışmada kolloidal partiküllerdeki yüzey potansiyelinin, partikül boyutunun bir fonksiyonu olduğunu göstermişlerdir. Partikül çapı küçüldükçe yüzey potansiyeli artmakta ve bu nedenle yüzey yükü daha etkin hale gelebilmektedir.

Yüzey elektrik yükünün etkin olduğu durumda, değişik yüzey potansiyelli kristallerin farklı büyüme hızlarına sahip olabileceği düşünülecek olursa, büyümede saçılma beklenen bir durum olarak ortaya çıkacaktır.

Şahin tarafından yapılan bir çalışmada, yük dağılımının kristal cinsi ve partikül boyutu ile ilişkili olduğu ve partikül boyutu düştükçe, yüzey yükü etkisinin daha etkin hale geldiği gösterilmiştir[2].

3.3 Yüzeydeki Elektriksel Olaylarının Kristalizasyon Sürecine Etkisi

Elektriksel yüzey potansiyelinin kaynağı olabilecek herhangi bir iyon adsorpsiyonu veya desorpsiyonu, kristalin farklı yüzeylerinde farklı şekilde oluşmaktadır. Farklı kristal yüzeylerinde farklı miktarda iyon adsorpsiyonu, kristalde değişik yüzey potansiyellerinin oluşmasına yol açar. Yüzey potansiyeli nedeniyle kristal büyümesinde bir etki olduğu müddetçe, her bir kristal kendi yüzey potansiyeli ile ilişkili olarak özgün büyüme hızına sahip olacaktır. Böyle bir durum, kristal büyümesinde görünür bir saçılım verecektir. Yüzey potansiyelinin kristalizasyon kinetiği üzerine etkisinin açıklanmasında iki faktör esas alınabilir:

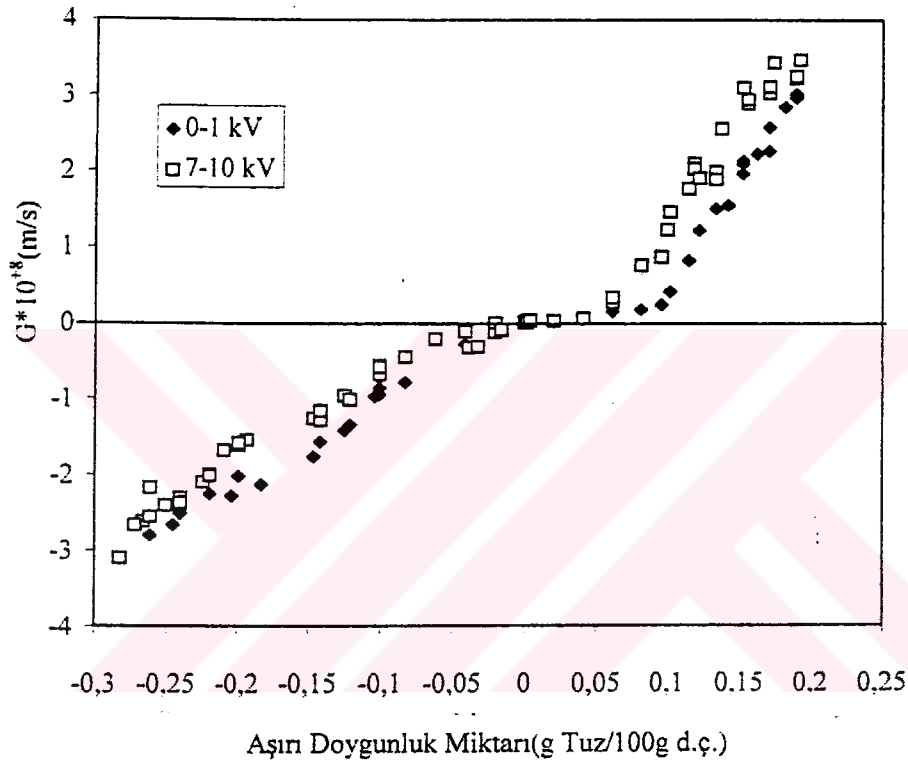
- a) Knapp etkisi nedeniyle oluşan farklı aşırı doymunluk miktarı
- b) Elektriksel çift tabakanın direnci nedeniyle, yüzeylere yönelik kütle aktarımındaki farklılık

Bu iki faktör kristalizasyon kinetiğini birbiri ile yarışacak şekilde farklı yönlerde etkiler. Knapp etkisinin etkin olduğu durumlarda, kristal yüzeyinin yüklü bölgelerinde çözünürlüğün düşmesi nedeniyle aşırı doymunluk miktarının artmasıyla görünür büyüme hızı artacaktır. Elektriksel çift tabakanın direncinin etkin olduğu durumlarda ise, kütle aktarımında oluşan direnç nedeniyle kristalin büyüme hızı azalacaktır.

Kristalizasyon süreci içerisinde yüzey elektriksel potansiyelinin oluşum noktası henüz tespit edilememiştir. Oluşum noktası, kararlı olan veya olmayan nüklei oluşumu veya kristal büyümesi aşamalarında ortaya çıkabilmektedir. Kristal büyümesi sırasında ortaya çıkan elektriksel yüzey potansiyeli, kristal büyümesi, habit modifikasyonu ve aglomerasyon mekanizmalarını etkilemektedir[27]. Nüklei altı partiküllerin aynı elektriksel yüzey potansiyeline sahip olmaları, oluşan itme kuvvetine bağlı olarak kararlı nüklei oluşumunu zorlaştırır. Diğer yandan, nüklei altı partiküllerin sayısının artması, itme kuvvetlerinin etkisini azalmaktadır. Bu durum, yüksek mertebedeki aşırı doymunluklar için söz konusudur. Büyümekte olan yüzeylerde homojen olmayan yüzey potansiyeli dağılımı mevcut ise, kristalin, dentritik veya tabakalar şeklinde büyümesi beklenebilir.

Şahin, potasyum sülfat ile yaptığı çalışmada, elektriksel yüzey potansiyelinin kristal kinetiğine etkisini incelemiştir[2]. Şahin tarafından elde edilen sonuçlara göre,

yüksek yüzey yüküne sahip kristaller, yüksüz kristallere nazaran daha yavaş büyümüş ve daha hızlı çözünmüştür (Şekil 3.5). Büyümede ve çözünmede görülen bu davranış, elektriksel çift tabakanın etkisiyle açıklanmıştır. Öte yandan, Sayan, borik asit ile yaptığı akışkan yatak deneylerinde değişik şarja ve bileşime sahip polielektrolitleri kristalizasyon ortamında kullanarak, mevcut kristallerin yüzey potansiyelinin değişimine bağlı olarak büyüme ve çözünme kinetiğinde önemli değişikliklerin meydana geldiğini göstermiştir[3].



Şekil 3.5 Yüzey potansiyellerine göre sınıflandırılmış $-500+425 \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip borik asit kristallerinin durgun ortam tek kristal büyüme hücrelerinde büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi[2].

İncelenmiş bazı anorganik maddelerde görülen elektriksel yüzey potansiyelinin kristalizasyon kinetiği üzerine etkisi Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Çeşitli maddelerdeki yüzey elektriksel yükünün etkisi[2,19].

Madde	Yüzey potansiyel dağılımı	Etki
Potasyum sülfat (K_2SO_4)	125-425 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlı halde mevcut.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmektedir.
Amonyum alüminyum sülfat ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	150-600 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlıdır. Partikül boyutu düştükçe hızla artmaktadır.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmektedir. Ancak etki nispeten düşüktür.
Sodyum perborat ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$)	355-600 μm boyut bölgesinde de mevcut ve partikül boyutuna bağımlıdır.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmekte ve çözünme hızı artmaktadır.
Borik asit(H_3BO_3)	250-600 μm boyut bölgesinde mevcut, ancak düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmekte ve çözünme hızı artmaktadır.
Amonyum perklorat (NH_4ClO_4)	180-425 boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlı ve düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmekte ve çözünme hızı düşmektedir.

Elektrik yüzey yükünün, kristalizasyon sürecine etkisi olduğu gibi, elektrik alanının da bu süreç üzerinde etkisi vardır. Shubnikov, amonyum klorür ile yaptığı çalışmada, elektrik alanının nükleasyon olayı üzerine etkisini incelemiş ve kristal yüzeyindeki nükleasyon merkezlerinin elektrik alana bağlı olarak değiştiklerini göstermiştir[28].

Bir başka çalışmada, Vershinin, sulu çözeltide elektrik alana bağlı olarak kalsiyum sülfat polihidratın dihidrata dönüşümünü incelemiş ve elektrik alanının, polihidratın dihidrata dönüşümünü hızlandırdığını göstermiştir[29]. Elektrik alanın büyüklüğüne göre nükleasyon hızı artmakta ve elektrik alanının itmesi sonucu, oluşan kalsiyum sülfatlar çok daha hızlı bir araya gelmektedirler.

Konarı'nın borik asit ile yaptığı akışkan yatak deneylerinde doğru akım geriliminin etkisi incelenmiştir[30]. Konarı, borik asitin 100-1000 mV bölgesindeki doğru akım alanında daha yüksek çözünürlük hızına sahip olduğunu, buna karşılık büyüme hızının bastırıldığını saptamıştır. Benzer sonuçlar Şahin tarafından sodyum perborat

ve borik asit için hem MSMPR tipi sürekli kristalizör hem de akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde elektriksel alan uygulaması ile elde edilmiştir[2].

3.4 Kristalizasyon Sürecine Etki Eden Elektriksel Olayların Araştırma Teknikleri

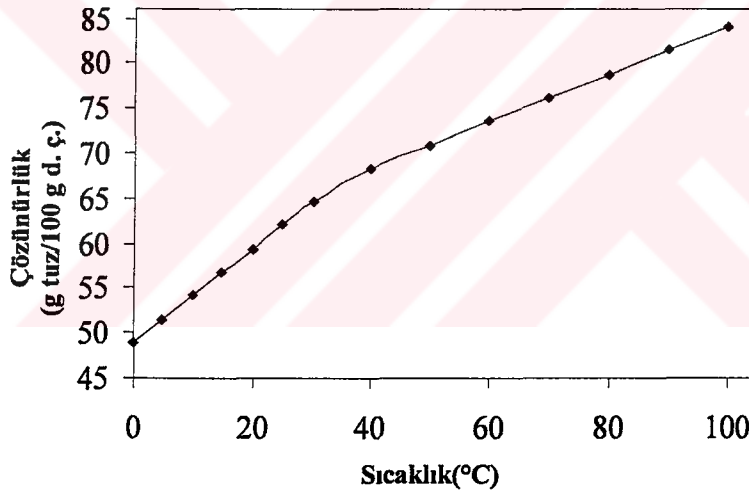
Günümüzde, kristalizasyona etki eden elektriksel olayların araştırılmasında iki teknik kullanılmaktadır. Birincisinde, yüzey elektriksel yükünü değiştiren katkı maddeleri kullanılarak, kristal büyümesindeki değişiklikler incelenmektedir. Bu teknik Sayan ve Titiz[3,4] tarafından MSMPR tipi kristalizörde ve akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, katkı maddesi olarak farklı sayıda katyonik ve anyonik grup içeren polielektrolitler kullanmışlardır ve kristal yüzeylerinde, büyüme, aglomerasyon ve habit modifikasyonu gibi olayların, kristalizasyon ortamına katılan polielektrolitlerin yüküne ve cinsine bağlı olarak değiştiğini görmüşlerdir. İkinci teknikte, kristalizasyon ortamına herhangi bir katkı maddesi katılmaksızın, kristallerin, sahip oldukları yüzey elektriksel yüklerine bağlı olarak büyümelerindeki değişiklikler incelenmektedir. Yüzey yükü taşıyan kristaller elektrostatik ayırıcıda farklı potansiyellerde sınıflandırılmaktadırlar. Bu teknik çeşitli maddeler için Şahin tarafından denenmiştir[2]. Araştırmacı, elektrostatik ayırıcıda sınıflandırdığı maddeler ile yaptığı tek kristal büyüme hücresindeki ölçümleri sonucunda, kristallerin sahip oldukları yüzey elektriksel yükleri ile büyüme-çözünme hızları arasındaki ilişkiyi göstermiştir.

Şahin aynı çalışmasında, akışkan yataklı kristal büyüme hücresine doğru akım gerilimi uygulayarak, elektrik alan oluşturmuş ve elektrik alan ile kristal büyüme-çözünme hızları arasındaki ilişkiyi göstermiştir.

4. KULLANILAN MADDELERİN ÖZELLİKLERİ VE KRİSTALİZASYONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

4.1 Sitrik Asit Monohidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Sitrik asit, $C_3H_4OH(COOH)_3$, normal şartlar altında kristal halde üretilen kuvvetli organik asitlerden biridir ($pK_1=3.08$, $pK_2=4.75$, $pK_3=6.40$). Sudaki çözünürlüğü yüksektir (100 °C’de 100 ml suda 530 g susuz sitrik asit). Sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Diğer fiziksel özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Sitrik asitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi[31].

Sitrik asit, susuz veya monohidrat halinde kristallendirilebilir. Susuz yapısı, 36.6°C’nin üstündeki sıcaklıklardaki, monohidrat yapısı ise daha düşük sıcaklıklardaki çözeltiden kristalize edilir. Susuz sitrik asit çözünürlük değeri yüksek ve çözünürlüğün sıcaklıkla değişimi düşük olduğu için genellikle derişik sulu çözeltisinden suyun uzaklaştırılması ile kristallendirilir (izotermal yöntem). Buna karşılık, sitrik asit monohidrat üretiminde sıcak derişik çözeltilerin soğutulması (politermal yöntem) daha yaygın olarak kullanılır. Bu soğutma genelde adyabatik

olarak yapılarak hem çözücü uzaklaştırma hem de soğuma etkisinden yararlanılmaktadır.

Normal nemli havada kararlı olan sitrik asit monohidrat, kuru havada veya vakum altında su kaybeder. Yavaş ısıtıldığında, 70-75 °C civarında su kaybıyla birlikte yumuşar ve 135°C'den 152°C'ye kadar olan aralıkta tamamen erir. Hızlı ısıtmada, susuz yapıya dönüşme 100°C'de olur, 153°C'de erir ve son olarak 275°C civarında bozunmaya başlar[31].

Tablo 4.1 Sitrik asitin fiziksel özellikleri[31,32].

Özellikler	Kristal Cinsi	
	Susuz	Monohidrat
Kristal şebekesi	Monoklinik	Ortorombik
Renk	Renksiz, yarı şeffaf	
Yoğunluk(g/cm ³)	1,665	1,542
Ergime noktası(°C)	153	Belirgin ergime noktası yok
Transizyon sıcaklığı(°C)	36,6 ±0,15	
Molekül ağırlığı(g/mol)	192,13	210,14
Hidratasyon ısısı (kcal/g-mol)	2,6	-
Çözünme ısısı(kcal/mol)	-	-5.4

Sitrik asit suda kolay, alkolde kısmen, eterde ise çok az çözünür. Susuz sitrik asit kloroformda, benzende, karbonsülfürde, karbontetraklorürde ve toluende çözünmez[32]. Sitrik asitin monohidratın metastabil bölgesi oldukça geniştir. Örneğin, 30°C'de doymuş sitrik asit çözeltisi 20 °C/h'lik bir hızla soğutulması durumunda, metastabil bölge genişliği (ΔT_{max}) 6.21°C değerindedir[9]. Ayrıca, aşırı doymuş çözeltileri de kararlıdır.

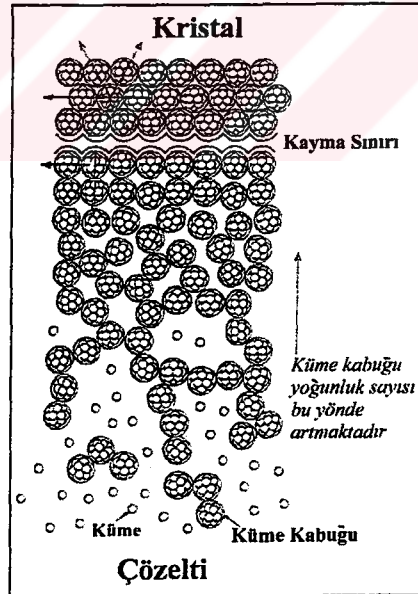
4.2 Sitrik Asit Monohidrat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar

Drunen ve çalışma arkadaşları[33], Foton Korelasyon Spektroskopisi (PCS) ile yaptıkları sitrik asit monohidratın difüzyon katsayısı ölçümlerinde, difüzyon katsayısının, aşırı doymuşluğun artmasıyla azaldığını ve bu olayın moleküller arasındaki güçlü çekim kuvvetlerinden kaynaklandığını göstermişlerdir. Bu çalışmada, kritik nüklei boyutunun oluşumuna neden olan kümelerin, doymuş

olmayan çözeltide dahi var olduğu ve doygunluk noktasında yaklaşık dört molekülün bir araya gelerek küme oluşturduğu gösterilmiştir. Bu kümelerin boyutları kritik nüklei boyutundan çok küçük olduğu için, söz konusu madde için, homojen nükleasyon değil heterojen nükleasyon geçerli olmaktadır. Benzer gözlemler, Ohgaki ve arkadaşları[34,35] tarafından, aşırı doygun çözeltideki yoğunluk gradyenti ölçümleri ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleriyle belirtmişlerdir. Bu ölçümler, gerçek kristalizasyonda, kristal şebekesine entegrasyonun moleküllerin sırasıyla yerleşmesi şeklinde olmadığını göstermiştir.

Ueda ve çalışma arkadaşları[36], kristalizasyon sürecinde sitrik asit monohidrat çözeltisindeki mikro morfolojik değişiklikleri SEM yardımıyla incelemişlerdir.

Çalışmada, aşırı doygun çözeltilerde ~60 nm boyutundaki küme kabuklarından (clustercysts) oluşan şebeke yapısı ve büyük topluluklar gözlenmiştir. Aşırı doygunluk oranı yükseldikçe küme kabuklarının yoğunluğunun artması sonucu şebeke yapısı kalınlaşmıştır. Araştırmacılara göre, sitrik asit monohidrat kristalizasyonu, moleküler olarak değil, Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, ~60 nm boyutundaki kümelerin birleşmesiyle gerçekleşmektedir.

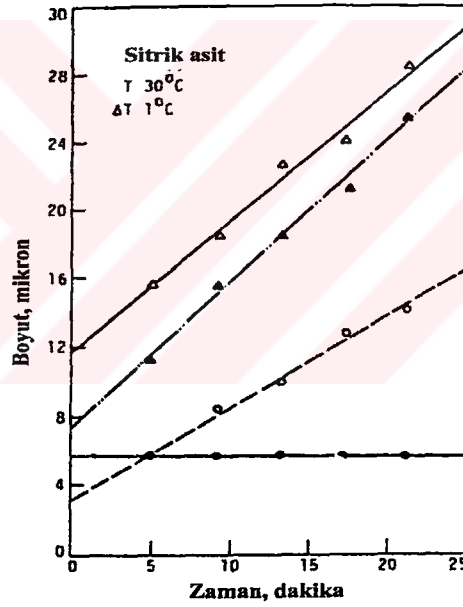


Şekil 4.2 Sitrik asit monohidratın kristalizasyon mekanizması[36].

Lauguerie ve Angelio, 25°C’de akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde yürüttükleri sitrik asit monohidratın kristal büyüme hız ölçümlerinde, kristal büyümesinin difüzyonel kütle transferiyle gerçekleştiğini göstermişlerdir[37]. Buna

karşılık, Nyvlt ve Vaclavu, 32°C'de karıştırmalı tanklarda gerçekleştirdikleri deneylerde, kristal büyümesinde, moleküllerin kristal yapısına entegre olmasındaki direncin (reaksiyon kademesinin) difüzyon yanında ihmal edilemeyeceğini göstermişlerdir[38]. Akışkan yatak sisteminden elde edilen kristal büyüme ve çözünme hız ölçümlerinin birbirine tam uymadığı ve her iki olayda da önemli saçılmaların varlığı Lauguerie ve Angelio'nun deney sonuçlarından görülmektedir[39].

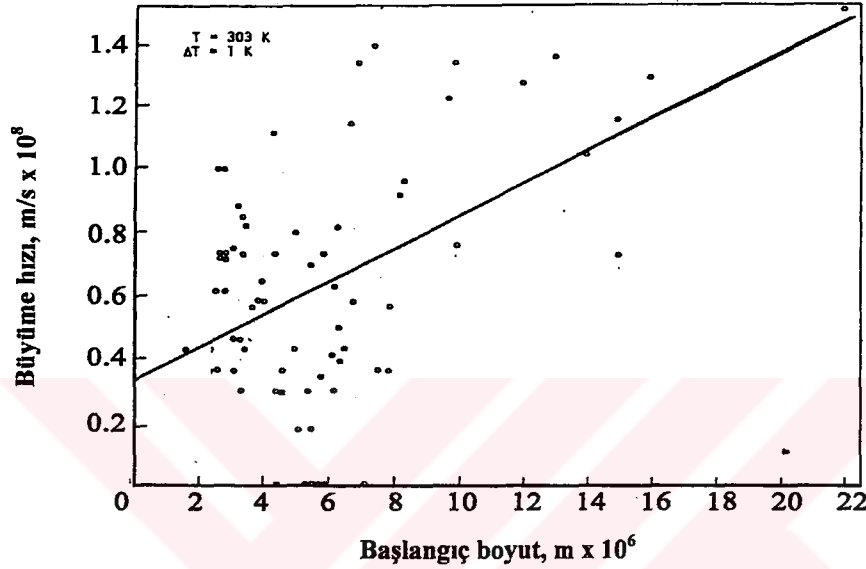
Berglund ve Larson[40], sitrik asit monohidratın kontakt nükleilerinin büyümesini incelemişler ve her bir kristalin büyüme hızının birbirinden farklı ancak lineer olarak boyuttan etkilenmeden arttığını göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4.3'te görülmektedir. Bu sonuçlar, sitrik asit monohidratın büyüme davranışının sabit büyüme modeline (CCG modeli) uyduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 30 °C'de 1°C aşırı soğutma ile sitrik asit monohidrat kontakt nüklei boyutunun zaman ile değişimi[40].

Boyuttan bağımsız büyüme ve büyümedeki saçılma olayları, büyüme mekanizmasından kaynaklanmaktadır. Verilerden görüldüğü üzere büyüme hızı, az da olsa başlangıç boyutuna bağlı olup son boyutundan tamamıyla bağımsızdır. Başlangıç şartları, dislokasyon yapısını, dolayısıyla büyüme hızındaki farklılıkları belirlemektedir. Bu tür büyüme davranışı oldukça geneldir.

Berglund ve Larson[41], diğer bir çalışmada, MSMPR tipi sürekli kristalizörde, sitrik asit monohidrat kristallerinin büyümesindeki saçılma olayını modellemeye çalışmışlardır. Modelleme için kullanılan kinetik veriler, sitrik asit monohidratın kontakt nükleasyon deneylerinden elde edilmiştir. Bu deneylerde, maddenin büyüme hızlarındaki dağılımın yanısıra, başlangıç boyutundaki dağılımı da tespit edilmiştir. Maddenin başlangıç boyutu dağılımına karşılık büyüme hızı Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4 1K aşırı soğutmada sitrik asit monohidratın büyüme hızının, başlangıç boyutu ile değişimi[41].

Modelleme sonucunda, sürekli kristalizörde genelde küçük boyuttaki kristallerin miktarının daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun boyuta bağlı büyümeden değil, büyümedeki saçılmadan kaynaklandığı vurgulanmıştır.

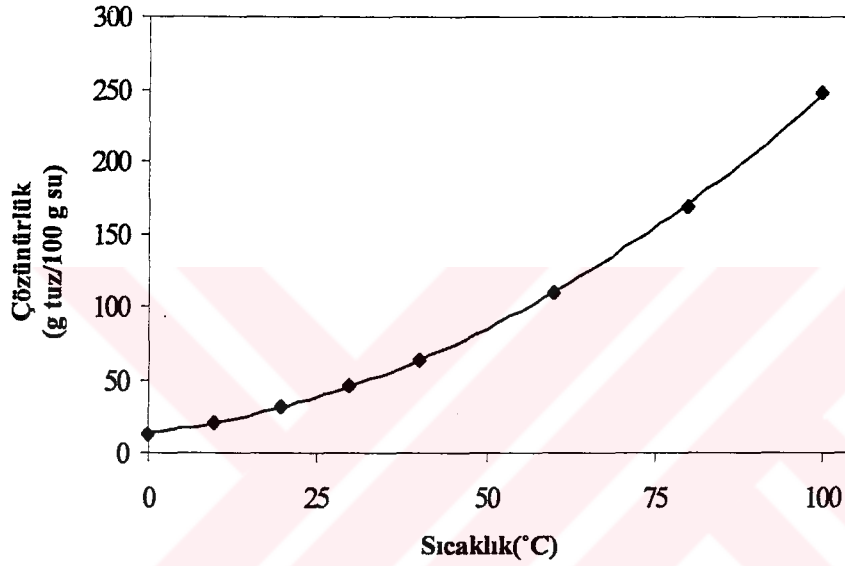
Ramanarayanan ve arkadaşları[42], kesikli bir kristalizörde yaptıkları sitrik asit monohidrat ile ilgili deneylerde, öncekilere benzer olarak, kristal büyümesinin sabit kristal büyüme modeline uyduğunu göstermişlerdir.

Yukarıda sözü edilen tüm çalışmaların sonuçları, bu çalışmada ortaya konan düşüncelere uymaktadır. Önceki çalışmalardan farklı olarak, kristal yüzeylerinde oluşan dislokasyon noktalarına spesifik iyon adsorpsiyonu ile yüzey potansiyeli kazandırıldığı ve oluşan elektriksel çift tabakanın kristal büyümesini etkilediği öne sürülmektedir. Farklı yüzey potansiyeline sahip olan kristaller elektrostatik ayırıcı vasıtasıyla sınıflandırılabilir. Diğer bir deyimle, elektrostatik ayırıcıdaki ayrılma, kristallerin dislokasyon yoğunluklarına göre gerçekleşmektedir.

4.3 Potasyum Nitratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Potasyum nitrat KNO_3 , 128°C 'ye kadar susuz yapıda kristallenen bir maddedir. Bu maddenin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi, hızla artan yapıda olup çözünürlük-sıcaklık değişimi Şekil 4.5'te gösterilmektedir.

Potasyum nitratın fiziksel özellikleri Tablo 4.2'de verilmektedir. Potasyum nitratın düşük sıcaklıktaki modifikasyonu ortorombik, yüksek sıcaklıktaki modifikasyonu ise rombohedral yapıda kristallenmektedir[43].



Şekil 4.5 Potasyum nitratın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi[10].

Potasyum nitrat çok geniş olmayan bir metastabil bölgeye sahiptir. Örneğin, 30.2°C 'de doymuş çözeltinin 2°C/h soğutma hızındaki metastabil bölge genişliği, 2.66°C 'dir.

5 ve 20°C/h soğutma hızlarındaki metastabil bölge genişlikleri ise sırasıyla 2.84 ve 3.15°C 'dir[9]. Potasyum nitratın aşırı doymuş çözeltileri kararlıdır.

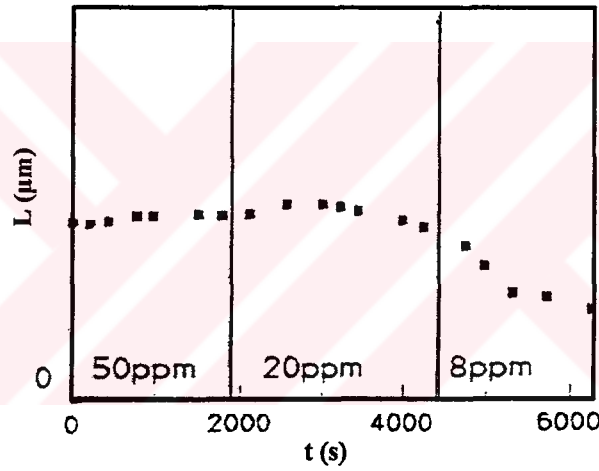
Tablo 4.2 Potasyum nitratın fiziksel özellikleri[43].

Kristal şebekesi	Ortorombik
Renk	Beyaz
Yoğunluk(g/cm^3)	2.11
Ergime noktası($^\circ\text{C}$)	333
Transizyon sıcaklığı($^\circ\text{C}$)	-
Molekül ağırlığı(g/mol)	101.11
Çözünme ısısı (kcal/mol)	-8.6

4.4 Potasyum Nitrat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar

Potasyum nitrat 8 farklı kristalografik yüzeye sahip olması ve bu yüzeylerin değişik büyüme hızları ve yüzey morfolojileri göstermesi nedeniyle araştırılması çok ilgi çeken bir madde. Bu maddeyle ilgili çok çeşitli kristalizasyon çalışmaları yapılmıştır.

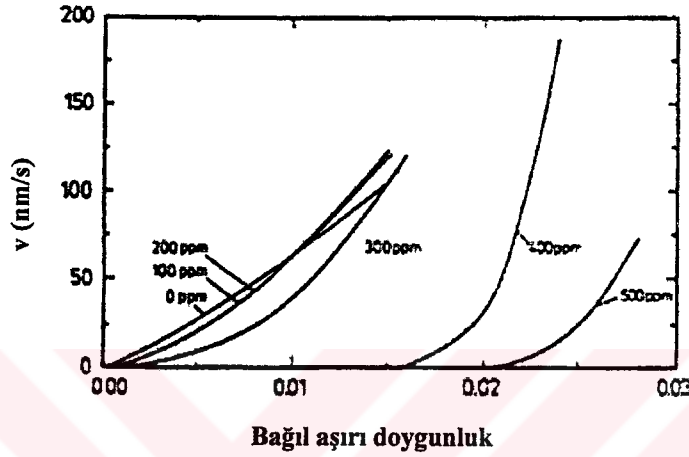
Kipp ve Lacmann[44], safsızlıkların potasyum nitratın büyüme davranışı ve yüzey morfolojisi üzerine etkisini, Taramalı Kuvvet Mikroskobu(SFM) yardımıyla araştırmışlardır. 50 ve 20 ppm DOW FAX 3B2 katkı maddesi ilavesiyle, {110} yüzeyinin büyüme hızında ve yüzey morfolojisinde herhangi bir değişime rastlanmamıştır. Buna karşılık, 8 ppm DOW FAX 3B2 ilavesiyle {110} yüzeyinin büyüme hızı önemli ölçüde düşmüş (Şekil 4.6) ve yüzeyde piramidal çıkıntıların oluşumu görülmüştür.



Şekil 4.6 Değişik miktarda DOW FAX 3B2 katkı maddesi varlığında KNO_3 kristal boyutunun zamanla değişimi[44].

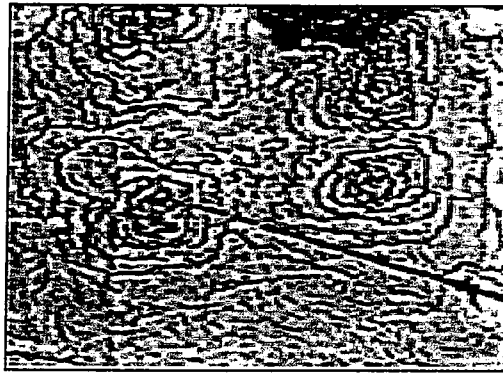
Diğer deneylerde, katkı maddesi miktarı 8 ppm olarak sabit tutulmuş ve ana çözeltinin aşırı doygunluğu değiştirilmiştir. Bu durumda, kristal yüzeyinde platolar şeklinde çıkıntılı büyümeler tespit edilmiştir. Deneysel bulgulara göre KNO_3 büyümesinde araştırmacılar tarafından beklenen spiral şeklinde büyüme görülmemiştir. Buna karşılık, potasyum nitrat yüzeylerinde pürüzlenme hakimdir. Araştırmacılar, kristal büyümesindeki saçılımın, başlangıç kristal yapısından kaynaklanabileceğini öne sürmüşlerdir.

Aynı araştırmacıların buna benzer başka bir çalışmasında, potasyum nitratin büyüme hızlarına çeşitli safsızlıkların etkisi termostatize edilmiş cam kristalizörde araştırılmıştır[45]. Kullanılan bütün katkı maddeleri kristalin büyüme hızlarına ve kristal yüzey morfolojisine önemli ölçüde etki yapmıştır. Şekil 4.7’de, amaranth katkı maddesinin {010} yüzeyine etkisi gösterilmiştir. Şekilden görüleceği gibi, 200 ppm’e kadar büyüme hızlarında çok farklı bir değişim olmazken, 400 ve 500 ppm konsantrasyonlarında büyüme hızlarında önemli değişim gözlenmiştir.



Şekil 4.7 Amaranth katkı maddesi varlığında KNO_3 kristalinin {010} yüzeyinin büyüme hızlarının bağıl aşırı doymunlukla değişimi[45].

Yüzey morfolojisinde de büyük değişiklikler görülmüştür. Işık mikroskobu yardımıyla, 500 ppm amaranth katkısında Şekil 4.8’de görüldüğü gibi kristal yüzeylerinde piramidal çıkıntılar tespit edilmiştir.



Şekil 4.8 500 ppm amaranth varlığında büyüyen {110} yüzeyinin mikroskobik görüntüsü[45].

Kristal büyüme davranışlarında bazı garipliklere rastlanmıştır. 500 ppm amaranth katkısı varlığında {110} ve {001} yüzeylerinde herhangi bir değişiklik görülmemiştir,

{111} yüzeyi bloke olmadığından dolayı daha hızlı büyüme sonucunda tamamen kaybolmaktadır. Araştırmacılar, katkı maddeleri varlığında kristal büyümesindeki ve yüzey morfolojisindeki değişiklikleri, potasyum nitratın farklı yüzeylerinde yer alan adsorpsiyon enerjilerindeki farklılıklar ile yorumlamışlardır.

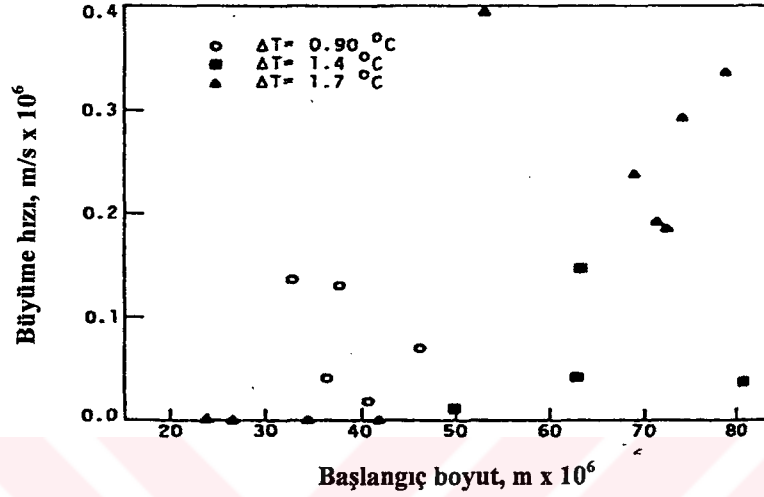
Vort'un teorik çalışmasında, sulu çözeltiden potasyum nitratın büyümesinde su molekülleri ile kristal yüzeyi arasındaki etkileşim araştırılmıştır[46]. Araştırmaya göre, KNO_3 büyümesi yüzey reaksiyonu kontrollüdür. Bu da su moleküllerinin yüzey tarafından şiddetle adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Kristalin büyüme hızı, yapısal birimlerinin kinklere (yüzey basamağındaki boş yerler) yönelik entegrasyonu ile belirlenmektedir. Yapısal birimlerinin kinklere yerleşebilmeleri için su moleküllerin uzaklaştırılması gereklidir. Böyle bir süreç kristal büyüme hızına etki etmektedir. Araştırmacı, su molekülleri ile yüzey arasındaki etkileşim enerjisinin kinklerden su molekülleri uzaklaştırılması için gereken aktivasyon enerjisiyle bağlantılı olduğunu ifade etmiştir.

McMahon ve çalışma arkadaşları[47], aşırı doymunluk ile nükleasyon hızı arasındaki ilişkiyi Lazer Raman Spektroskopi (LRS) yöntemiyle incelemişlerdir. Araştırmacılar, nükleasyon hızının aşırı doymunluğa bağlı olarak değiştiğini göstermişlerdir. Diğer yandan, araştırmacılar, Cr^{3+} iyonun potasyum nitrat büyümesine ve nükleasyonuna etkisini incelemişlerdir. Araştırma sonuçlarına göre, Cr^{3+} iyonu, yapısal maddenin denge konsantrasyonunu bozarak büyüme ve nükleasyon hızını kısmen etkilemektedir. Yapısal madde konsantrasyonunun düşmesi sonucu, kristal yüzeyine yönelik komplekslerin kütle aktarımı düşmekte ve bunun neticesinde kristal büyüme hızı da azalmaktadır.

Kämmer ve çalışma arkadaşları[48], potasyum nitratın büyüme kinetiğini incelemişler ve {110} ve {010} yüzeylerin büyüme hızlarının aşırı doymunluğa bağlı olarak lineer değişmediğini göstermişlerdir. Araştırmacılar lineer olmayan büyümeyi, potasyum nitrat kristallerinin vidalı dislokasyon mekanizmasına dayanan büyümesi ile yorumlamışlardır.

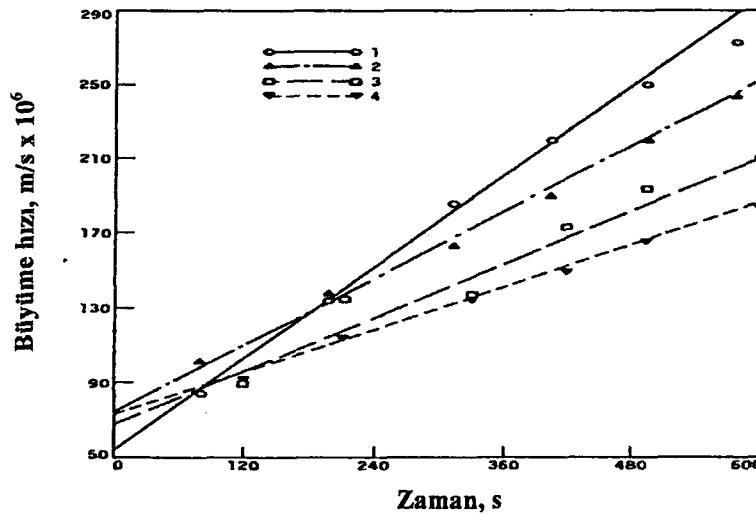
Berglund ve çalışma arkadaşları[49], tek kristal büyüme hücresinde gerçekleştirdikleri deneylerde potasyum nitratın kontakt nükleilerinin büyüme davranışlarını incelemişlerdir. Deney sonuçları, potasyum nitrat-su sistemindeki

kontakt nükleilerin boyuttan bağımsız büyüdüğünü göstermiştir. Elde edilen verilere göre, aynı aşırı soğutma altında, potasyum nitrat nükleileri farklı hızlarda büyümektedirler. Bu da potasyum nitrat nükleilerinin büyümesinde saçılım olayının varlığını göstermektedir. Şekil 4.9'da potasyum nitratın kontakt nükleilerin büyüme hızlarında görülen saçılım verilmektedir.



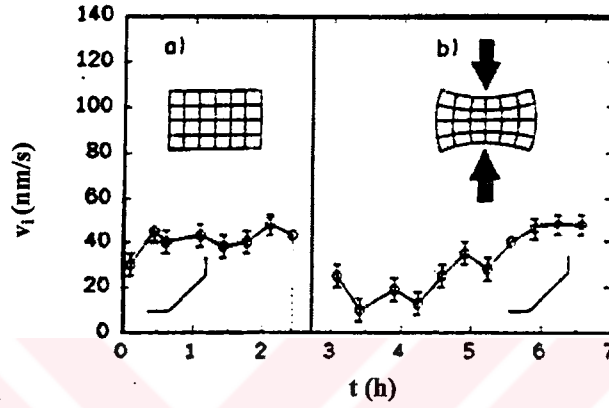
Şekil 4.9 Potasyum nitratın kontakt nüklei için büyüme hızının başlangıç boyutuyla değişimi[49].

Diğer yandan, araştırmacılar her bir nükleinin belli bir sabit hızla büyüdüğünü göstermişlerdir. Şekil 4.10'daki doğrusallık, her bir nükleinin belli bir sabit büyüme hızına sahip olduğunu göstermektedir. Böyle bir büyüme davranışı CCG modeline uymaktadır.



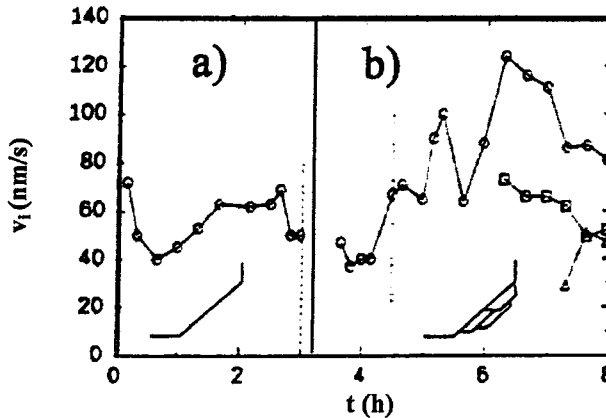
Şekil 4.10 1.7°C aşırı soğutmada potasyum nitratın kontakt nükleilerinin boyutunun zamanla değişimi[49].

Herden ve çalışma arkadaşları[50], KNO_3 kristallerinin tek kristal büyüme hücresindeki ölçümlerde gözlenen büyümedeki saçılımın kristal kalitesinden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir. Bunun için deneylerde farklı kalitede potasyum nitrat kristalleri kullanılmıştır. Bunlar hasarsız(düzgün yüzeyli), hasarlı(düzgün olmayan ve kırık yüzeyli) ve mekanik olarak deformasyona uğramış kristallerdir. Hasarsız kristaller hep aynı hızda büyürken, hasarlı kristaller daha yavaş büyümüştür. Mekanik olarak deformasyona uğramış kristaller ise, en yavaş büyümeyi sergilemişlerdir (Şekil 4.11).



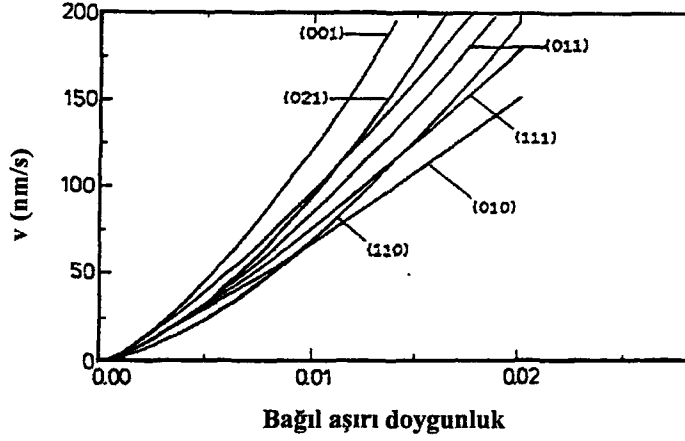
Şekil 4.11 KNO_3 kristaline (a) mekanik gerilim uygulanmadan önce ve (b) uygulandıktan sonra $\{111\}$ yüzeyinin zamanla büyümesi[50].

Araştırmacılara göre büyümedeki saçılma, mekanik gerilimden kaynaklanmaktadır. Gerilime maruz kalan kristaller daha yavaş büyümektedir. Çünkü kristallerin kafes gerilimi kimyasal potansiyelini artırmakta ve bunun sonucunda büyüme hızı düşmektedir. Diğer yandan, aşırı kafes gerilimi, kristal tarafından oluşturulan yeni yüzeyler üzerinden giderilmekte ve oluşan bu yüzeyler daha hızlı büyümektedirler (Şekil 4.12).



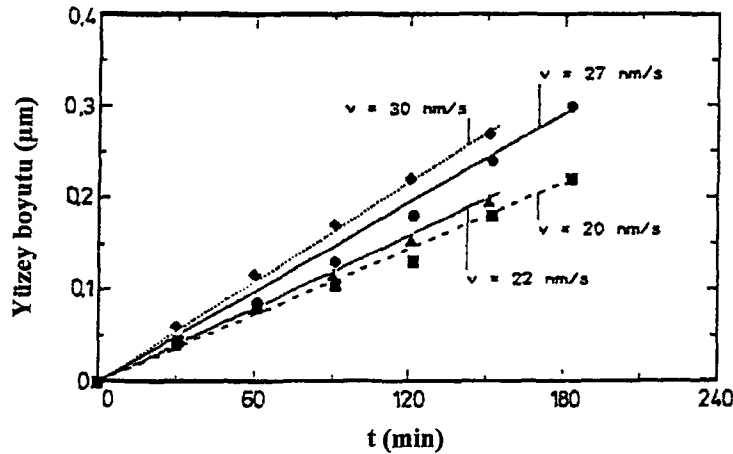
Şekil 4.12 KNO_3 kristalinin (a) gerilimsiz yüzeyinin ve (b) aşırı kafes geriliminin giderilmesi sonucunda oluşan yeni yüzeyinin zamanla büyüme hızları[50].

Rolfs ve çalışma arkadaşları[51], potasyum nitratın büyüme kinetiğini termostatize edilmiş cam kristalizörde incelemişlerdir. Deneysel sonuçlara göre, kristalin farklı yüzeyleri kendilerine has değişik hızlarla büyümektedirler(Şekil 4.13).



Şekil 4.13 Potasyum nitratın çeşitli yüzeylerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi[51].

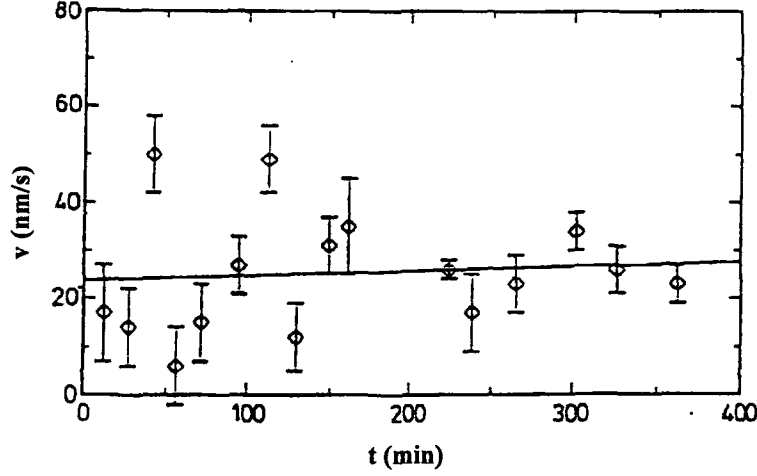
Araştırmacılar farklı yüzeylerin farklı hızlarla büyümesini, kristalin yüzey morfolojisiyle bağlantılı oluşuyla yorumlamışlardır. Şekil 4.14, deneylerdeki değişik kristallerin {111} yüzeylerinin aynı şartlar altındaki büyüme davranışını göstermektedir. Şekilden görüleceği gibi yüzeyler birbirinden farklı ancak sabit hızlarla büyümektedirler.



Şekil 4.14 Bazı KNO₃ kristallerine ait {111} yüzeylerinin büyüme davranışları[51].

Böyle bir büyüme davranışı CCG modeli ile uyum halindedir. Buna karşılık, diğer deneylerde, Şekil 4.15'te gösterildiği gibi kristallerin büyüme hızlarının değişimi

gelişigüzelemdir. Bu tip davranış ise RF modeline uymaktadır. Büyümedeki saçılımın tanımlanabilmesi için RF modeli önerilmiştir. Ancak CCG modeli de gözardı edilmemiştir.



Şekil 4.15 KNO₃ kristaline ait {111} yüzeyinin büyüme davranışı[51].

KNO₃ ile yapılan tüm çalışmalardan çıkan önemli sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

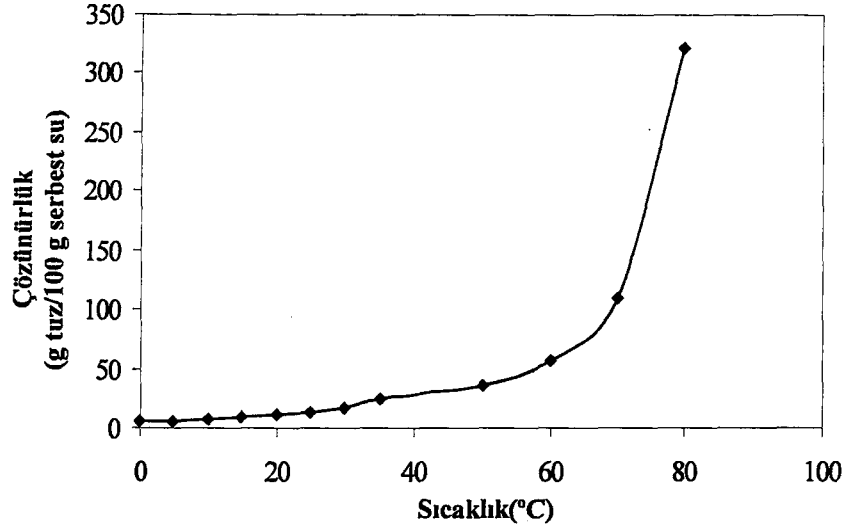
- Potasyum nitrat kristallerinin büyümesinde saçılım mevcuttur;
- Büyüme hızındaki saçılım yüzey kalitesinin bir fonksiyonudur;
- Saçılımın temel nedeni, kristal yüzeyindeki dislokasyon noktalarının farklılığı veya kristal kafesinde oluşan gerilimlerdir;
- Kristal büyümesi yüzey reaksiyonu ağırlıklıdır.

Bütün bu sonuçlar, kristal büyümesinde yüzey potansiyelinin etkin olduğu varsayımı ile de açıklanabilir.

4.5 Potasyum Alüminyum Sülfat Dodekahidratın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 92.5°C'ye kadar olan tüm sıcaklıklarda stabil katı fazdır. Bu maddenin çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi oldukça fazla olup, çözünürlük değişimi Şekil 4.16'de verilmiştir. Kısaca potasyum şapı olarak isimlendirilen bu madde 92.5 °C'de kendi kristal suyunda tamamen çözünür. 200 °C civarında tüm suyunu kaybederek, susuz yapıya dönüşür. Daha

yüksek sıcaklıklarda ise, bozunarak kükürt trioksit çıkışıyla çözünmeyen duruma gelir. Bu maddeye ait fiziksel özellikler tablo 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.16 Potasyum şapının sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi[52].

Potasyum şapı oldukça geniş metastabil bölgeye sahiptir. Örnek olarak, 25°C’de doymun çözeltinin 5 °C/h soğutma hızındaki maksimum aşırı soğuma değeri 4 °C’dir[10]. Madde gliserinde çözünür, etanolde ise çözünmez[31].

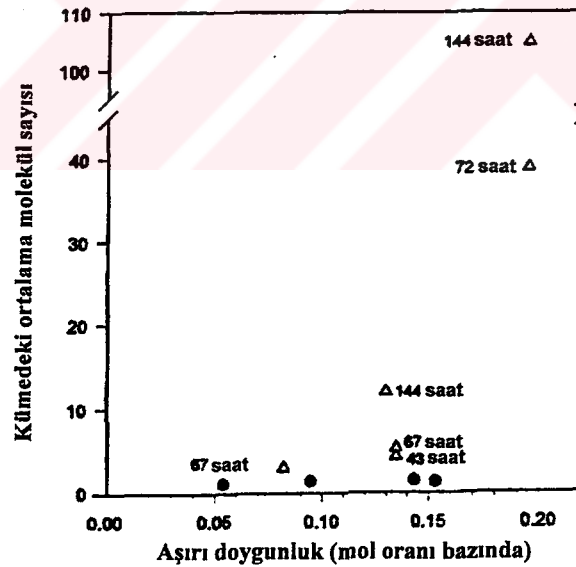
Tablo 4.3 Potasyum şapının fiziksel özellikleri[31,32].

Kristal şebekesi	Oktahedral
Renk	Renksiz, şeffaf
Yoğunluk(g/cm ³)	1.7571
Ergime noktası(°C)	105
Transizyon sıcaklığı(°C)	-
Molekül ağırlığı (g/mol)	474.36
Çözünme ısısı (kcal/mol)	-10.1

4.6 Potasyum Alüminyum Sülfat Dodekahidrat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar

Kim ve çalışma arkadaşları[53], $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ’ın sulu çözeltisindeki difüzyonunu ve küme oluşumunu, dikey kolonda gerçekleştirilen difüzyon sabitleri ve konsantrasyon gradyenti ölçümleri ile incelemişlerdir. Araştırmacıların belirttiği gibi, potasyum alüminyum sülfat dodekahidratın eşdeğer konsantrasyonu basit

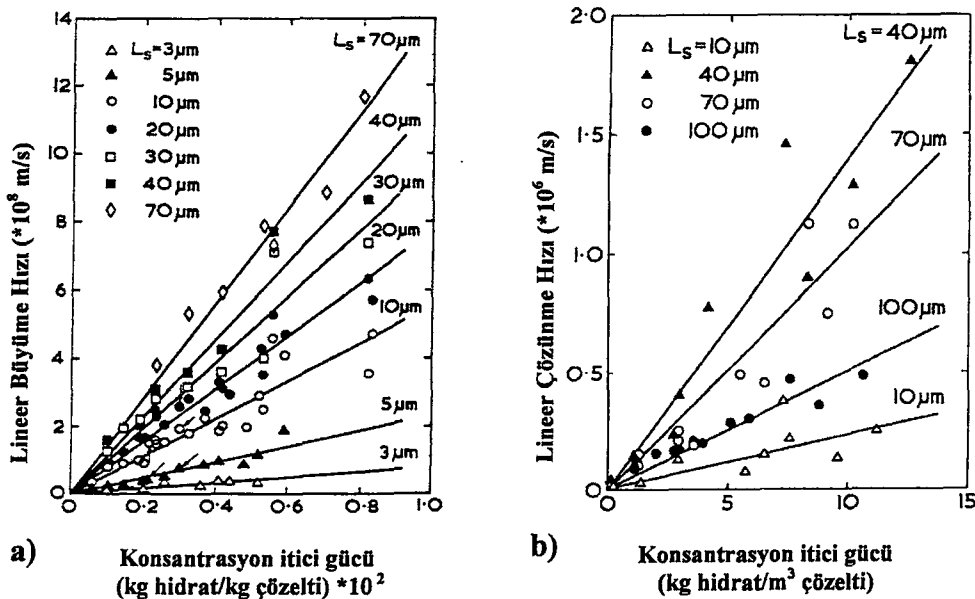
elektrolit çözeltilerine göre daha düşük iletkenliğe sahiptir. Bunun anlamı, iyonik dissosiyasyonunun daha düşük olduğudur. İletkenliği düşük olan çözeltilerde iyonik grupların kümeleşmesi daha kolaydır. Doymamış ve aşırı doymun çözeltilerdeki difüzyon katsayısının ölçümüne dayanılarak, bu tip kümeleşmelerin varlığı araştırılmıştır. Deneysel bulgulara göre difüzyon katsayısı, doymunluk noktasına kadar konsantrasyon artışı ile lineer olarak azalmakta, ancak doymunluk noktasından sonra (aşırı doymun bölgede) bu azalış daha hızlı olmaktadır. Bu hızlı azalış, metastabil bölgedeki nükle altı parçacıkların oluşumuna dayandırılmaktadır. Oluşan kümeler, hem aşırı doymunluğun ve hem de zamanın bir fonksiyonudur. Şekil 4.17, değişik aşırı doymunluk oranlarında ve sürelerinde hesaplanan kümedeki molekül sayısını göstermektedir. Stabil nükle oluşumu için oldukça fazla sayıdaki molekülün kümeleşmesi zorunludur. Şekil 4.17'ye göre kümeleşme aşırı doymunlukla önce yavaş, daha sonra ise çok hızlı olarak artmaktadır. Stabil nükle oluşumu için belli bir aşırı doymunluğun gerektiği Şekil 4.17'den de görülmektedir. Nükleasyon teorileri, kritik nükle boyutundan küçük parçacık oluşumunun reversibl bir olay olduğunu kabul etmektedir. Bu oluşumda zamanın etkisi gözönüne alınmaz.



Şekil 4.17 Difüzyon sabitleri (●) ve konsantrasyon gradyanlar (Δ) ile belirlenen küme boyutları[53].

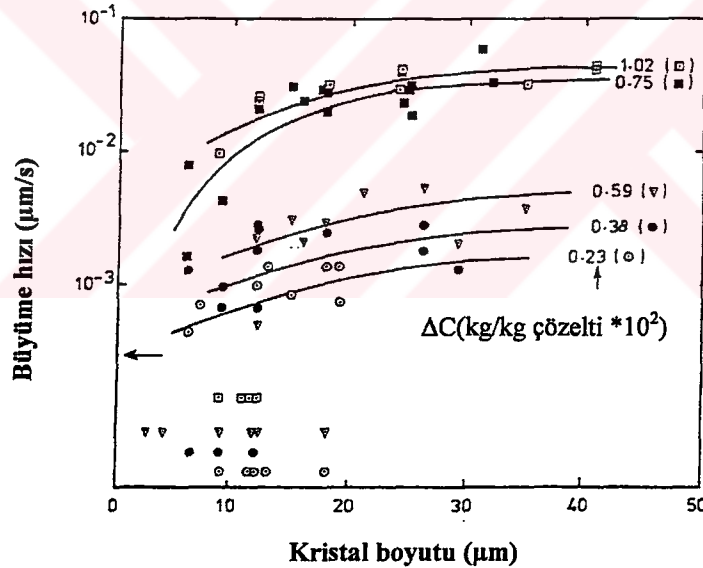
Deneysel bulguların küme oluşumunun zamanla arttığını göstermesi, zayıf da olsa ilave bir kuvvetin moleküllerin biraraya gelmesini sağladığına işaret etmektedir.

Garside ve Jančić[54], termostatize edilmiş kesikli kristalizörde Coulter counter partikül boyutu ölçüm tekniğini kullanarak, potasyum alüminyum sülfat dodekahidratın büyüme ve çözünme hızlarını incelemişlerdir. 3-70 μm arasındaki potasyum şapı kristallerinin yüzey entegrasyon kinetiğinin, aşırı doygunluğa göre lineer olduğu saptanmıştır. Büyük boyutlu kristallerin büyüme hızı küçük boyutlulara göre daha yüksek çıkmıştır. 100 μm altındaki boyutlarda büyüme hızının kristal boyutuna oldukça bağlı olduğu, buna karşılık 500 μm boyutundan daha büyük kristallerde ise partikül boyutundan bağımsız olduğu görülmüştür. Bu da yüzey entegrasyonunun partikül boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir. Araştırmacılar böyle bir davranışı, muhtemel dislokasyon yoğunluğundaki değişim ile yorumlamışlardır. Şekil 4.18'de 30°C'deki potasyum şapı kristallerinin büyüme ve çözünme hızları gösterilmektedir. Şekilden görülebileceği gibi deneysel noktalarda oldukça fazla saçılım vardır. Benzer saçılım, farklı partikül boyutlarında da mevcuttur. Ölçümlerin ilginç sonucu, çözünme hızlarının partikül boyutu ile değişiminin karmaşık yapılı olmasıdır. 10 μm boyutlu partiküller en düşük çözünme hızını vermiş, buna karşılık 40 μm 'luk partiküller en yüksek çözünme hızı vermiştir. Buna karşılık büyüme hızları partikül boyutu arttıkça sistematik olarak artmıştır. Bu sonuçlar, 100 μm altı partiküllerin büyümesinin ve çözünmesinin, McCabe'nin ΔL kanunu olarak bilinen partikül boyutundan bağımsız büyüme ve çözünme yaklaşımına aykırı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.18 Potasyum şapı kristallerinin a) büyüme hızı ve b) çözünme hızı ölçümleri[54].

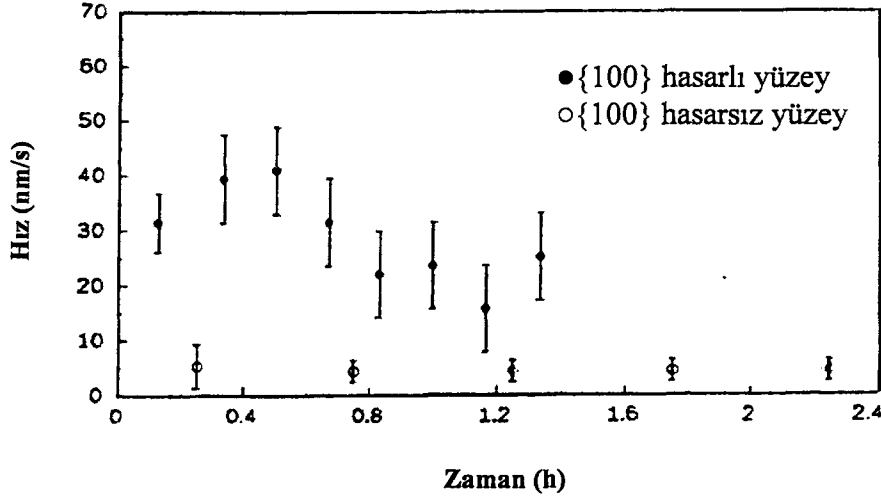
Garside tarafından gerçekleştirilen tek kristal hücresinde 3-20 μm boyutlu nükleilerin büyüme hızı ölçümleri, oldukça yüksek büyüme saçılımının varlığını göstermiştir[55]. Büyük kristallerin küçüklere göre daha büyük büyüme hızına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.19'da bu çalışmadan elde edilen sonuçlar gösterilmektedir. Doğrudan temasla elde edilen sekonder nükleilerin mikroskopik seviyede pürüzlü yüzeylere sahip olduğu, yüzeylerin tepeler ve vadiler şeklinde şematize edilebileceği, tepeler civarında eğrilik yarı çapındaki değişim nedeniyle çözünürlükte önemli bir artış olabileceği ve saçılımın Gibbs-Thomson eşitliği ile açıklanabileceği belirtilmiştir. Aynı aşırı doymun çözeltilerde tepeler çözünürken, vadilerin büyüdüğü ve toplam sonuç olarak yüzeylerin düzgünleştiği varsayılarak saçılım açıklanmaya çalışılmıştır. Bu sonuçlar, bu çalışmada tarafımızdan açıklanan elektriksel çift tabakanın etkisine benzemektedir. Her iki görüş de kristal yüzeyindeki farklılıklar nedeniyle denge çözünürlüğünde değişime, diğer bir ifadeyle, kristal yüzeyindeki aşırı doymunluk dağılımlarına dayanmaktadır.



Şekil 4.19 Potasyum şapı kristallerinin bireysel büyüme hızları[55].

Benzer bir çalışma da, Lacmann ve Tanneberger[56] tarafından tek kristal hücresinde, hem çözelti akımlı ve hem de durgun ortamda yürütülmüştür. Kullanılan kristaller 1-3 μm boyut bölgesinde olup, hasarlı (düzgün olmayan ve kırık yüzeyli) ve hasarsız (düzgün yüzeyli) kristal yüzeylerinin büyüme hızları ölçülmüştür. Hasarsız kristaller tüm deney boyunca aynı hızlarda büyürken, hasarlı kristaller önce çok hızlı büyümüş ve sonra büyüme hızı sabit bir değere erişinceye kadar azalmıştır.

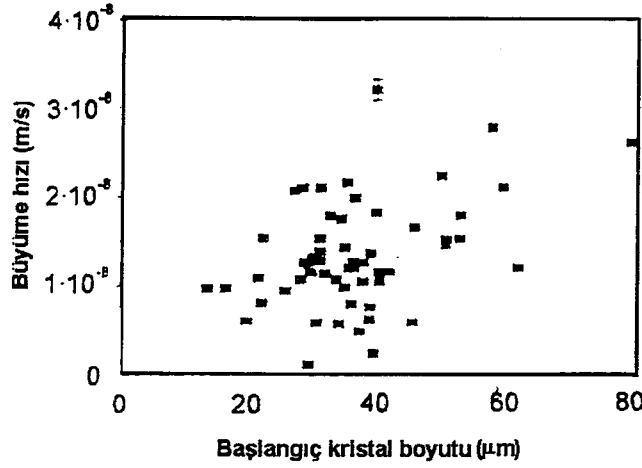
Şekil 4.20 hasarlı ve hasarsız kristallerin $\{100\}$ yüzeylerinin büyüme davranışlarını göstermektedir. Araştırmacılara göre saçılma başlangıç yüzey yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.20 Hasarlı ve hasarsız potasyum şapı kristallerinin $\{100\}$ yüzeylerinin büyüme davranışları[56].

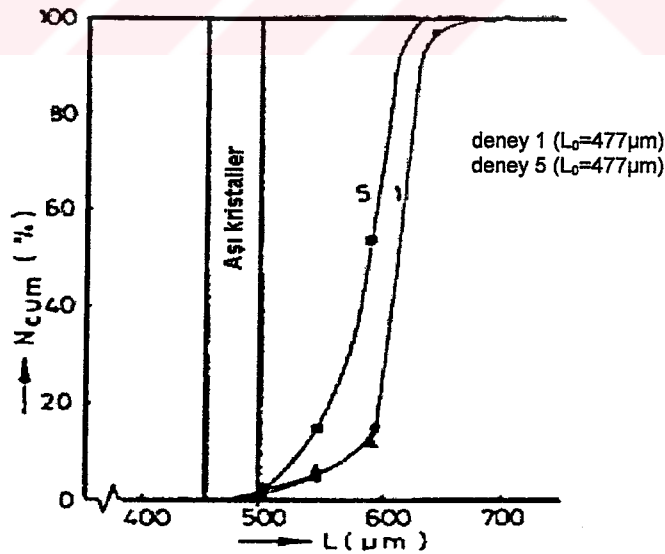
Benzer sonuçlar Human ve çalışma arkadaşları[57] tarafından elde edilmiştir. Potasyum şapı kristalinin değişik yüzeylerinin farklı hızlarda büyüdüğü görülmüştür. Bu da kristal büyümesinde saçılımın varlığını göstermektedir. Araştırmacılar saçılımın nedenini öncekilere benzer olarak yüzeyde görülen dislokasyonların değişimi ile yorumlamışlardır.

Potasyum şapının büyümede saçılma göstermesi bir çok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır. MSMPR tipi kristalizörde Zacher[58] tarafından elde edilen sonuçlara göre, görünür büyüme hızlarında saçılım vardır. Bu çalışmada küçük partiküller daha düşük hızla büyümüş olup, bu kristallerde büyük kristallere nazaran büyümede daha yüksek saçılım görülmüştür. Bu, boyuta bağlı bir saçılımı göstermektedir. Şekil 4.21'de potasyum şapı kristallerinin büyüme hızlarında görülen saçılım verilmektedir. Partiküllerin büyüme hızlarının deney süresince sabit olduğu ve CCG modeline uyduğu gösterilmiştir. Diğer yandan araştırmacı, saçılım olayını, potasyum şapı kristallerinin indüklenen kafes geriliminden kaynaklanabileceği şeklinde yorumlamıştır.



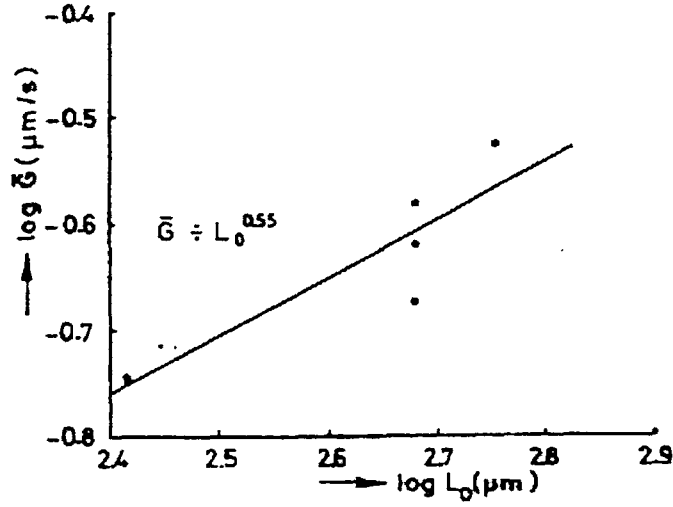
Şekil 4.21 $\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin büyüme hızlarının başlangıç boyutu ile değişimi[58].

Janse ve Jong[59], cam filtre kristalizöründe potasyum şapı kristallerinin büyümedeki saçılımını incelemişlerdir. Şekil 4.22’de de görüldüğü üzere, deney sonrası elekten geçirilmiş kristallerin boyut dağılımı, deney öncesi boyut dağılımından daha yüksek saçılım göstermektedir. Bu da büyümede saçılımın varlığının işaretidir. Saçılım, partikül boyutu yükseldikçe azalmaktadır. Bu çalışmada, ortalama büyüme hızının boyuta bağımlılığının belirlenmesi için, başlangıç kristal boyutuna karşı ortalama büyüme hızları ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.22 Potasyum şapı kristallerinin boyut dağılımı[59].

Şekil 4.23’te görüldüğü gibi kristal boyutunun artmasıyla ortalama büyüme hızı da artmaktadır.



Şekil 4.23 Potasyum şapı kristallerinin boyuta bağlı ortalama büyüme hızı[59].

Tavare ve Garside[60], potasyum şapında gözlenen saçılımı akışkan yatak tipi kristalizörde incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre büyümedeki saçılım, kristallerin yüzey özellikleri ile yorumlanmıştır. Sonuç olarak, tüm çalışmaların ortak sonuçlarını ve yorumlarını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz:

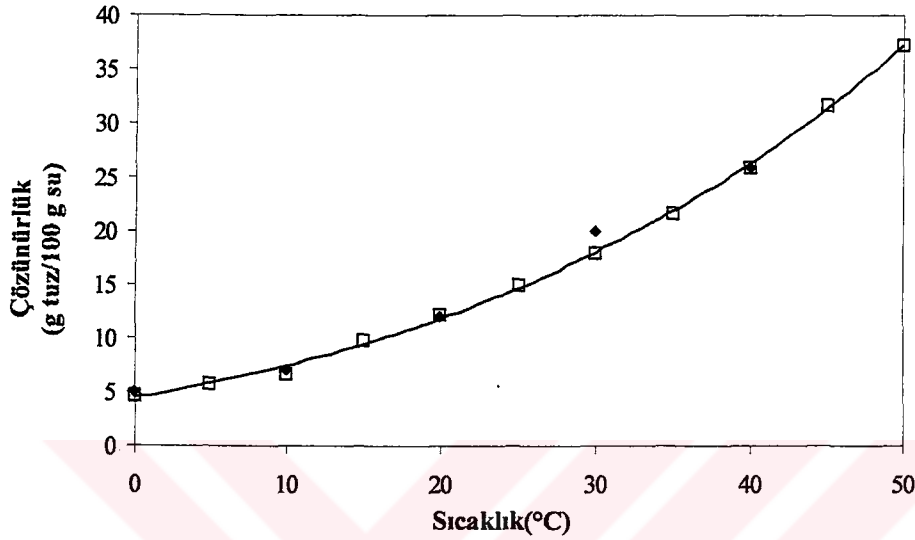
- Potasyum şapı kristal büyümesi aşamasında büyüme hızı saçılımı gösterir.
- Büyüme hızındaki saçılım, partikül boyutunun ve yüzey kalitesinin bir fonksiyonudur. Partikül boyutu düştükçe, büyüme hızı düşerken saçılım oranı artar.
- Saçılımın temel nedeni, kristal yüzeyindeki dislokasyon noktalarının değişimi veya kristal kafes sisteminde oluşan gerilimlerdir.
- Düzgün olmayan kristaller büyürken büyüme hızı farklılıkları nedeniyle yüzeylerini düzgünleştirirler.

Bu sonuçlar, kristal büyümesine yüzey potansiyeli dağılımının neden olduğu şeklindeki varsayımımız ile de açıklanabilir. Bu çalışmanın amacı, böyle bir açıklamanın mümkün olup olmadığını deneysel olarak göstermektedir.

4.7 Potasyum Bikromatın Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Potasyum bikromat 150 °C'ye kadar olan sıcaklık bölgesinde hiçbir kristal suyu içermeyen kristallen bir maddedir. Çözünürlüğü, oldukça yüksek ve sıcaklığın

artmasıyla hızla artan bu maddenin değişik kaynaklardaki çözünürlük değerleri birbirine tam olarak uymamaktadırlar. Bu uyumsuzluk özellikle 60°C'nin üstündeki sıcaklıklarda daha belirgindir. Deneysel çalışmalarda genellikle 40°C'nin üstünde çalışılmadığı için Şekil 4.24'te potasyum bikromatın 50°C'ye kadar olan sıcaklıklardaki çözünürlük değişimi verilmiştir.



Şekil 4.24 Potasyum bikromatın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi[10,52].

Potasyum bikromatın metastabil bölge genişliği oldukça geniştir. Örneğin, 33.2°C'de doymuş çözeltinin 2 °C /h soğutma hızındaki maksimum aşırı soğuma değeri 2.71 °C'dir. 5 ve 20 °C/h soğutma hızlarındaki metastabil bölge genişlikleri sırasıyla 3.35 ve 4.62 °C'dir[9]. Tablo 4.4 potasyum bikromatın fiziksel özelliklerini göstermektedir.

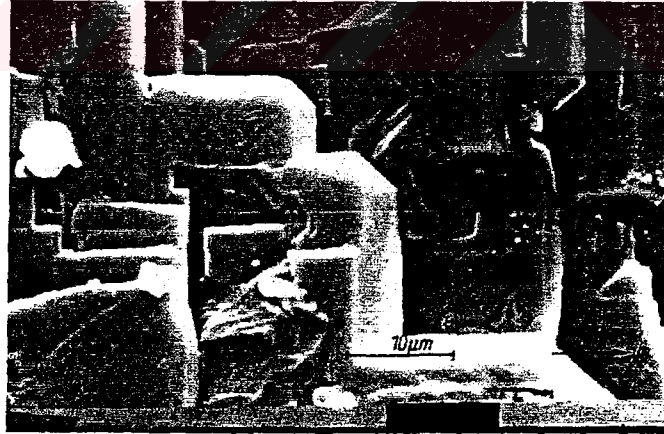
Tablo 4.4 Potasyum bikromatın fiziksel özellikleri[31,32].

Kristal şebekesi	Triklinik
Renk	Parlak portakal
Yoğunluk(g/cm ³)	1.348
Ergime noktası(°C)	398
Transizyon sıcaklığı(°C)	-
Molekül ağırlığı(g/mol)	294.18
Çözünme ısısı (kcal/mol)	-17.8

4.8 Potasyum Bikromat Kristalizasyonu ile İlgili Çalışmalar

Potasyum bikromatın kristal büyümesindeki gariplikler uzun yıllardır bilinmekte ve bu nedenle büyüme şekli üzerinde yıllardır süre gelen çalışmalar yapılmaktadır. 1912 yılında Shubnikow[61], potasyum bikromat kristallerinin sulu çözeltilerden büyütülmesinde, $\{001\}$ yüzeylerinin düzgün ve yansıtıcı olarak oluştuğunu, buna karşılık $\{00\bar{1}\}$ yüzeylerinin ise metalik parlaklıkta ve düzgün olmayan bir şekilde oluştuğunu gözlemlemiştir. Araştırmacı, potasyum bikromat kristalinin simetri eksenini olmadığı sonucuna varmıştır. Shubnikov etkisi olarak bilinen ve kristal simetri ekseninin olmadığını iddia eden bu çalışma, takip eden birçok araştırmanın kaynağı olmuştur. Ancak X-ışını difraksiyonu analizi kullanılarak, potasyum bikromatın bir simetri merkezi olduğu Rao[62] tarafından gösterilmiştir.

Wagner[63] tarafından yapılan bir çalışmada, çözeltinin doygunluk sıcaklığına bağlı olarak potasyum bikromat kristallerinin büyüme davranışı incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen ilginç sonuç, 25 °C'de $\{00\bar{1}\}$ yüzeylerinde pürüzlenme olmazken, bu sıcaklığın altındaki ve üstündeki değerlerde pürüzlenmenin yer almasıdır. Bu yüzeydeki bloklara benzer yapıdaki tipik büyüme şekli, Şekil 4.25' te verilmiştir.



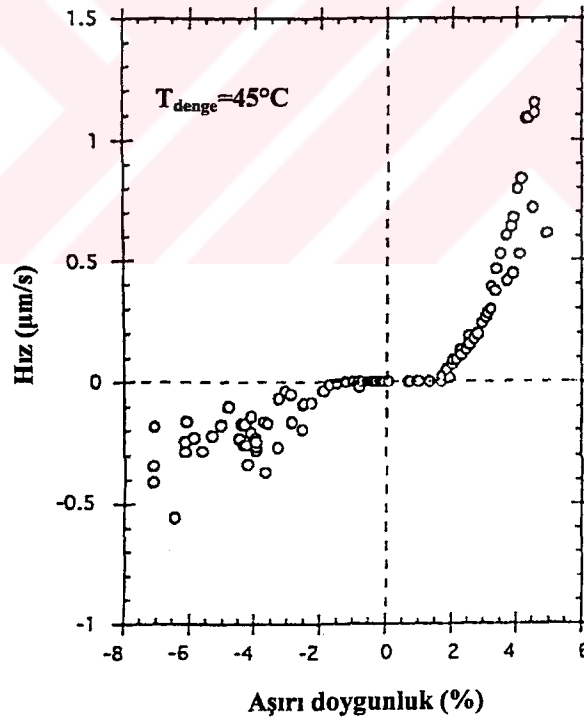
Şekil 4.25 K₂Cr₂O₇ kristalinin $\{00\bar{1}\}$ yüzeyinde görülen pürüzlenmelerin SEM fotoğrafı[63].

Daha sonraki deneyler, bu tek yönlü pürüzlenmenin kromat iyonu nedeniyle oluştuğunu göstermiştir. $\{00\bar{1}\}$ yüzeylerindeki pürüzlülük oluşumu, çözeltideki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Tüm bikromat çözeltilerinde, hidrolizden dolayı

kromat iyonları mevcuttur. Bu ortamdaki kristal büyümesi sırasında {001} yüzeyi daha hızlı büyümekte ve bu da yönlü büyümeye neden olmaktadır[64].

Lefauchaux ve çalışma arkadaşları[65], doygunluk sıcaklığının potasyum bikromat kristallerinin yapısına etkisini, X-ışınları difraksiyonu yöntemiyle incelemişlerdir. Potasyum bikromatın büyümesinde gözlenen garipliklerden biri, düşük aşırı doygunluklarda kristallerin asimetric olarak büyümesi ve aşırı doygunluk arttırıldıkça büyümenin simetrik hale gelmesidir. Araştırmacılara göre, simetrik veya asimetric büyümeye neden olan temel etki, dislokasyon yoğunluğudur. Sonuç olarak, dislokasyon yoğunluğu, doygunluk sıcaklığı yükseldikçe azalmakta ve bu nedenle kristal yapının kalitesi büyütme sıcaklığı arttırıldıkça iyileşmektedir.

Derksen ve çalışma arkadaşları[66], potasyum bikromat kristalindeki {001} yüzeyinin basamaklı oluşumunu optik mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelemişlerdir. Bu yüzeyin büyüme ve çözünme hızları Şekil 4.26'da verilmiştir.

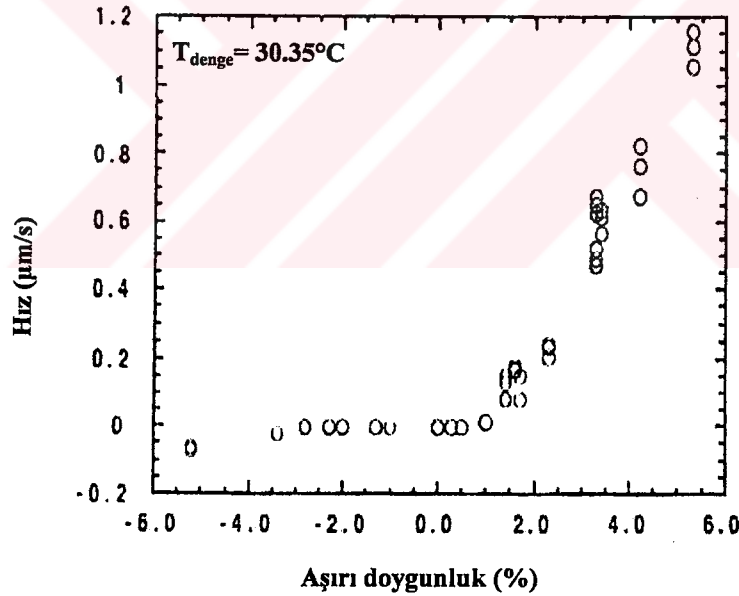


Şekil 4.26 Potasyum bikromat kristalindeki {001} yüzeyinin aşırı doygunluğa bağlı büyüme ve çözünme hızları[66].

Bu şekilde iki farklı özellik göze çarpmaktadır; birincisi, çözünme bölgesinde daha etkin olan saçılma ve ikincisi, büyümenin ve çözünmenin başında “ölü” bir bölgenin

varlığıdır. Araştırmacılara göre “ölü” bölgenin varlığı, belirli bir kritik aşırı doymunluğun altında yüzeyin safsızlık adsorpsiyonu nedeniyle bloke edilmesine dayanmaktadır. Ayrıca, yüzey tarafından safsızlığın adsorblanması oldukça yavaş bir süreçtir.

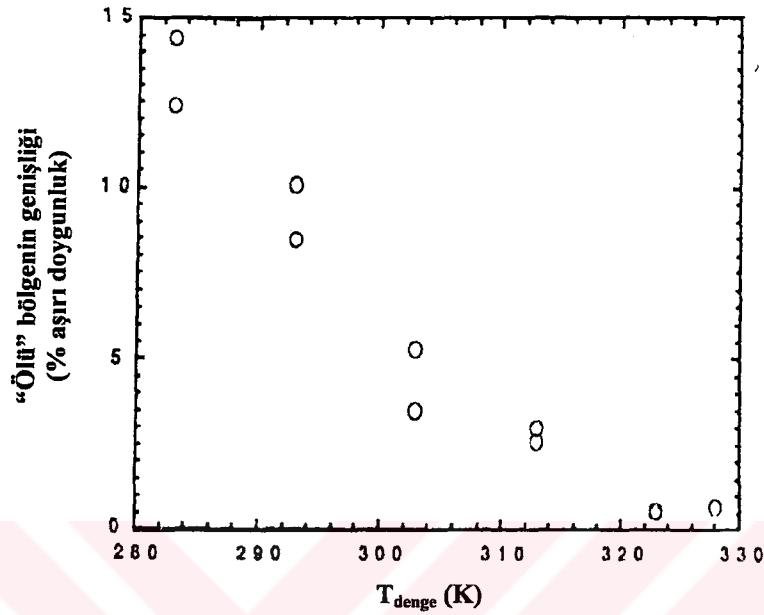
Benzer bir çalışma, Enckevort ve çalışma arkadaşları[67] tarafından farklı sıcaklıklarda optik mikroskop kullanılarak yapılmıştır. Şekil 4.27, bu çalışmada elde edilen deney sonuçlarını göstermektedir. Bu veriler Şekil 4.26’daki veriler ile karşılaştırılırsa, çözünme bölgesindeki “ölü” bölgenin daha geniş, büyüme bölgesindeki ise biraz daha dar olduğu görülür. Değişik sıcaklıklarda elde edilen “ölü” bölge genişlikleri Şekil 4.28’de verilmektedir. Bu şekle göre, 10°C’de maksimum aşırı doymunluğun %15’ine yükselen “ölü” bölge, 55°C’de neredeyse tamamen kaybolmaktadır. Araştırmacılar, iyi kaliteli kristal üretimi için genellikle uygulanan düşük aşırı doymunluk ve tercihen düşük sıcaklıklar yerine, daha yüksek aşırı doymunlukların ve sıcaklıkların kullanılmasını önermektedirler.



Şekil 4.27 Potasyum bikromat kristalindeki {001} yüzeyinin aşırı doymunluğa bağlı büyüme ve çözünme hızları[67].

Düşük aşırı doymunluklarda “ölü” bölge oluşumunun nedenleri, Cabrera ve Vermilyea[68] tarafından açıklanmıştır. Onların teorisine göre büyüme merkezleri, yüzeyde adsorplanan hareketsiz safsızlık tarafından kuşatılır. Yüzey büyümesi eğrisel hale gelir ve Gibbs-Thompson etkisi nedeniyle büyüme yavaşlar. Yüzeydeki birbirine komşu safsızlıkların arasındaki mesafe kritik nükleli çapının iki katından

daha küçükse, yüzey bloke olur ve büyüme görülmez. Aşırı doymunluk, kritik bir değerin üzerine çıkartıldığında iki boyutlu kritik nüklei çapı küçüleceği için büyüme yeniden başlar.

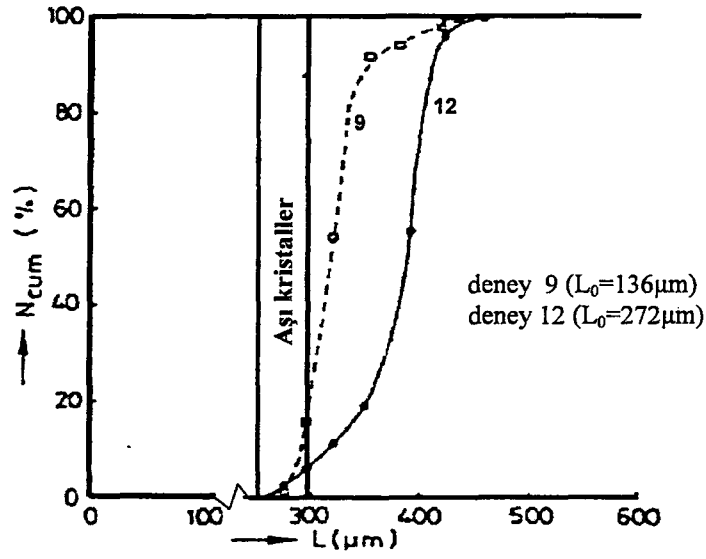


Şekil 4.28 "Ölü" bölge genişliğinin sıcaklık ile değişimi[67].

Plomp ve çalışma arkadaşları[69], $\{00\bar{1}\}$ yüzeylerinin de $\{001\}$ yüzeylerine benzer olarak büyüme ve çözünme sırasında "ölü" bölge gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ancak $\{00\bar{1}\}$ yüzeyleri lokal "ölü" bölge oluştururlar. Diğer bir deyişle, yüzeyin bir bölgesinde büyüme devam ederken, başka bölgesinde büyüme tamamen durmaktadır. Büyüyen kısım büyüyerek kristalin büyümeyen kısmını örtmekte ve bu da inklüzyon (çözeltinin içe kapatılması) olayına neden olmaktadır. Bu büyüme şekli mükemmel kristal oluşumunu engellemekte ve şekilsiz kristalin ortaya çıkmasını hızlandırmaktadır.

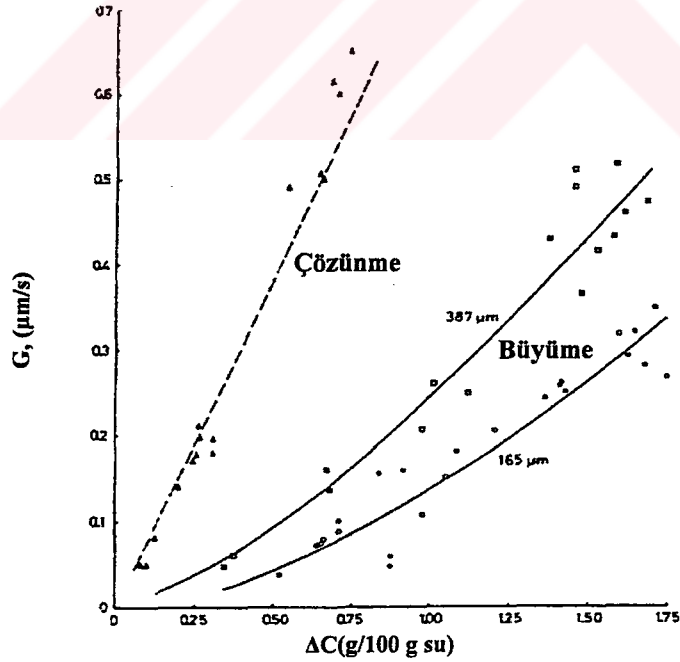
Potasyum bikromatın kristal büyüme mekanizması ile ilgili tüm bu çalışmalar, büyümenin mükemmel olmadığını, büyüme sırasında kristallerin şekil değiştirebileceğini ve büyümede saçılımın olabileceğini işaret etmektedir.

Janse ve Jong[59], akışkan yataklı kristal büyüme hücresinde yaptıkları deneylerde, kullanılan aşırı kristallerinin boyut dağılımının büyüme sırasında genişlediğini göstermişlerdir. Şekil 4.29 bu boyut dağılımının genişlemesini, Şekil 4.30 ise aşırı doymunluğa bağlı olarak büyüme ve çözünme hızlarını göstermektedir.



Şekil 4.29 Potasyum bikromat kristallerinin boyut dağılımı[59].

Şekil 4.30'dan görüldüğü gibi hem çözünme hem büyüme hızlarında saçılım mevcuttur. Ayrıca, araştırmacılar, büyüme sırasında ortalama büyüme hızının giderek azaldığını göstermişlerdir.



Şekil 4.30 Potasyum bikromat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymunluk ile değişimi[59].

$K_2Cr_2O_7$ ile yapılan tüm çalışmalardan çıkan önemli sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- a) Potasyum bikromat büyüme ve çözünmesinde saçılım mevcuttur.
- b) Kristal büyümesi sırasında bazı yüzeylerde pürüzlenmeler oluşmaktadır.
- c) Potasyum bikromat kristalleri simetrik veya asimetrik olarak büyüyebilirler. Bunun temel nedeni dislokasyon yoğunluğudur.
- d) Kristal büyüme ve çözünmesinin başında “ölü” bölge mevcuttur. Bunu temel nedeni yüzeyin safsızlık adsorpsiyonudur.

Bu sonuçlar kristal büyümesine yüzey potansiyeli dağılımının neden olduğu şeklindeki varsayım ile açıklanabilir.



5. DENEYSEL ESASLAR VE TEKNİKLER

5.1 Elektrostatik Ayırmanın Tanımı

Minerallerin iletkenlik farkına dayanan ve mineral tanelerinin kuru olarak zenginleştirilmesi için uygulanan yöntem, elektrostatik zenginleştirme adı verilmektedir[70].

Esas olarak elektrostatik kuvvetlere dayanan bu yöntem, minerallerin yüksek gerilim altında statik bir elektriksel yük kazanarak bu yükü bir süre muhafaza etmesi temeline dayanır. Uygun şekilde elektriksel yüklemeye tabi tutulan mineraller, elektron kazanarak veya kaybederek, elektriksel olarak yüklenirler. Böylece topraklanmış veya elektrik yüklü başka maddelerle karşılaştıklarında itilebilir, çekilebilir veya yüksüz hale getirilebilirler[70].

Mineral tanelerine kazandırılan bu statik elektriksel yük, tane büyüklüğü, dielektrik sabiti, kutuplaşma ve sıcaklık gibi etkenlere bağlı olarak değişmekte ve aynı zamanda minerallerin birbirlerinden ayrılmasında etkili olmaktadır. Ayrıca, sürtünme ve yerçekimi kuvvetleri de ayırma üzerinde etkili olabilmektedir[70].

5.1.1 Tanelerin kondüksiyon ile yüklenmesi

Bir elektrik alanına giren iletken veya yalıtkan taneler önce kutuplaşırlar. Yalıtkan taneler elektrik alanı ile elektron alış verişi yapmadıklarından yüksüz olarak kalırlar. Buna karşılık, iletken taneler reversibilite özelliklerine göre, elektron alarak veya kaybederek (-) veya (+) bir yük kazanırlar. Bu olay kondüksiyon ile yükleme olarak tanımlanır[70].

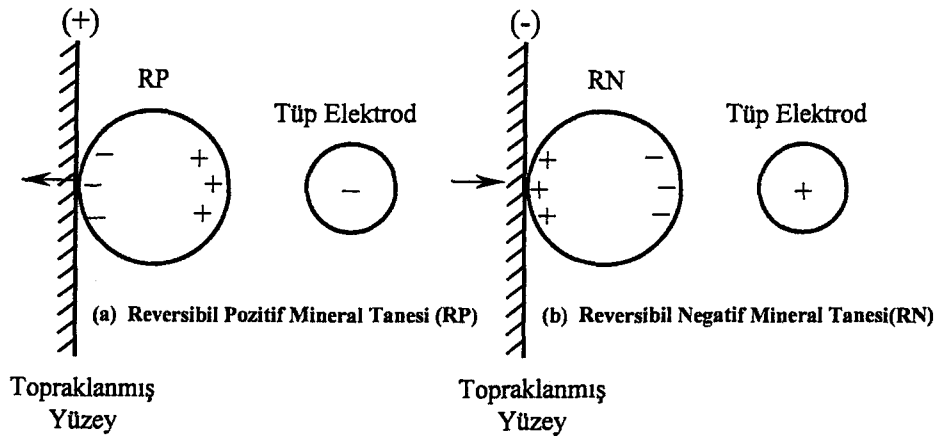
Tanelerin kondüksiyon ile yüklenmelerinin açıklanmasında öncelikle bazı olay ve ifadeleri tanımlamak gerekmektedir.

- 1) Kutuplaşma (Polarizasyon): maddeler atomlardan, atomlar da içinde (+) yüklü (proton) ve yüksüz parçacıklar (nötron) bulunan çekirdek ile çekirdek etrafında

bulunan ve proton sayısına eşit sayıdaki (-) yüklü parçacıklardan (elektron) oluşmaktadır. Bir elektrik alanına giren atomun elektronları alanın (+) kutubuna, çekirdeği de alanın (-) kutubuna doğru çekilir. Bu olaya kutuplaşma (polarizasyon) adı verilmektedir. Bir çok atomun bir araya gelmesiyle oluşan tanecik, elektriksel alana girdiğinde, tanecik içerisindeki elektronlar, alanın (+) yüklü kutubuna yakın kenara doğru hareket etmektedirler, buna karşılık elektrondan çok daha ağır olan atom çekirdekleri, bulundukları yerde kalmaktadırlar. Böylece, tanecik içinde, farklı kutuplu iki bölge oluşmaktadır[70].

- 2) Reversibilite, mineral tanelerinin elektron alma veya kaybetme eğilimlerindeki farklılık olarak tarif edilmektedir. Belirli gerilimler altında elektron kaybederek, pozitif elektrik yükü kazanan tanelere reversibil pozitif, elektron alarak negatif yük kazananlara reversibil negatif ve belirli gerilimlere kadar hiç bir değişiklik göstermeyenlere de reversibil olmayan taneler denilmektedir[70].

Topraklanmış iletken bir cisim ile (+) veya (-) yüklü tüp elektrotların oluşturduğu bir elektrik alanı gözönüne alındığında; tüp elektrotlara düşük bir gerilim uygulandığında, bunların çevresindeki havada iyonlaşma oluşmamaktadır. Böyle bir elektrik alanına giren ve iletken yüzeye değerek hareket eden taneler, iletken de, yalıtkan da olsalar kutuplaşırlar. İletken taneler, elektrot yükünün işaretine ve kendi reversibilite özelliklerine bağlı olarak negatif veya pozitif yük kazanırlar. Negatif yüklü bir tüp elektrot kullanılması halinde (Şekil 5.1(a)), elektron kaybetmeye eğilimli (reversibil pozitif) mineral tanesi elektronlarını (+) yüklü topraklanmış iletken yüzeye dolayısıyla toprağa vererek, (+) yüklü hale gelecek ve aynı işaretli iletken yüzeyde itilip, (-) yüklü elektroda yaklaşarak hareket edecektir[70].



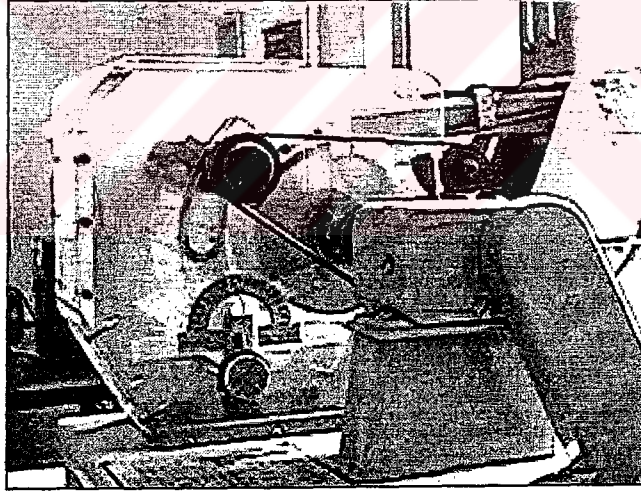
Şekil 5.1 Mineral tanelerin kondüksiyon ile yüklenmesi[70].

Pozitif yüklü elektrot kullanıldığında ise (Şekil 5.1(b)), elektron almaya eğilimli (reversibil negatif) mineral parçası iletken yüzey aracılığı ile topraktan elektron alarak negatif yüklü hale gelecek ve aynı iletken yüzeyden itilerek (+) yüklü elektroda doğru çekilecektir. Her iki durumda da yalıtkan mineral tanelerinde herhangi bir yüklenme olmayacaktır[70].

5.1.2 Elektrostatik ayırıcı yardımıyla kristallerin sınıflandırılması

Çeşitli kristallerin tahribata uğratmadan yüzey yüklerine göre birbirlerinden ayrılması ve sınıflandırılması için elektrostatik ayırma yöntemi kullanılmıştır. Deneylerde, Dings Electrodynamics Inc. tarafından üretilen laboratuvar tipi elektrostatik ayırıcı (Şekil 5.2) kullanılmıştır.

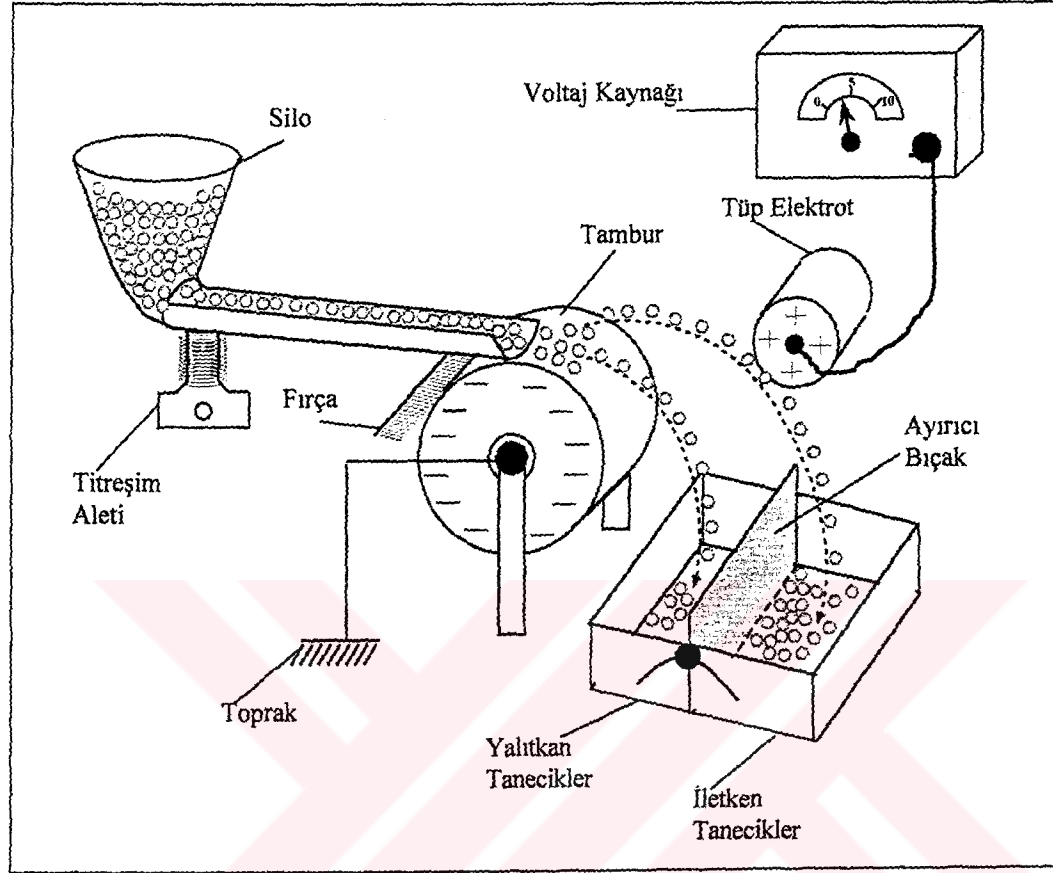
Elektrostatik ayırıcıda, elektrik alanı oluşturan bir tüp elektrodu, belirli bir yönde dönen topraklanmış bir silindir (tambur), voltaj kaynağı, besleme kabı, titreşimli besleyici ve ayırıcı bıçak kullanılmaktadır.



Şekil 5.2 Deneylerde kullanılan elektrostatik ayırıcının fotoğrafı.

Sisteme voltaj verilmeden önce, ayrılması istenilen kristallerin tane boyutuna bağlı olarak, bıçağın ve tamburun dönüş hızının ayarlanması gerekmektedir. Ayırıcı bıçak, sisteme beslenen tüm kristallerin bıçağın sırtına değerek, yalıtkan kısma düşmesini sağlayacak şekilde ayarlanır. Daha sonra sisteme pozitif elektrot üzerinden yüksek gerilim uygulanarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlem sırasında Şekil 5.3'te görüldüğü gibi belirli elek fraksiyonuna ait kristaller dönen tambur üzerine beslendiğinde, bu kristallerden elektron almaya eğilimli (reversibil negatif) olanlar,

iletken yüzey aracılığıyla topraktan elektron alarak negatif yüklü hale gelecek ve aynı işaretli iletken yüzeyden kaldırma (lifting) etkisiyle (+) yüklü elektroda doğru çekileceklerdir[71].



Şekil 5.3 Kristalleri yüzey yüklerine göre sınıflandırmada kullanılan elektrostatik ayırıcının şematik gösterimi.

Böylece, ayrılması istenilen kristaller, elektrostatik ayırıcının iki elektrodu arasında oluşturulan elektriksel alana girdiklerinde taşıdıkları yüke göre sınıflandırılırlar.

Yalıtkan kristaller (reversibil olmayan) ise, herhangi bir elektron alışverişinde bulunmadıklarından dolayı merkezkaç, yer çekimi ve sürtünme kuvvetlerinin bileşkesi olan gücün etkisiyle parabolik bir yörünge çizip yalıtkan taneciklerin toplandığı iç kısma düşerek iletken kristallerden ayrılırlar.

Deneylerde, $-180+150\ \mu\text{m}$, $-212+180\ \mu\text{m}$, $-250+212\ \mu\text{m}$, $-300+250\ \mu\text{m}$, $-425+300\ \mu\text{m}$ ve $-500+425\ \mu\text{m}$ elek fraksiyonlarına ayrılan kristaller, 0-1, 1-3, 3-5, 5-9, 9 -15 ve 15-20 kV değerlerindeki elektrik alanlarından geçirilerek, sınıflandırılmışlardır.

5.2 Kristal Büyüme ve Çözünme Hızlarının Ölçme Yöntemleri

Kristal büyüme ve çözünme hızlarının ölçme yöntemleri aşağıda verildiği gibi sınıflandırılabilir:

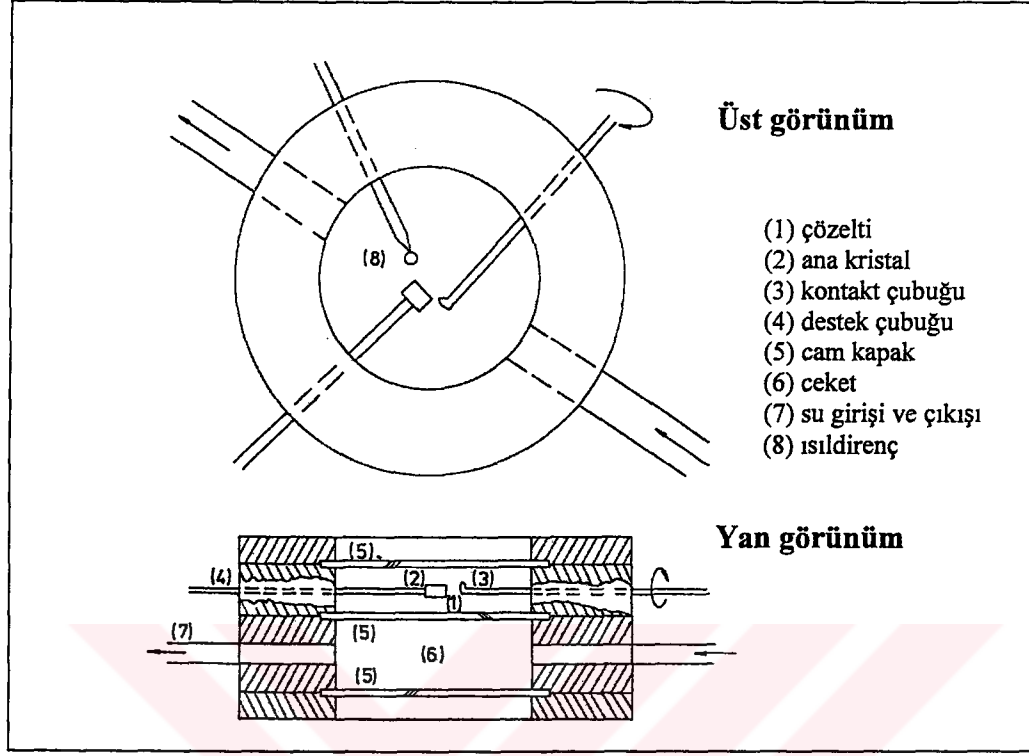
- a) Lineer kristal büyüme ve çözünme hızının doğrudan ölçümüne dayanan tek kristal ölçüm metodu[72]. Tek kristal ölçümü, habit modifikasyonun ve büyüme-çözünme mekanizmalarının araştırılmasında kullanılmaktadır. Bunun tipik örneği, tek kristal büyüme hücresi sistemidir.
- b) Çözelti içerisindeki kristal kütlesinin ağırlık artışı veya azalışı ölçümüne dayanan kristal populasyon ölçümü metodu[72]. Kristal populasyon ölçüm metodu daha çok tasarım amacıyla kullanılmaktadır. Bunun tipik örneği, sürekli karıştırmalı sürekli ürün çekişli (MSMPR) kristalizörde yapılan ölçümlerdir.
- c) Çok sayıdaki kristalin sabit aşırı doygunluktaki büyüme ve çözünme hızlarının akışkanlaşma koşullarında ölçümüne dayanan akışkan yatak ölçüm metodu[2]. Gerçek kristalizör şartlarına oldukça uygun olan bu metod, toplam büyüme ve çözünme hızlarının ölçülmesinde kullanılmaktadır. Bunun tipik örneği, akışkan yataklı kristal büyüme sistemidir. Akışkan yatak ölçüm metodu, diferansiyel ve integral yöntem olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilir.

Genel olarak büyüme-çözünme hızlarının ölçümleri, izotermal veya izotermal olmayan sistemlerde gerçekleştirilebilmekle birlikte izotermal sistemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bazı durumlarda, örneğin, kristal büyümesinin aktivasyon enerjisinin ölçülmesi gerektiğinde, izotermal olmayan sistem de kullanılmaktadır.

5.2.1 Tek kristal ölçüm ve gözlemlene teknikleri

Kristal büyüme ve çözünme mekanizmalarına etki eden spesifik faktörlerin daha iyi anlaşılabilmesi ve başka ölçüm yöntemleri ile gerçekleştirilmesi güç olan büyüme şekillerinin incelenmesi için, yaygın olarak tek kristal ölçümü kullanılmaktadır. Bu yöntemde, mikroskop altında doğrudan gözlem yapılarak, kristalin deney başlangıcında ve sonunda eksenel boyutlarındaki değişimi saptanır. Garside ve Larson, nükleasyon olayının araştırılmasında ilk olarak, Şekil 5.4'te gösterilen tek kristal büyüme hücresini kullanmışlardır[73]. Bu çalışmada, tek kristal hücresinde temas yoluyla meydana gelen ikincil nükleinin büyümesi, ışık geçirimli mikroskop

yardımla gözlemlenmiştir. Tek kristal ölçümlerinin otomatikleştirilmesi için Wang ve Mersmann, video mikroskop sistemini önermişlerdir[74].



Şekil 5.4 Tek kristal hücresi[73].

Öte yandan son teknolojik gelişmeler ile birlikte, tek kristal ölçümü ve gözlemlenmesi ile ilgili yeni sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemler sayesinde kristal büyüme davranışlarının monomoleküler seviyede incelenmesi mümkün olmuştur. Kämmer, KNO_3 kristallerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla, Taramalı Tunel Mikroskobu (STM) denemiştir[48]. Bu sistem sayesinde kristaldeki 8 nm'lik büyüme adımının gözlemlenmesi mümkün olmuştur. Ueda ve çalışma arkadaşları[36], kristalizasyon sürecinde sitrik asit monohidrat çözeltisindeki mikro morfolojik değişikliklerin incelenmesinde Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanmışlardır. SEM sayesinde aşırı doymuş çözeltilerde 60 nm'den daha küçük boyuttaki küme oluşumlarının varlığı saptanabilmiştir.

Kipp ve Lacmann[44], potasyum nitratın büyüme davranışı ve yüzey morfolojisi üzerine safsızlıkların etkisinin incelenmesinde, Taramalı Kuvvet Mikroskobu(SFM) kullanmışlardır. Araştırmacılar, SFM kullanarak, kristaldeki farklı yüzeylerin büyüme davranışlarını net olarak tespit etmişlerdir. Derksen [66], potasyum dikromat kristalindeki {001} yüzeyinin basamaklı oluşumunu incelerken, ilk olarak Atomik

Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanımını denemiştir. AFM yardımıyla, kristal yüzeyindeki 1µm boyutundaki basamak oluşumlarının gözlemlenmesi mümkün olmuştur.

5.3 Tek Kristal Hücresinde Ölçüm Yöntemi

Tek kristal hücresinde kullanılan ölçüm yönteminde, tek kristal, durgun ortamda, belirli bir sabit aşırı doyumlukta büyütülmektedir. Kristalin ortalama büyüme hızı, mikroskop ve ona bağlı video kamera yardımıyla belirlenen projektif alandan faydalanarak hesaplanır.

Bu yöntemde, kullanılan kristalin farklı hacim şekil faktörlerine sahip olması nedeniyle, görüntü analizörünün vermiş olduğu projektif alan, doğrudan doğruya kullanılamamaktadır. Bu nedenle, görüntü analizöründen elde edilen projektif alan ifadesinden faydalanılarak, bir kürenin projeksiyon alanı olan dairenin eşdeğer çapına geçilir:

$$A_p = \frac{\pi}{4} L_i^2 \quad (5.1)$$

Ortalama lineer büyüme hızı, eşitlik 5.1 kullanılarak,

$$G = \frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{L_i - L_0}{\Delta t} \quad (5.2)$$

şeklinde hesaplanır. Eşitlik 5.2’de;

L_0 , $t=0$ anında taneciğin eşdeğer çapını,

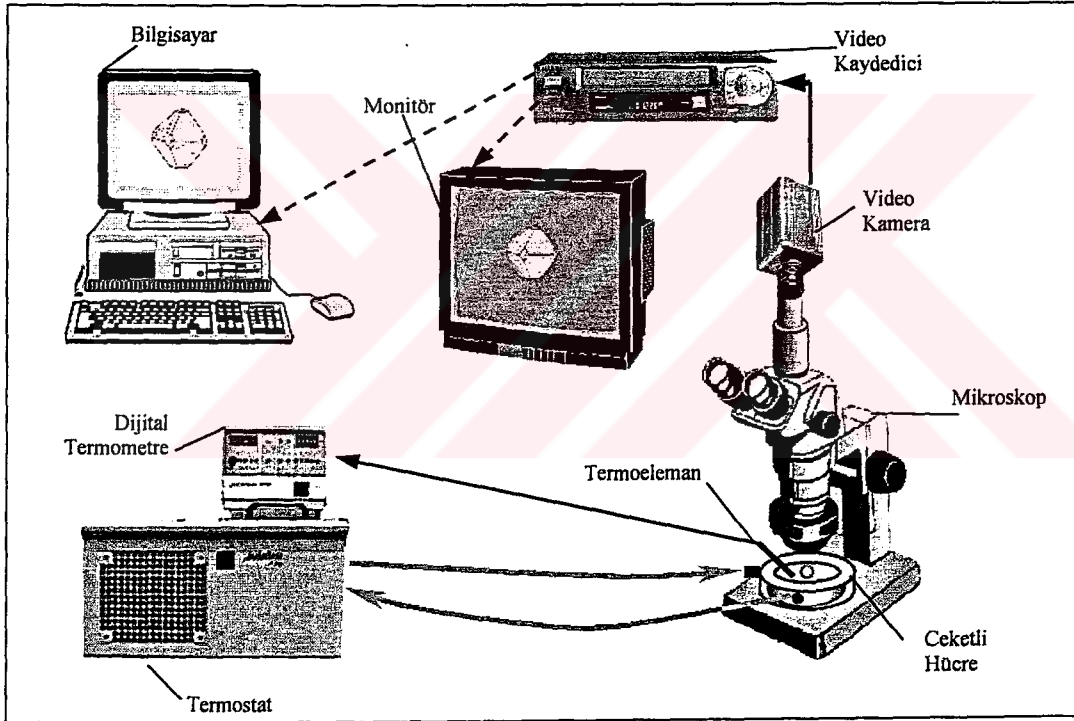
L_i , $t=t$ anında taneciğin eşdeğer çapını temsil etmektedir.

5.4 Tek Kristal Ölçüm Sisteminin Düzenegi ve Çalışması

Deney sistemi, ceketli tek kristal büyütme hücresi, soğutmalı termostat, dijital termometre, mikroskop ve ona bağlı CCD video kamera, video kaydedici, görüntü analizörü, bilgisayar ve münitörden ibarettir. Sistem (Şekil 5.5), tamamen kapalıdır. Deneylerde kullanılan ceketli hücre tamamen camdan imal edilmiştir. Hücredeki çözeltinin sıcaklığı, soğutmalı termostat ile ayarlanmış ve bir dijital termometreye

bağlı Pt-100 termoelemanı ile ölçülmüştür. Hücredeki çözeltinin önceden belirlenen sıcaklık değerine erişmesinin ardından hücreye büyümesi veya çözünmesi istenen kristal yerleştirilmiştir. Bu sıcaklık, büyütme deneylerinde doyumluk sıcaklığının altında, çözündürme deneylerinde ise doyumluk sıcaklığının üstünde olacak şekilde seçilmiştir. Deney sırasında monitörde izlenmekte olan kristal, sürekli olarak video kaydediciye ve belirli aralıklarla bilgisayara kaydedilmiştir. Deney sonrası, kristalin kaydedilen görüntüleri kullanılarak, IPPLUS görüntü analiz programı yardımıyla kristal boyutunda meydana gelen değişimler belirlenmiştir.

Farklı elektriksel potansiyelin etkisinin incelendiği büyütme ve çözündürme deneylerinde, hücre içine yerleştirilmiş ve paslanmaz çelikten yapılmış iki adet elektrottan faydalanılmıştır.



Şekil 5.5 Kristalizasyon kinetiğinin incelenmesi için kullanılan tek kristal ölçüm yönteminin deney düzeneği.

5.5 Deneylerin Yapılışı

Deneylerde dört tane madde ile çalışılmıştır. Bunlar, Merck firmasından temin edilen sitrik asit monohidrat, potasyum nitrat, potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat ve potasyum dikromat maddeleridir.

Deneylere başlamadan önce, istenilen konsantrasyona sahip stok çözelti hazırlanmış ve doymunluk sıcaklığının üzerinde iken Millipore filtreden (0.45 µm) filtrelenmiştir. Böylece, çözeltideki nükleasyona neden olabilecek çözünmeyen partiküller uzaklaştırılmıştır. Hazırlanmış olan çözelti, su banyosunda, doymunluk sıcaklığının üzerinde tutulmuştur.

Deneyin ilk aşamasında ceketli hücreye 25 ml civarında çözelti konulmuş ve çözelti, doymunluk sıcaklığının üstündeki (veya altındaki) bir sıcaklıkta termal dengeye ulaşınca kadar 5-10 dakika bekletilmiştir.

Deneylerde kullanılan kristaller, -500+425 µm, -425+300µm, -300+250µm, -250+212µm, -212+180µm, -180+150µm elek aralıklarında olacak şekilde fraksiyonlarına ayrılmıştır. Deneylerde kullanılan kristaller, hemen hemen aynı yüzey kalitesine sahip kristaller arasından mikroskop altında tek tek seçilmiştir. Farklı aşırı doymunluklarda (veya doymamışlıklarda) yürütülen her deney için bu kristallerden yeni bir tanesi alınmış ve stok çözeltiden yeni çözelti kullanılmıştır.

Doymun çözeltinin dengeye gelmesinden sonra, incelenecek kristal hücrenin merkezine ince bir çelik çubuk yardımı ile yerleştirilmiştir. Kristal yerleştirme işlemi yüzey nükleasyonuna sebep vermeyecek şekilde kısa sürede gerçekleştirilmiştir. Deneyler boyunca elde edilen tecrübe ile, kristalin hücreye yerleştirilmesi çok kısa bir süre (3-5 saniye) almıştır. Yapılan gözlemler, bu süre içerisinde kristalde kaydedilebilir herhangi bir büyüme olmadığını göstermiştir. Hücre bir saat camıyla hemen örtülerek çözeltinin hava ile uzun süre teması kesilmiş ve çözeltinin soğuması engellenmiştir.

Yerleştirme işlemi tamamladıktan sonra, deney için süre başlatılarak t=0 anında ilk kristal görüntüsü alınmıştır. Görüntüler 5 dakika aralıklarla kaydedilmiş ve toplam deney süresi 20 dakika olarak tutulmuştur. Kristal büyümesine elektriksel gerilimin etkisinin incelendiği büyütme ve çözündürme deneylerinde, hücre içine yerleştirilmiş olan elektrotlara, çözeltide elektrolize neden olmayacak kadar düşük, ancak kristal yüzeyini elektriksel olarak yükleyecek kadar yüksek bir gerilim (1Volt DC) uygulanmıştır.

Elde edilen kristal görüntüleri, daha sonraki bir aşamada, görüntü analiz programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

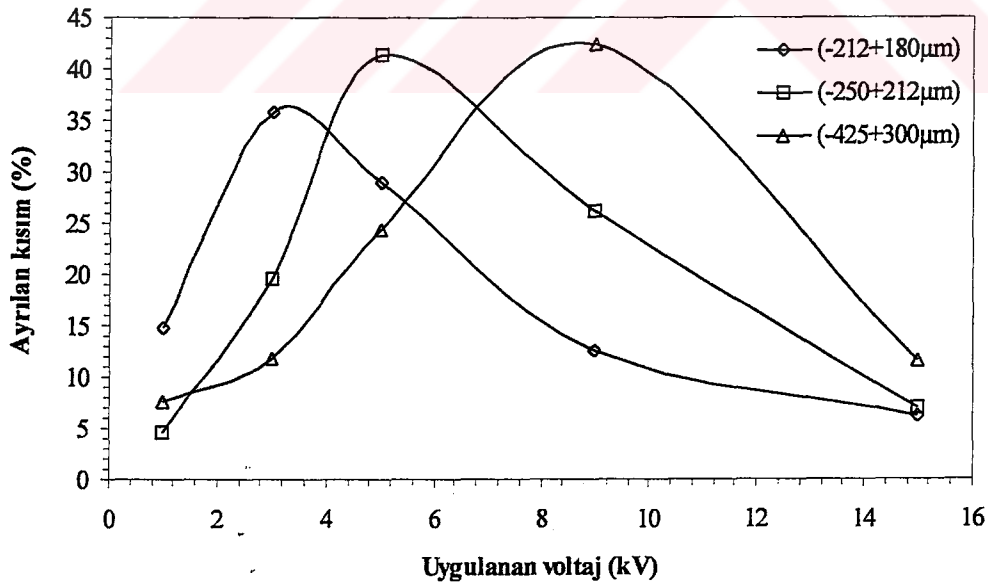
6. DENEYSEL KISIM

6.1 Potasyum Alüminyum Sülfat Dodekahidrat ile Yapılan Deneyler

6.1.1 Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması

Bu grup deneylerde hem potasyum şapı kristallerinin yüzey potansiyel değişiminin belirlenmesi, hem de kristal büyüme deneyleri için farklı yüzey potansiyeline sahip aşırı kristallerinin hazırlanması amaçlanmıştır.

Üç farklı elek fraksiyonu 1, 3, 5, 7 ve 15 kV'luk ayırma voltajlarında elektrostatik ayırma işlemi ile sınıflandırılmıştır. Sınıflandırmada, 1 kV ayırma voltajında ayrılan iletken tanecikler alınarak, geri kalan kısma diğer ayırma voltajlarında ayırma işlemi, sırasıyla, benzer şekilde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de grafiksel olarak, Ek A'daki Tablo A.1'de ise yüzde dağılımı olarak verilmiştir.

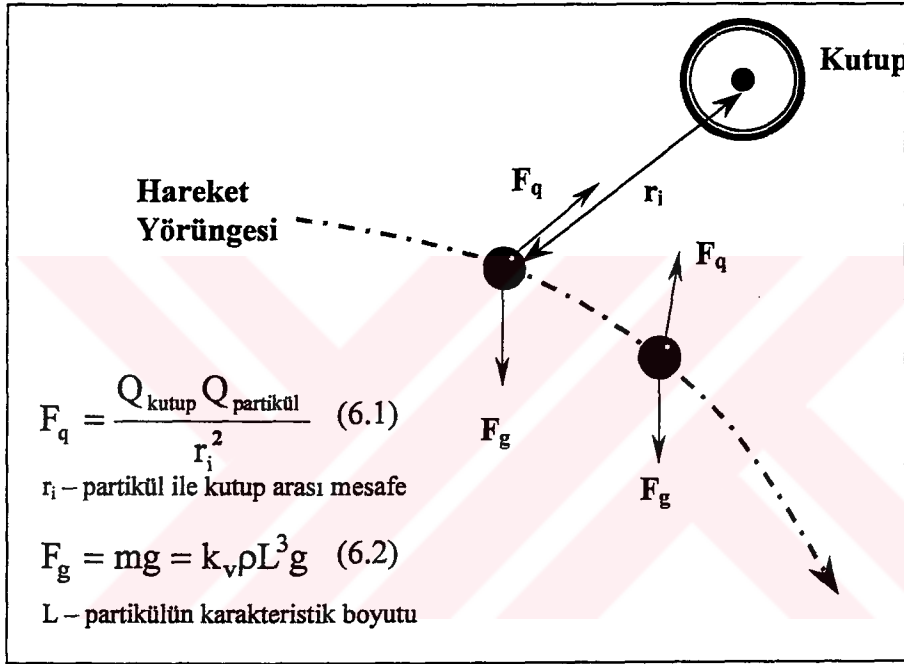


Şekil 6.1 Potasyum şapı kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyeli dağılımları.

Tüm elek fraksiyonları için, 15 kV'da kadar ayrılmayan kristallerin oranı %2.5'un altındadır. Bu, tüm kristallerin değişik şiddette bir yüzey potansiyeline sahip

olduklarını göstermektedir. Her elek fraksiyonuna ait yüzey potansiyel dağılım eğrisinin maksimum noktaları, o fraksiyon için verilen ayırma voltajındaki etkin partikül boyutunu göstermektedir. Maksimum noktaların ayırma potansiyelleri partikül boyutunun bir fonksiyonu olup, partikül boyutu düştükçe düşmektedir. Bu düşüş ağırlık kuvvetleri nedeniyle olabileceği gibi, küçük partiküllerde yüzey potansiyelinin daha yüksek olmasından da kaynaklanabilir.

Ağırlık kuvvetlerinin etkisinin ne ölçüde olduğunu anlamak için, ayrılması sırasında bir partiküle etki eden kuvvetler aşağıdaki şekilde gözönüne alınmıştır(Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Elektrostatik ayırıcıda partikül üzerine etki eden kuvvetler.

Partikülün hareket ettiği yörüngesi boyunca, kutupla olan mesafesi(r_i) değişmektedir. Ancak belirli bir voltajda ayrılan partiküller, ayırma bıçağının yeri sabit olduğu için yaklaşık olarak aynı yörüngeyi çizerler. Ayırma voltajı sabit tutulduğunda, hangi boyutta olurlarsa olsunlar, eşit yüzey yüklü partiküllere etki eden elektrostatik kuvvetler aynı değişimi gösterecektir. Böyle bir durumda ayırmayı etkileyen olay, ağırlık kuvvetleri olacaktır.

Ağırlık kuvvetlerinin etkisi, sabit elektrostatik kuvvetler altında (sabit ayırma voltajında) incelenmiştir. Boyutları farklı iki ayrı partikül için:

$$m_1 = k_v \rho L_1^3 \quad (6.3)$$

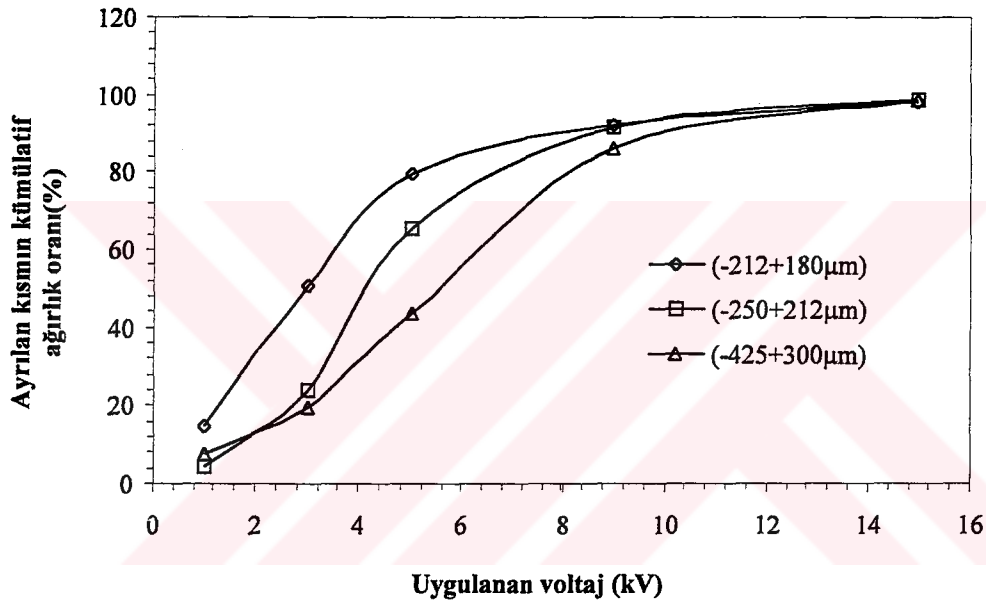
$$m_2 = k_v \rho L_2^3 \quad (6.4)$$

bağıntıları geçerlidir. Kristallerin hacim şekil faktörleri (k_v) aynı ise, ρ sabit olduğu için iki farklı partiküle etki eden yerçekimi kuvvetlerinin oranı:

$$\frac{F_{g1}}{F_{g2}} = \frac{m_1 g}{m_2 g} = \left(\frac{L_1}{L_2} \right)^3 \quad (6.5)$$

olarak elde edilir.

Ağırlık kuvvetlerinin etkisi Şekil 6.1’de verilen dağılımın kümülatif formda ifadesi olan Şekil 6.3 ile incelenebilir.

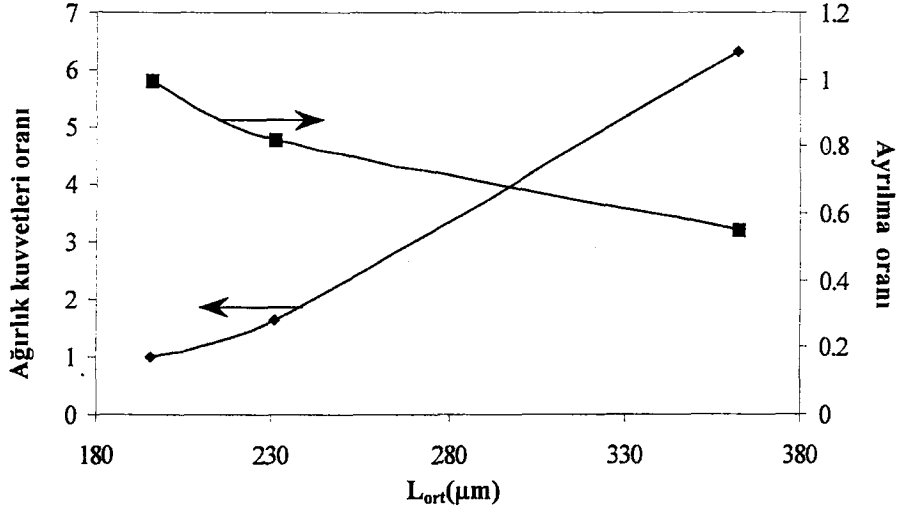


Şekil 6.3 Potasyum şapı kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.

Şekil 6.3’te, partikül elek fraksiyonlarına göre en önemli farkın görüldüğü 5 kV ayırma voltajı gözönüne alındığında, en düşük partikül boyutuna sahip ancak en fazla oranda ayrılan -212+180µm’luk elek fraksiyonu temel olarak alınır, ağırlık kuvvetlerinin oranı ve ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı ortalama partikül boyutuna bağlı olarak elde edilebilir(Şekil 6.4).

Şekil 6.4’ten görüleceği gibi ağırlık kuvvetlerinin oranı yaklaşık 6.5 kat artarken, sabit ayırma voltajında ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı yaklaşık 2 kat azalmaktadır. Bu nedenle tüm fraksiyonların aynı yüzey potansiyeline sahip olduğu varsayımı doğru olamaz. Elde edilen sonuçlara göre, partiküllerin yüzey potansiyeli,

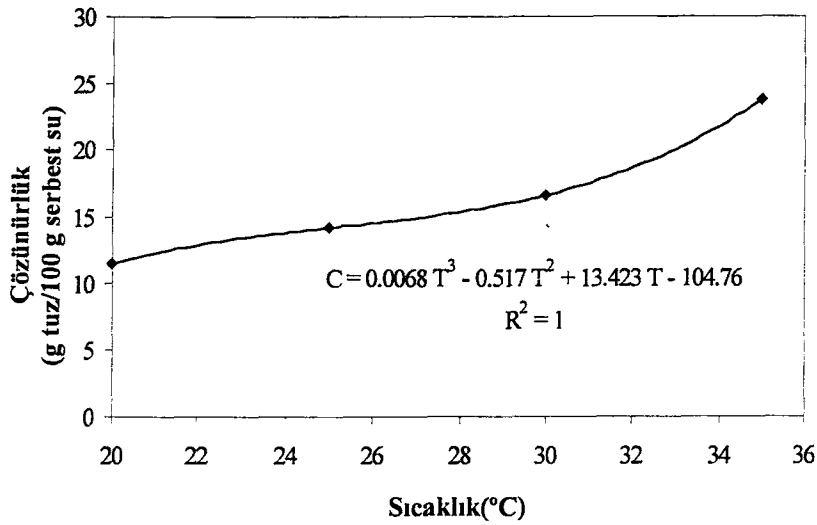
partikül boyutunun fonksiyonudur ve partikül boyutunun düşmesi ile yüzey potansiyeli artmaktadır.



Şekil 6.4 5 kV'ta ayrılan -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin ağırlık kuvvetleri oranının ve ayrılma oranının boyutla değişimi.

6.1.2 Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi

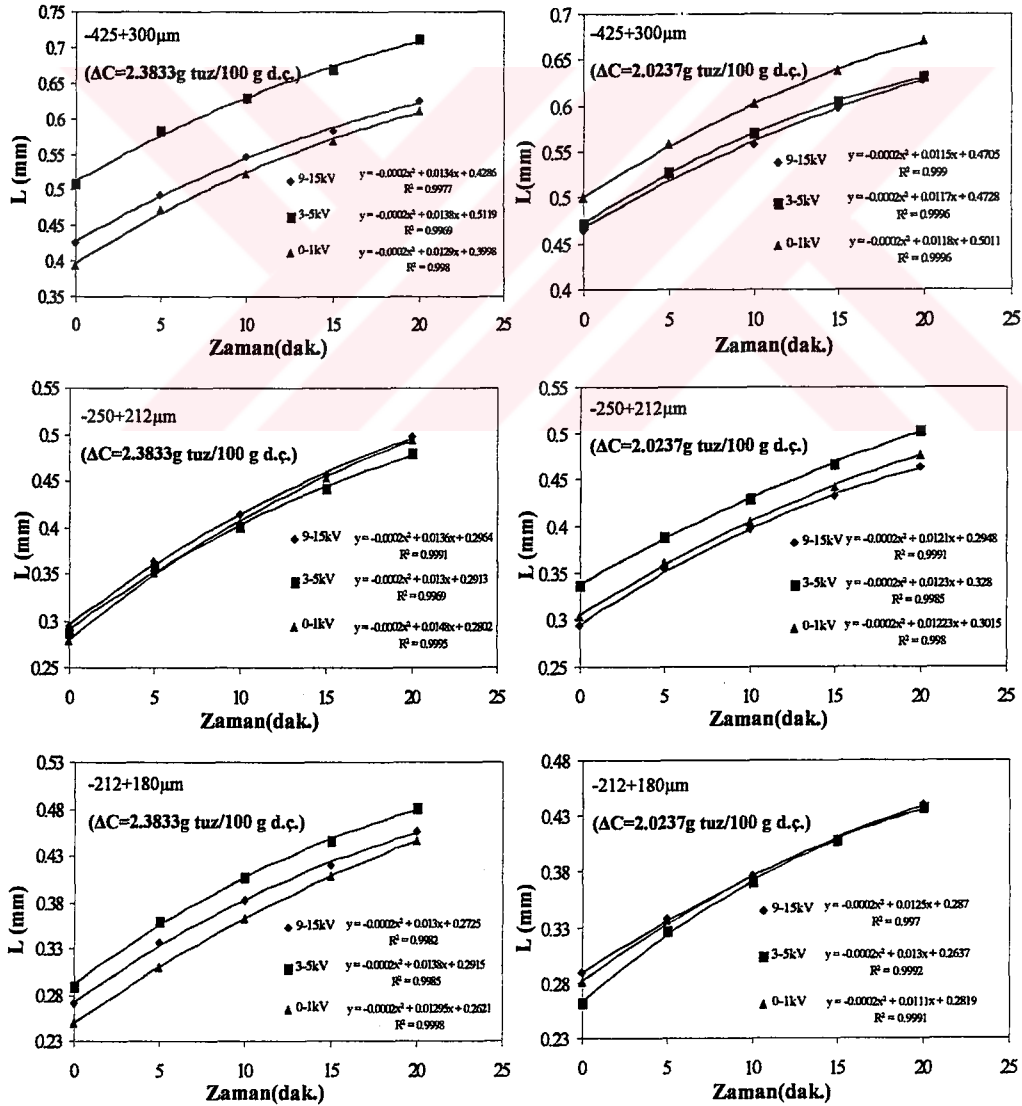
Durgun ortamlı tek kristal hücresinde, çözeltiye belirli bir sıcaklıkta sabit bir aşırı soğuma (veya ısınma) verilerek büyüme (veya çözünme) hız ölçümleri yapılmıştır. Deneysel veriler, öncelikle büyüme hızları pozitif, çözünme hızları ise negatif olarak alınarak sıcaklığa karşı çizilmiş ve büyüme ile çözünmenin olmadığı sıcaklık, doygunluk sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5 Potasyum şapının sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi[52].

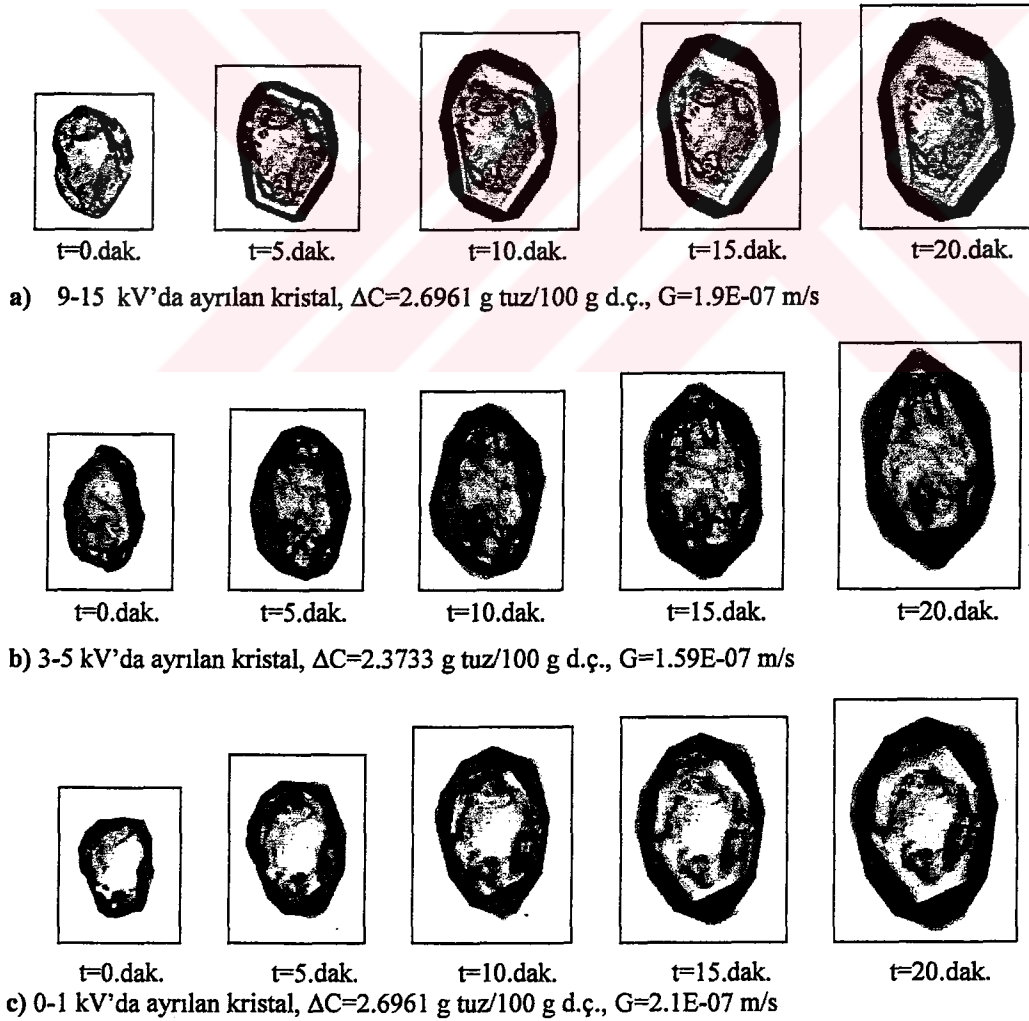
Çözeltiye verilen aşırı soğuma veya ısınma değerlerinden aşırı doymunluk veya doymamışlık değerlerine geçebilmek için, şekil 4.16'da verilen çözünürlük eğrisinin ilgilenilen sıcaklık bölgesi gözönüne alınmış ve deneysel verilere uyan çözünürlük-sıcaklık ilişkisi için uygun eşitlik kurulmuştur(Şekil 6.5). Bu eşitlik kullanılarak, doymunluk sıcaklığından gidilerek doymunluk konsantrasyonu bulunmuş ve deneyin yürütüldüğü sıcaklığa göre bulunan konsantrasyon değeri ile doymunluk konsantrasyonu arasındaki fark aşırı doymunluk(veya doymamışlık) olarak alınmıştır.

Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış kristallerin tek kristal hücresinde oluşturulan farklı aşırı doymunluklara (veya doymamışlıklara) sahip çözeltilerdeki büyüme (veya çözünme) hızları, Bölüm 5.5'te tanımlanan şekilde ölçülmüştür. Elektrostatik olarak sınıflandırılan kristallerden sadece 0-1, 3-5 ve 9-15 kV bölgelerinde ayrılan kristaller incelenmiştir.

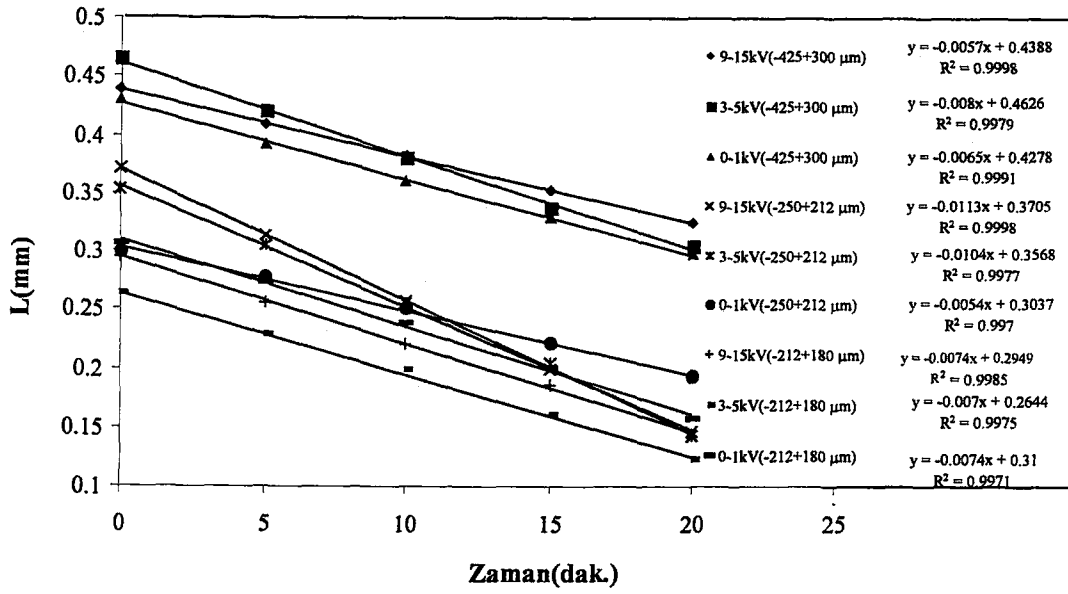


Şekil 6.6 Potasyum şapı kristallerinin büyümesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Şekil 6.6, büyüme deneylerinden elde edilen, kristal boyutunun zamanla değişimini göstermektedir. Bu grafiklerde görülen eğrisellik, büyüme sırasında kristal boyutunun artmasıyla büyüme hızının düştüğünü göstermektedir. Bu sonuç, Lacmann ve Tannenber [56] tarafından hasarlı kristallerde elde edilen, başlangıçta hızlı büyüyen kristallerin büyüme hızının sabit bir değere erişinceye kadar zamanla azalması sonucu ile paraleldir. Büyütülen kristallerin büyüme sırasındaki tipik görünüşleri Şekil 6.7’de verilmiştir. Kristal resimlerinden görüleceği gibi, başlangıçta bozuk yapılı olan aşırı kristalleri, büyüme sırasında düzgün yüzeyler oluşturmaktadır. Bu düzgünleşmenin olabilmesi için konveks yapılı hatalı yüzeylerin daha hızlı, konkav yapılı olanların ise daha yavaş büyümesi gerekir. Bu büyüme şekli, Garside[55] tarafından yapılan yoruma benzemektedir. Kristal büyütme/çözündürme işlemleri sırasında kristallerin beşer dakika aralıklarla çekilen resimleri Ek B-1’de verilmiştir.

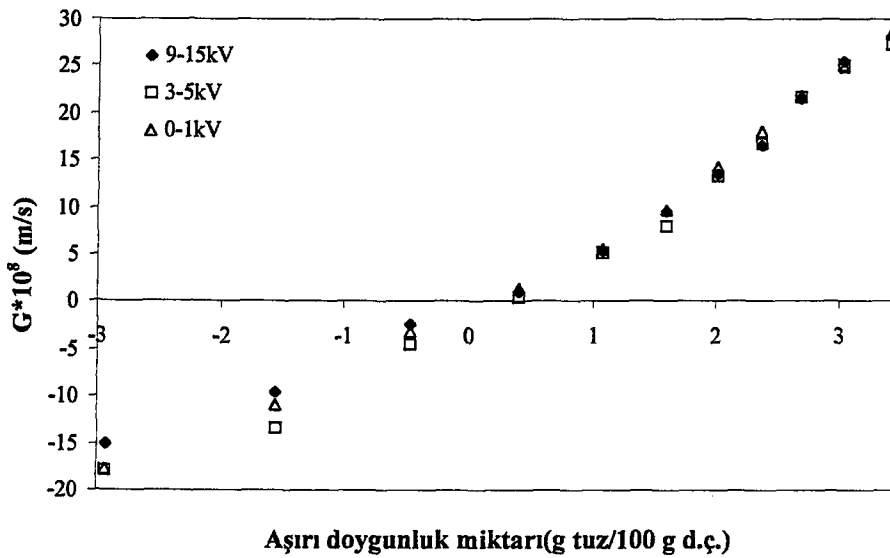


Şekil 6.7 (a)9-15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV’larda ayrılmış, $-250+212\mu\text{m}$ boyutlu potasyum şapı kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi.



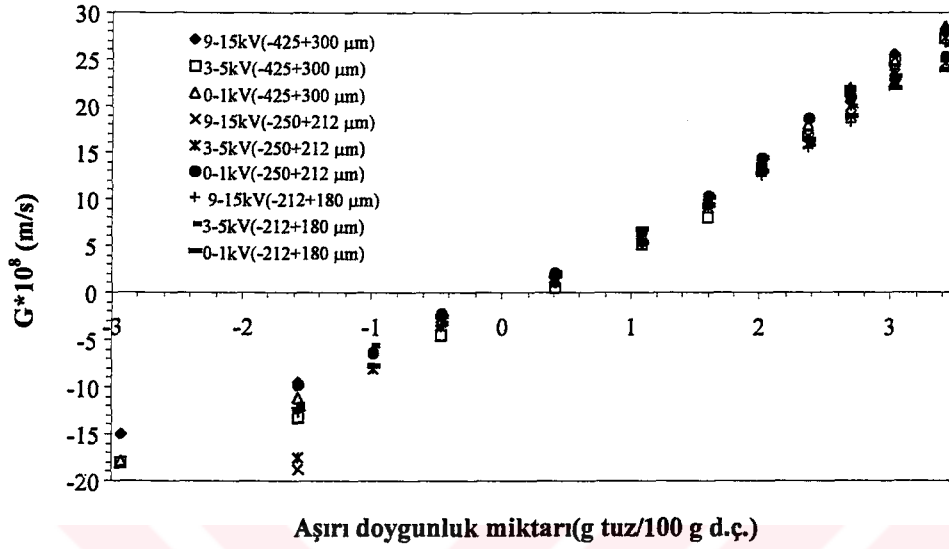
Şekil 6.8 Potasyum şapının çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Kristal büyümesi sırasında üç farklı yüzey şarjlı partiküllerin boyutlarının birbirine hemen hemen paralel yapıda artması, hissedilebilir bir büyüme hız saçılımının olmayacağına işaret etmektedir. Buna karşılık, Şekil 6.8'den görüldüğü gibi, farklı boyutlu partiküller, farklı hızlarla çözünmekte ancak her bir partikül sabit ve kendine özgü çözünme hızına sahip olmaktadır. Dolayısıyla çözünme hızlarında bir saçılım mevcuttur. Şekil 6.9, -425+300 µm boyut bölgesi ve üç değişik şarjlı aşırı kristalleri için, büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimini göstermektedir. Diğer fraksiyonlar için elde edilen benzer grafikler Ek C'de Şekil C.1'de verilmiştir.



Şekil 6.9 Yüzey yüklerine göre ayrılmış -425+300 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

Şekil 6.9'a göre tüm kristallerin hemen hemen aynı büyüme hızına sahip oldukları ve ancak farklı çözünme hız davranışı gösterdikleri görülmektedir. Buna karşılık, tüm fraksiyonlarda ölçülen büyüme/çözünme hızları aynı grafiğe konulursa belirgin bir farklılık ortaya çıkmaktadır(Şekil 6.10).

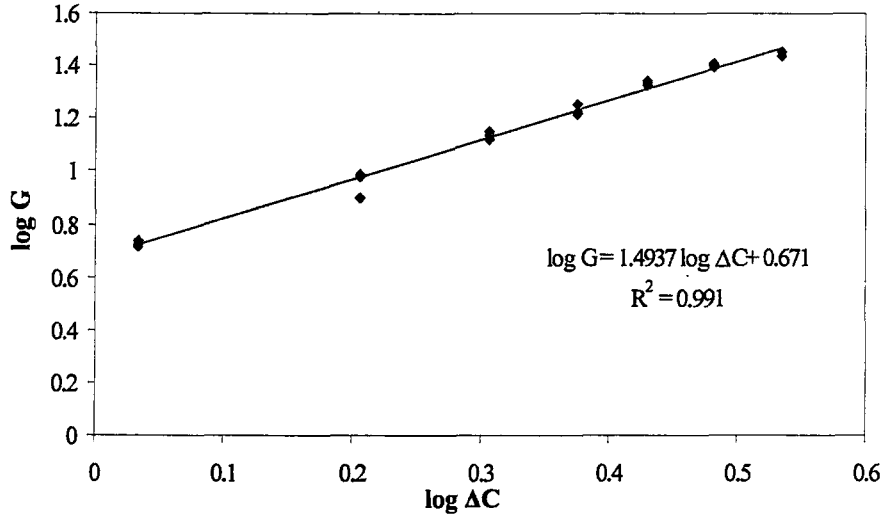


Şekil 6.10 Yüzey yüklerine göre ayrılmış -425+300, -250+212 ve -212+180 µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde büyüme/çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

Şekil 6.10 büyüme hızının partikül boyutu ile ilişkili olarak değiştiğini göstermektedir. Bu şekilden çözünme hızındaki saçılım daha belirgin olarak görülmektedir.

Şekil 6.9'dan görüleceği gibi, büyüme ve çözünme değişimi eğrisel yapıdadır. Yani büyüme ve çözünme hızları ΔC ile lineer olarak değişmemektedir. $G=K_G \cdot \Delta C^n$ şeklinde tanımlanabilecek büyüme hız eşitliğindeki K_G ve n değerleri $\log G - \log \Delta C$ grafiği ile bulunabilir.

Büyüme bölgesinde yüzey şarjından bağımsız büyüme saptandığı için, aynı partikül boyutu için tüm deneysel noktalar birlikte kullanılırsa ortalama bir n değeri tespit edilebilir (Şekil 6.11).



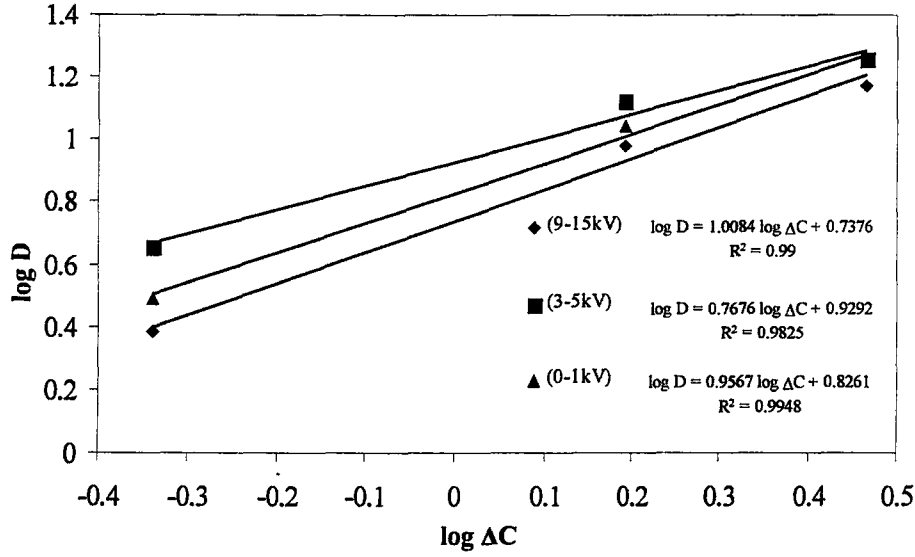
Şekil 6.11 Üç farklı yüzey şarjına sahip -425+300µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin ortalama büyüme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Elde edilen korelasyon katsayısının yüksekliği yüzey şarjından bağımsız büyümenin geçerli olduğunu göstermektedir. Diğer partikül boyutları için oluşturulan grafikler Ek C'de Şekil C.2'de verilmiştir. Tablo 6.1, belirlenen n ve K_G değerlerini vermektedir.

Tablo 6.1 Potasyum şapı partikül boyutuna göre ortalama büyüme hızları için elde edilen K_G ve n değerleri.

Partikül Boyutu (µm)	n	K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$	R^2
-425+300	1.49	0.671	0.9910
-250+212	1.32	0.727	0.9858
-212+180	1.24	0.742	0.9863

Elde edilen sonuçlara göre partikül boyutu düştükçe n azalırken K_G artmaktadır. Buna karşılık aynı işlemi çözünme bölgesinde uygulamak mümkün değildir. Diğer bir tanımla büyüme hızında gözükmeyen yüzey şarjına bağlı büyüme olayı, çözünme bölgesinde görülmektedir. Şekil 6.12'de verilen log D - log ΔC grafiği, farklı yüzey şarjına sahip aynı boyut bölgesi kristallerin farklı K_D ve n değerlerine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.12 Üç farklı yüzey şarjına sahip -425+300µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Diğer partikül boyut bölgesindeki kristallere ait benzer grafikler, Ek C’de Şekil C.3’de verilmiştir.

Tablo 6.2 Potasyum şapı partikül boyutuna ve yüzey şarjına göre çözünme hızları için elde edilen n ve K_D değerleri.

Partikül Boyutu (µm)	n			K_D $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$		
	0-1kV	3-5kV	9-15kV	0-1kV	3-5kV	9-15kV
-425+300	1	0.77	1	0.82	0.92	0.73
-250+212	1.26	1.29	1.32	0.76	0.96	0.98
-212+180	1.32	1	1.21	0.86	0.83	0.88

Tablo 6.2 üç farklı partikül boyut bölgesi için elde edilen n ve K_D değerlerini vermektedir. Tablo 6.1 ve 6.2’nin değerlendirilmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Potasyum şapı kristallerinin büyümesinde, reaksiyon kademesi olarak adlandırılan ve yüzeydeki olayları temsil eden toplam etki, difüzyon nedeniyle oluşan etki kadar etkindir. Bu sonucu n değerlerinin birden büyük olmasından ve Şekil 6.7’de verilen büyüme şekillerinden anlamak mümkündür.

- b) Durgun ortamda ve sabit sıcaklıkta yürütülen kristal büyüme işleminde hidrodinamik koşulların (akım hızı, modeli gibi) etkisi yoktur. Durgun ortamdaki difüzyon tabakası, akışkan akımlı ortama göre daha kalındır ve difüzyonun etkisi durgun ortamda daha belirgindir. Büyümedeki merteye (n) değerlerinin, partikül boyutu düştükçe düşmesi, yüzey olaylarının etkisinin azaldığını, difüzyon kademesinin etkisinin arttığını göstermektedir. Buna karşılık, büyüme hız sabitinin (K_G) artması, difüzyonun etkin olması nedeniyle oluşan büyüme hızı düşüşünü karşılamaktadır.
- c) Çözünmede n değerlerinin birden farklı olabilmesi, difüzyon harici ilave bir etkinin varlığını göstermektedir. Ancak bu etki yüzey şarjı ile doğrudan ilişkili değildir.
- d) Yüzey şarjının büyüme hızına etkisi, sadece $-212+180 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerde ve yüksek aşırı doygunluklarda hissedilmektedir (Ek C'de Şekil C.1).
- e) Büyüme sırasındaki şekil değişikliği, projeksiyon alanındaki değişmelere göre yapılan ölçümlerin duyarlılığını düşürmektedir. 9-15 kV bölgesinde ayrılan büyük boyutlu ($-425+300 \mu\text{m}$) kristallerde önemli şekil değişiklikleri gözlenmiştir. Ayrıca, 0-1 ve 3-5 kV bölgelerinde ayrılan daha küçük boyutlu kristallerde şekil değişiklikleri görülmüştür.

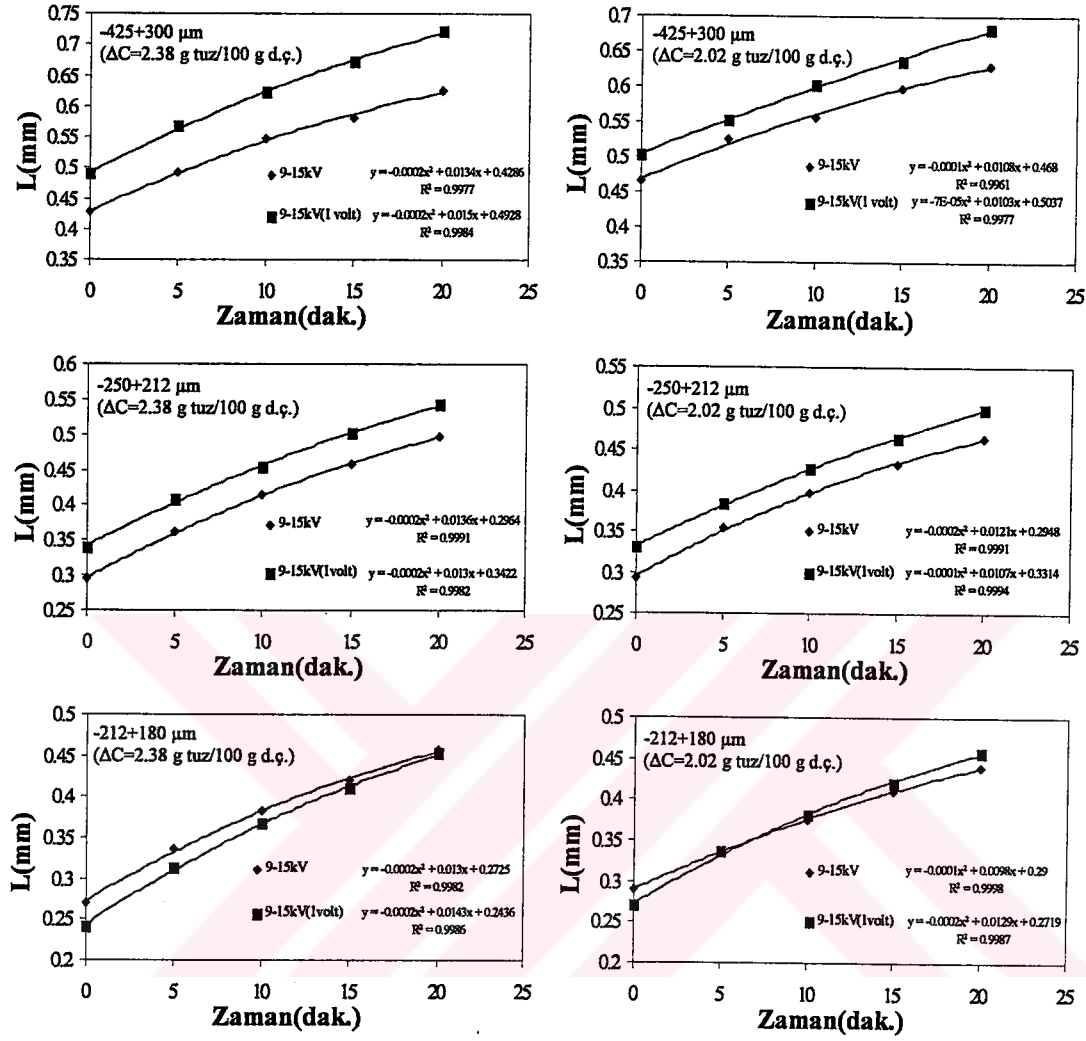
Şahin[2], amonyum şapı ile yürüttüğü benzer deneylerde, $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerde yüzey şarjına göre çok az bir fark hissedildiğini, $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu olanlarda ise yüksek şarjlıların daha düşük büyüme hızı verdiğini belirlemiştir. Potasyum şapı için belirgin fark muhtemelen daha düşük fraksiyonlardadır.

6.1.3 Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi

Bu grup deneylerde, tek kristal hücreindeki çözeltiye elektrolize neden olmayacak ve kristal yüzeyine elektriksel potansiyel yükleyecek olan 1 Volt'luk sabit doğru akım gerilimi uygulanarak ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümlerde, $-425+300\mu\text{m}$, $-250+212\mu\text{m}$ ve $-212+180\mu\text{m}$ boyutlu çok düşük yüklü olan (9-15kV'da sınıflandırılan) ve $-250+212\mu\text{m}$ boyutlu en yüksek yüzey yüküne sahip olan (0-1 kV'da sınıflandırılan) potasyum şapı aşırı kristalleri kullanılmıştır.

Şekil 6.13, 1 Volt DC gerilim altındaki büyüme deneylerinden elde edilen, kristal boyutunun zamanla değişimini göstermektedir. Gerilimsiz deneylere benzer olarak,

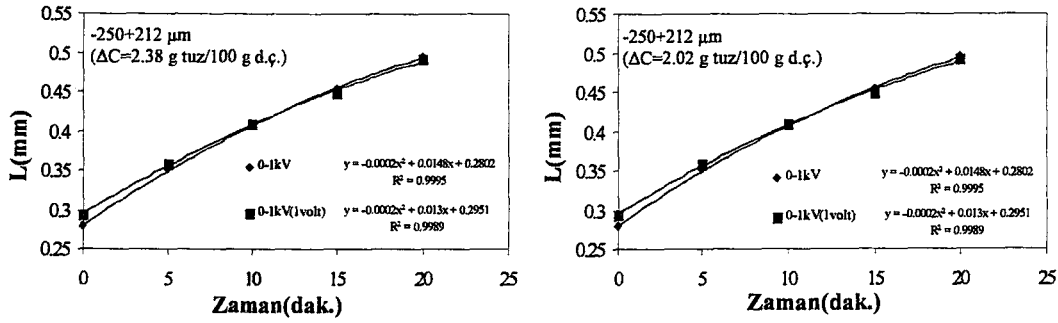
boyutun zamanla değişiminde eğrisellik görülmekte ve kristal boyutu arttıkça büyüme hızı düşmektedir.



Şekil 6.13 Farklı boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümesindeki eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüyen -425+300 μm ve -250+212 μm boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerin eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi oldukça paraleldir. Oysa, gerilimli ortamda büyüyen -212+180 μm boyutlu benzer yüzey yüklü kristallerdeki değişim, gerilimsiz ortamda büyüyenlere göre az da olsa farklıdır. Bu sonuç, partikül boyutu düştükçe elektrik geriliminin etkisiyle aşırı kristalinin daha hızlı büyüdüğünü ve büyümede hız saçılımının olacağını göstermektedir. -250+212 μm boyutlu yüksek yüzey yüküne sahip olan kristaller durumunda, gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüyen aşırı kristallerinin partikül boyutlarının hemen hemen aynı şekilde değiştiği görülmektedir(Şekil 6.14). Bu da

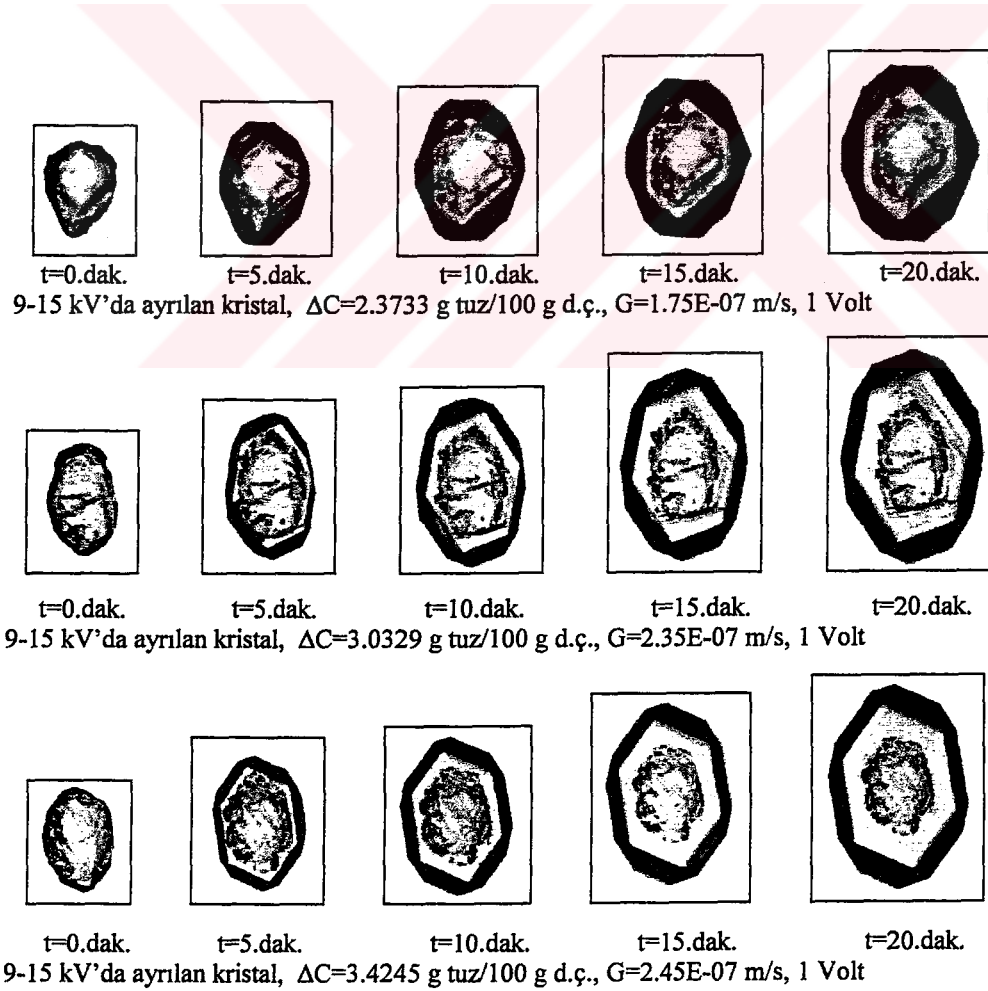
yüzey yüklü kristal üzerinde elektrik geriliminin çok etkin olmadığını işaret etmektedir.



Şekil 6.14 Yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilim altındaki büyümesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Gerilimli ortamda büyütülen $-212+180 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerinin tipik görünüşleri

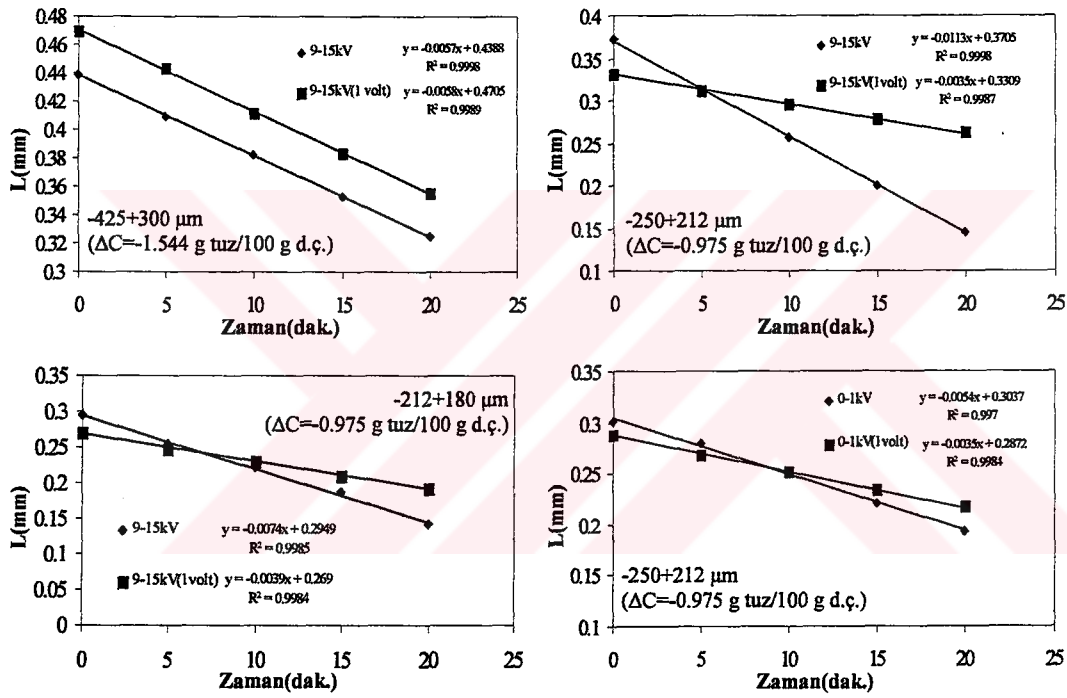
Şekil 6.15'te verilmiştir.



Şekil 6.15 9-15 kV'da ayrılmış, $-212+180 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum şapı kristal şekillerinin zamanla değişimi.

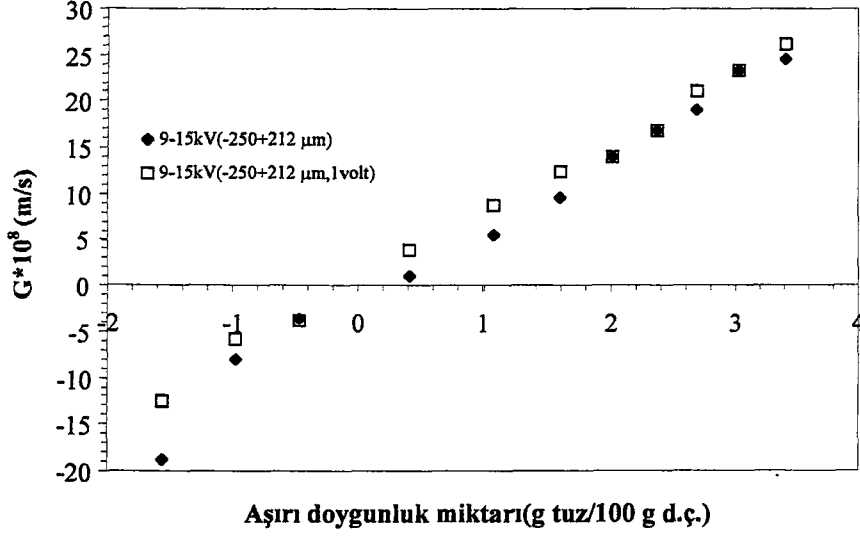
Şekillerden görüldüğü gibi, düzgün yapıda olmayan aşırı kristalleri büyüdükçe kendi yüzeylerini onarmakta ve oktahedral şeklinde mükemmelleştirmektedirler. Bunun yanı sıra, büyüyen yüzeylerin hatları zaman geçtikçe iyice sivrileşmektedir. Diğer elek fraksiyonlarına ait kristallerin gerilimli ortamda büyüme ve çözünme resimleri Ek B-2’de verilmiştir.

Çözünme işleminde elektrik geriliminin etkisi, Şekil 6.16’da gösterilmiştir. Gerilimli ortamda $-425+300 \mu\text{m}$ boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerinin çözünmesi, gerilimsiz ortama göre hiç farklı değildir. Grafiklerdeki doğruların eğimleri hemen hemen aynıdır.



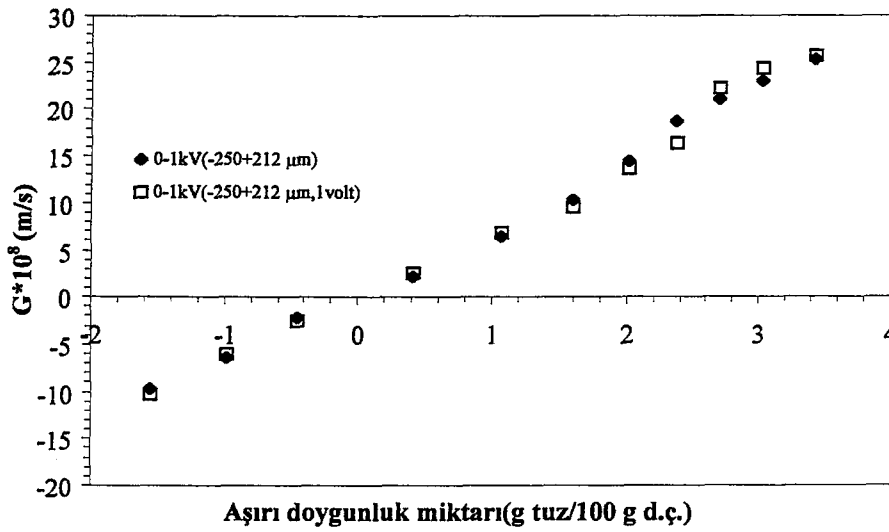
Şekil 6.16 Yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilim altındaki çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

$-250+212 \mu\text{m}$ ve $-212+180 \mu\text{m}$ boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerde ise doğruların eğimlerinde bir farklılaşma meydana gelmektedir. 1Volt’luk elektrik gerilimi etkisi ile düşük yüzey yüklü kristaller daha yavaş çözünmekte ve çözünme hızlarında saçılım oluşmaktadır.



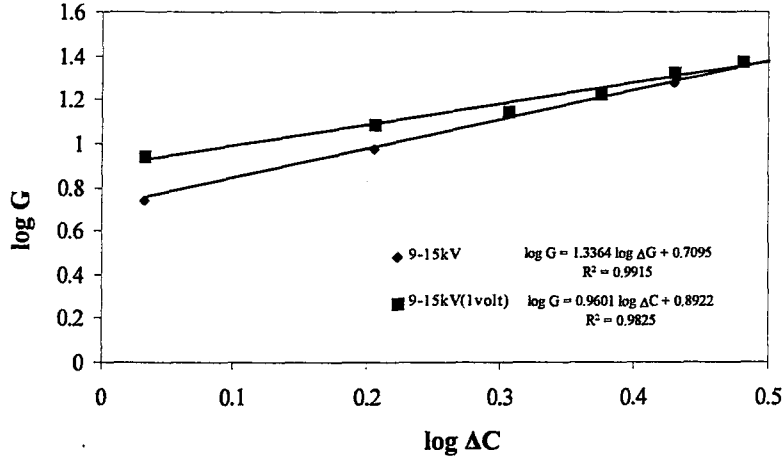
Şekil 6.17 -250+212 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Şekil 6.17’de -250+212µm boyutlu düşük yüzey yüklü aşırı kristallerinin 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme/çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi verilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi, düşük yüzey yüklü kristaller, elektrik geriliminin etkisiyle daha hızlı büyümekte ve daha yavaş çözünmektedirler. Büyüme ve çözünmedeki benzer değişimler, -212+180 µm boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerde de gözlenmiştir. -425+300 µm ve -212+180 µm boyut bölgesi kristallere ait grafikler, Ek C’de Şekil C.4’te verilmiştir.



Şekil 6.18 -250+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Diğer yandan, -250+212 μm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme ve çözünme hızlarında farklılık hemen hemen yoktur(Şekil 6.18). Şekil 6.18’de görülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi, eğriseldir.



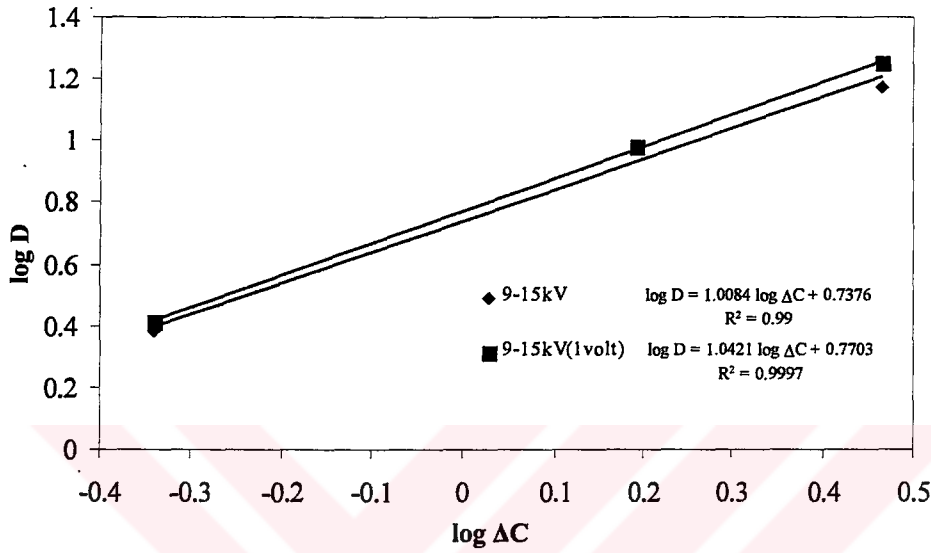
Şekil 6.19 –250+212 μm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümeleri, logG - logΔC grafiği ile ifade edilmeye çalışılmıştır. Şekil 6.19’da verilen logG - logΔC grafiğinden aynı boyut bölgesi düşük yüzey yüklü kristallerin elektrik gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümelerini karakterize eden büyüme mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G) değerleri elde edilmiştir. Diğer partikül boyutları için oluşturulan grafikler Ek C’deki Şekil C.5’te verilmiştir. Tablo 6.3 belirlenen n ve K_G değerlerini vermektedir.

Tablo 6.3 Potasyum şapının farklı partikül boyutlarına göre gerilimli ve gerilimsiz ortamda düşük ve yüksek yüzey yüklü kristallerinin büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.

Partikül Boyutu (μm)	n				K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$			
	9-15 kV		0-1 kV		9-15 kV		0-1 kV	
	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt
-425+300	1.48	1.46			0.67	0.70		
-250+212	1.33	0.96	1.22	1.24	0.70	0.89	0.77	0.76
-212+180	1.2	1.13			0.74	0.80		

Aynı şekilde çözünme işlemi de ifade edilmiştir. Şekil 6.20’de verilen logD - logΔC grafiğinden aynı boyut bölgesi yüksüz kristallerin elektrik gerilimli ve gerilimsiz ortamda çözünmelerini karakterize eden, çözünme mertebesi (n) ve çözünme hız sabiti (K_D) değerleri elde edilmiştir. Diğer partikül boyutları için oluşturulan grafikler, Ek C’de Şekil C.6’da verilmiştir.



Şekil 6.20 –425+300 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda çözünme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Tablo 6.4 farklı partikül boyut bölgesi için elde edilen n ve K_D değerlerini vermektedir.

Tablo 6.4 Potasyum şapının farklı partikül boyutlarına göre gerilimli ve gerilimsiz ortamda düşük ve yüksek yüzey yüklü kristallerinin çözünme hızları için elde edilen n ve K_D değerleri.

Partikül Boyutu (µm)	n				K_D $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$			
	9-15 kV		0-1 kV		9-15 kV		0-1 kV	
	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt
-425+300	1	1.04			0.73	0.77		
-250+212	1.32	0.94	1.26	1.15	0.98	0.86	0.76	0.78
-212+180	1.21	1.23			0.88	0.85		

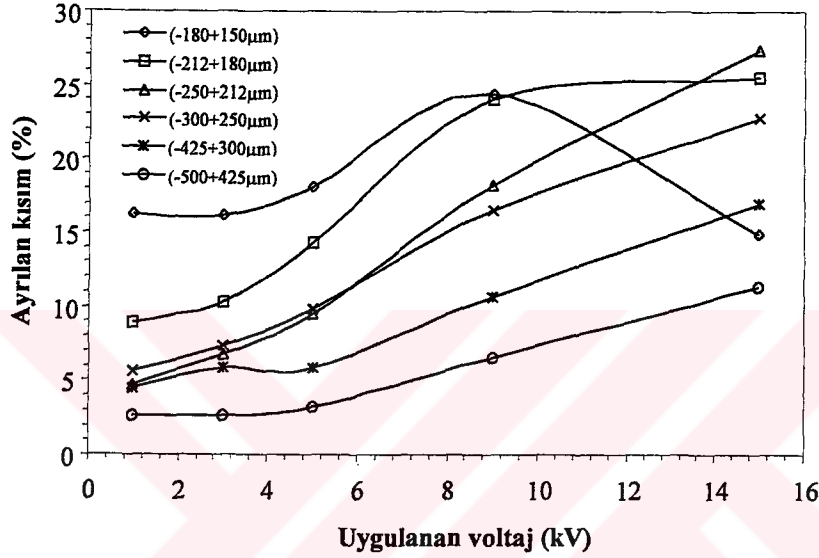
Tablo 6.3 ve 6.4'ün değerlendirilmesinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- a) n değerlerinin birden büyük olması, potasyum şapı kristallerinin büyümesinde reaksiyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir.
- b) 1 Volt gerilimli ortamda $-425+300 \mu\text{m}$ boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerin büyümedeki mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G), gerilimsiz ortamdaki ile hemen hemen aynıdır. Ancak, $-250+212 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerde gerilimli ortamdaki n ve K_G değerleri, gerilimsiz ortama göre farklılaşmaktadır. Bu durum, bu boyuttaki düşük yüzey yüklü kristallerin üzerine elektriksel geriliminin etkili olduğunu göstermektedir. Yüksek yüzey yüklü kristallerde ise, 1 Volt gerilim varlığında, n ve K_G değerlerinde, gerilimsiz ortama göre çok önemli bir farklılık yoktur. Bu durum, 1 Volt elektrik geriliminin yüksek yüzey yüklü kristaller üzerinde etkili olmadığını göstermektedir.
- c) $-250+212 \mu\text{m}$ ve $-212+180 \mu\text{m}$ boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristalleri, 1 Volt gerilim etkisinde daha hızlı büyümektedirler(Şekil 6.16 ve Ek C'de Şekil C.4).
- d) Çözünmedeki n değerleri 1'den farklıdır ve difüzyon harici bir etkinin mevcut olduğunu göstermektedir.
- e) Düşük yüzey yüklü kristallerin çözündürme işleminde, elektriksel gerilimin etkisi sadece $-250+212 \mu\text{m}$ boyut bölgesinde görülmektedir. Bu bölgedeki n ve K_D değerleri oldukça farklıdır. Diğer yandan, $-425+300 \mu\text{m}$ boyut bölgesinde, farklılık, hemen hemen yoktur ve $-212+180$ boyut bölgesinde ise sadece hissedilmektedir. Yüksek yüzey yüklü kristallere gelince, gerilimin etkisi, büyütme işleminde olduğu gibi, hemen hemen yoktur. Sözü edilen $-250+212 \mu\text{m}$ boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerde 1 Volt DC gerilimi, çözünürlüğü düşürmektedir.

6.2 Potasyum Bikromat ile Yapılan Deneyler

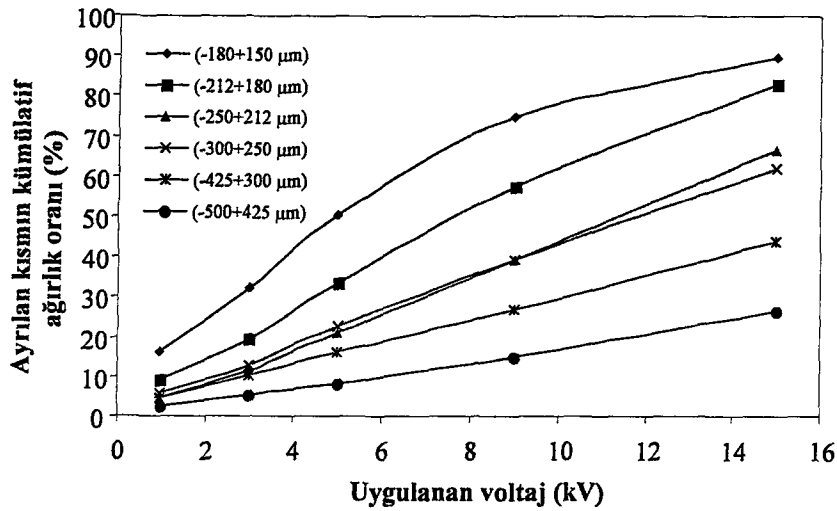
6.2.1 Potasyum bikromat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması

-500+150 μ m boyut bölgesindeki potasyum bikromat kristallerinin altı farklı elek fraksiyonunun elektrostatik ayırıcıda farklı voltajlarda ayrılmasıyla elde edilen yüzey potansiyeli dağılımı Şekil 6.21’de grafiksel olarak ve Ek-A Tablo A.4’te ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir.



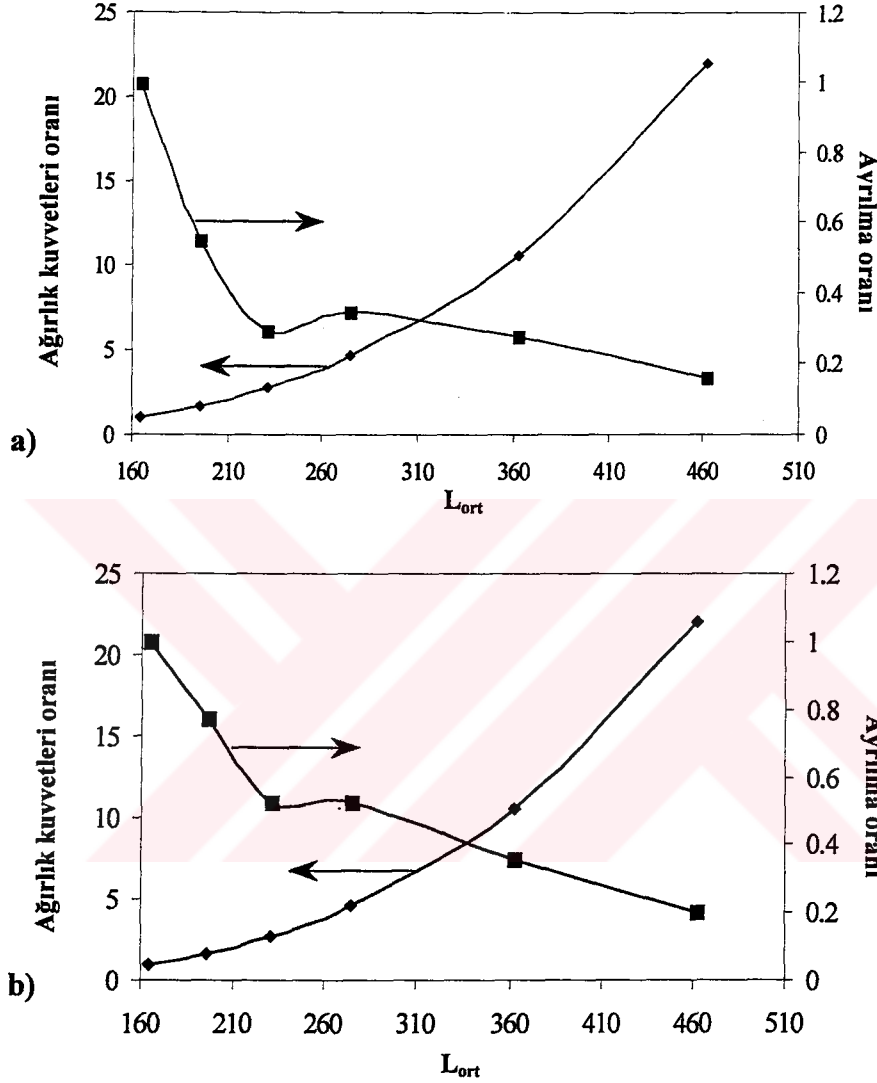
Şekil 6.21 Potasyum bikromat kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyeli dağılımları.

Şekil 6.21’den görüleceği gibi, en büyük yüzey yükü en küçük kristallere aittir. Partikül boyutu arttıkça partikül yüzey yüklerinde belirgin bir azalma meydana gelmektedir.



Şekil 6.22 Potasyum bikromat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.

Bölüm 6.1.1’de uygulandığı gibi, ağırlık kuvvetlerinin etkisini anlamak için, Şekil 6.2’de verilen kümülatif yük dağılımı eğrisinden, Şekil 6.4’te yapıldığı gibi, ağırlık kuvvetlerinin oranı ve ayrılan fraksiyonların ağırlık oranı iki farklı ayırma voltajı için hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 6.23(a,b)’de gösterilmiştir.



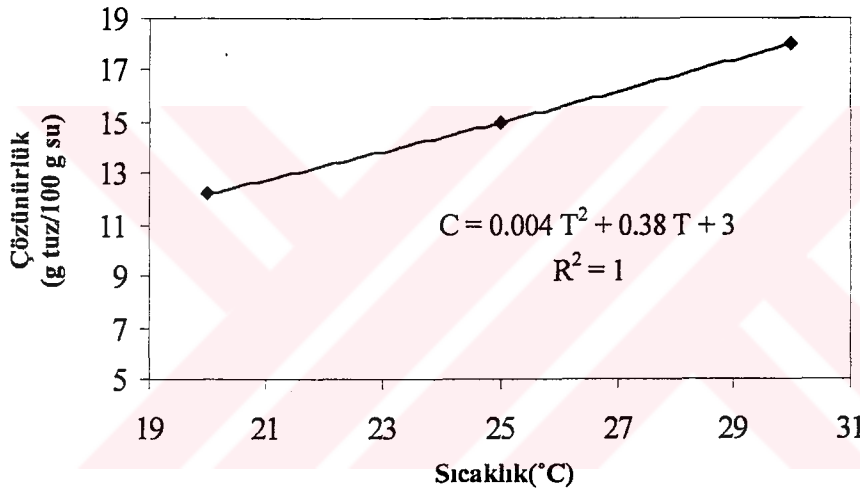
Şekil 6.23 (a)1 kV ve (b)9 kV’da ayrılan potasyum bikromat kristallerinin ağırlık kuvvetleri oranının ve ayrılma oranının boyutla değişimi.

Potasyum şapı durumunda olduğu gibi, potasyum bikromatta da ağırlık kuvvetleri oranının 20 kat değişimine karşılık, ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı değişimi yaklaşık 5 kat civarındadır. Bu nedenle, partiküllerin partikül boyutunun bir fonksiyonu olarak yüzey yükü taşıdıkları söylenebilir. Gerçekte bu durum Ek-A Tablo A.4’te $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu fraksiyonlar için daha kolay görülmektedir.

Şekil 6.22'den görüleceği gibi, özellikle 425 µm üzerindeki boyutlarda yüzey potansiyeli giderek önemini kaybetmektedir.

6.2.2 Potasyum bikromat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi

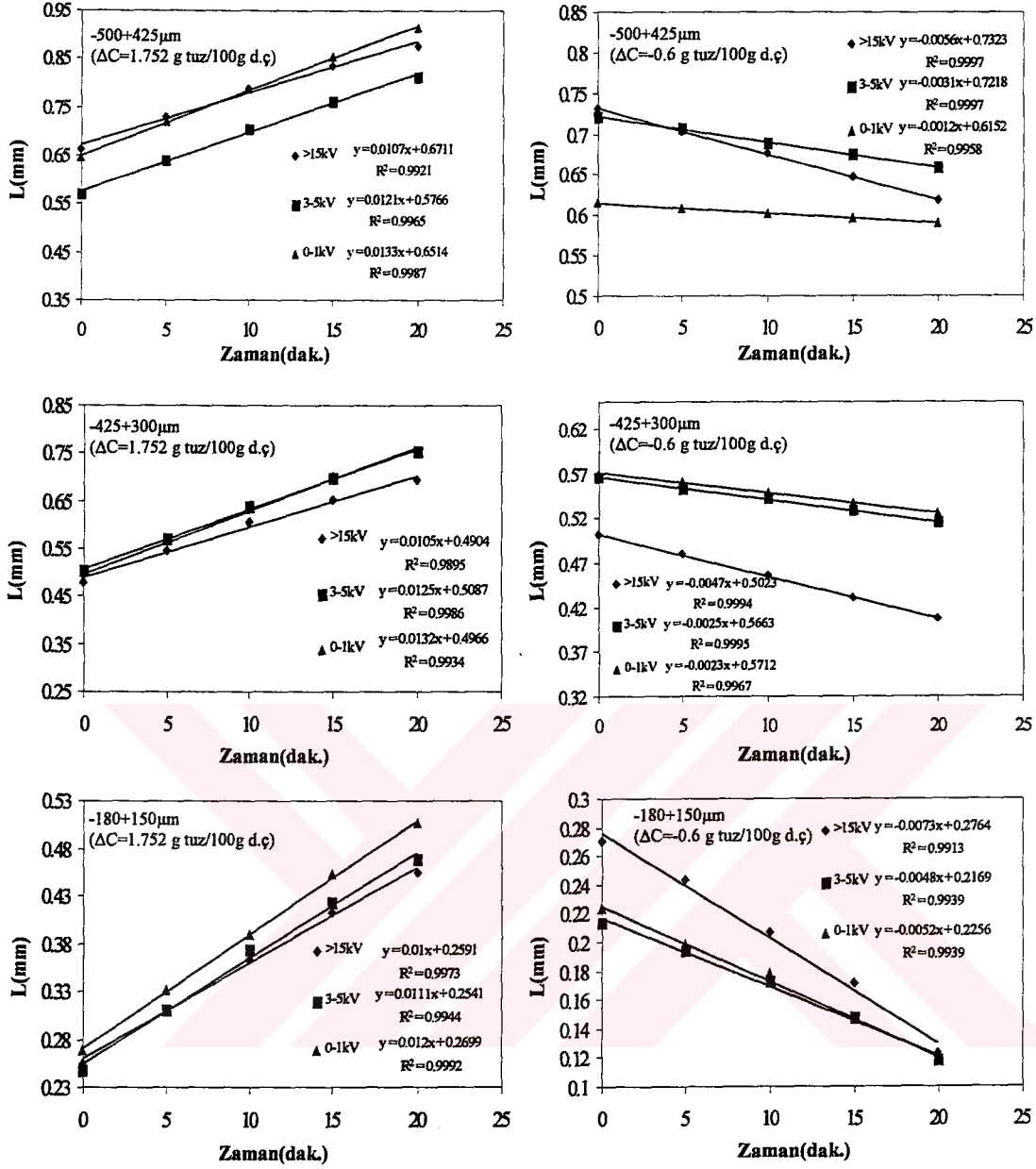
Durgun ortam tek kristal hücresinde, sabit sıcaklıkta verilen aşırı soğumalı ve aşırı ısınmalı ortamda, büyüme ve çözünme ölçümleri yapılmıştır. Deneysel olarak belirlenen aşırı soğuma veya aşırı ısınma değerlerinden aşırı doymunluk/doymamışlık değerlerine geçebilmek için Şekil 4.24'te verilen çözünürlük eğrisinin ilgilenilen sıcaklık bölgesi gözönüne alınmış ve çözünürlük-sıcaklık ilişkisi için uygun bir eşitlik kullanılmıştır (Şekil 6.24).



Şekil 6.24 Potasyum bikromatın sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi[10].

Bu eşitlik kullanılarak, doymunluk sıcaklığından gidilerek doymunluk konsantrasyonu ve deneylerin yürütüldüğü sıcaklıklardan aşırı doymunluk/doymamışlık belirlenmiştir. Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış potasyum bikromat kristallerinin büyüme hızları Bölüm 5.5'te tanımlandığı gibi, tek kristal hücresinde ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, -180+150, -425+300 ve -500+425 µm boyutlu kristallerin 0-1 ve 3-5 kV'larda ayrılan ve 15kV'a kadar ayrılmayan fraksiyonları incelenmiştir.

Büyüme ve çözünme deneyleri sırasında kristal boyutunun zamanla değişimi, farklı boyutlu kristaller için Şekil 6.25'te verilmiştir.

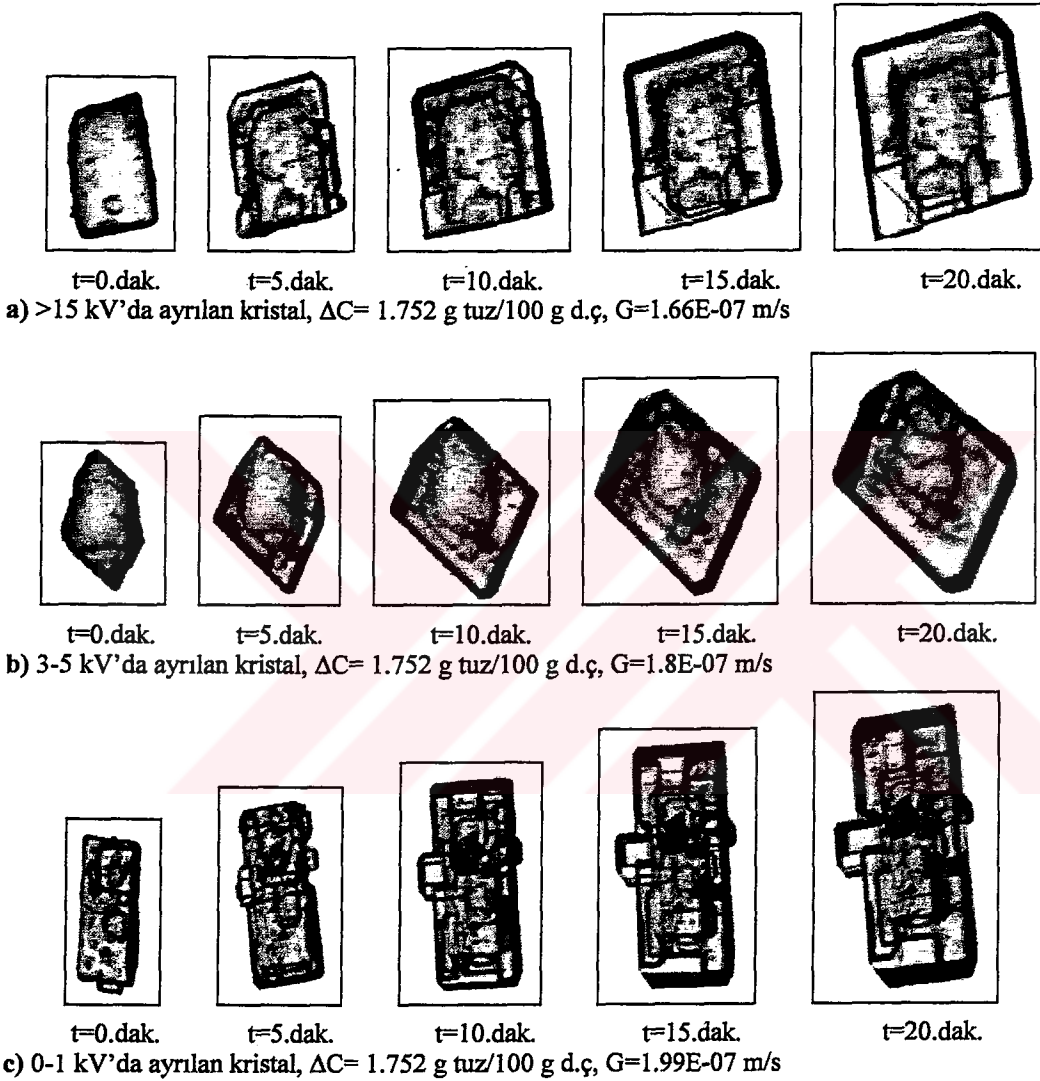


Şekil 6.25 Potasyum bikromat kristallerinin büyümesi ve çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Bu şekillerden görüleceği gibi, 0-1 ve 3-5 kV'larda ayrılan (yüksek yüzey yüklü) kristallerin büyüme ve çözünme hızları birbirine benzemekte ve bu nedenle boyut değişimleri, yakın eğimli doğrular halinde değişmektedir. Buna karşılık, 15 kV'a kadar ayrılmayan (çok düşük yüzey yüklü) kristallerin hem çözünme hem büyüme davranışı öncekilerden farklıdır. Bu sonuç, potasyum bikromatın hem büyümesinde hem çözünmesinde saçılım olduğunu göstermektedir. Bu sonuç daha evvelki araştırmacıların [66] bulgularına benzemektedir.

Şekil 6.25'ten, büyüme ve çözünmelerdeki davranışın CCG modeline uyduğu, Janse ve Jong'un[59] iddia ettikleri ve potasyum şapında karşılaştığı gibi (Şekil 6.6) büyüme sırasında büyüme hızının düşmesi davranışının olmadığı görülür.

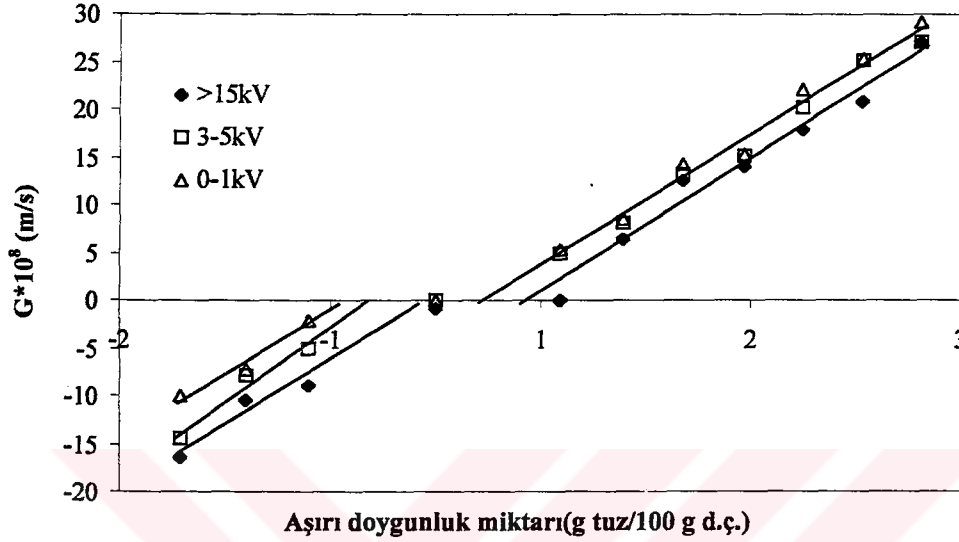
Büyütülen kristallerin tipik resimleri Şekil 6.26'da, tüm deneylere ait kristal resimleri ise Ek D-1'de verilmiştir.



Şekil 6.26 (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV'larda ayrılmış, $-180+150$ μm boyutlu potasyum bikromat kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi.

Potasyum bikromat kristallerinin resimlerinden, düşük yüzey potansiyelli aşı kristallerinin yüzey pürüzlüğü açısından daha düzgün yüzeylere sahip olduğu, buna karşılık yüksek yüzey yüklü olanların yüksek pürüzlüğüne sahip olduğu, büyüme sırasında pürüzlüğün arttığı görülmektedir. Böyle bir durum, kristalin yüzeylerinde homojen olmayan yüzey potansiyel dağılımını göstermektedir.

-425+300 μ m bölgesindeki potasyum bikromat aşırı kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi Şekil 6.27’de verilmiştir. Bu şekilden, yüzey potansiyeli kavramı kullanılmadığında, diğer ifadesiyle, tüm kristaller hiçbir ayırım gözetmeksizin birlikte değerlendirildiğinde, büyüme ve çözünmede belirgin bir saçılım olduğu görülür.



Şekil 6.27 Yüzey yüklerine göre ayrılmış -500+425 μ m boyutlu potasyum bikromat kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi.

Şekil 6.27’deki deneysel sonuçlara göre, en yüksek yüzey potansiyeline sahip (0-1kV bölgesinde ayrılan) kristaller en yüksek büyüme hızına sahip, ancak, biraz daha düşük yüzey potansiyeli olan (3-5 kV bölgesinde ayrılan) kristallerinkine yakındır. Çok düşük yüzey yüküne sahip (15kV’a kadar ayrılmayan) kristallerin büyüme hızı belirgin şekilde düşüktür. Buna karşılık, çözünme hızlarındaki davranış büyümenin tam tersidir. Bu veriler, Şahin[2] tarafından farklı maddeler ile yürütülen benzer deney sonuçlarına uymamaktadır. Şahin, K_2SO_4 , H_3BO_3 , $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ve $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ ile yürüttüğü deneylerde, yüksek yüzey potansiyeline sahip kristallerin daha düşük büyüme ve daha yüksek çözünme hızlarına sahip olduğunu göstermiştir. Bu iki sonucun karşılaştırılmasından, kristal yüzey potansiyelinin, büyüme ve çözünmeyi her zaman aynı yönde etkilemediği ortaya çıkar. Bu farklılığın nedeni Şahin ve Bulutcu[75] tarafından gösterildiği gibi birbiri ile yarışan iki mekanizmanın varlığından kaynaklanmaktadır. Bunlar:

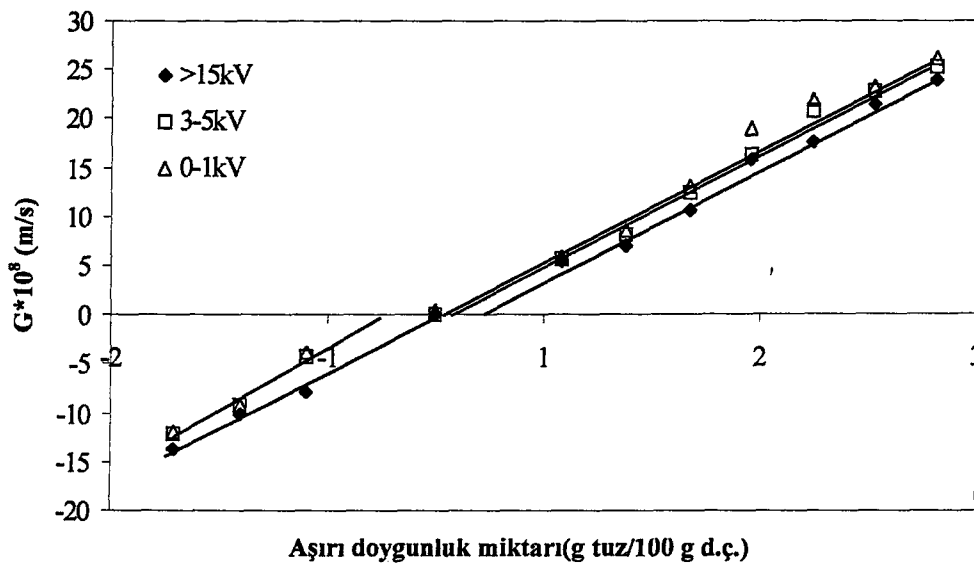
- Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, elektriksel çift tabaka nedeniyle kütle transferine ek bir direnç oluşturarak büyüme hızının düşmesine neden olurlar.

- b) Yüksek yüzey potansiyelli bölgelerin elektriksel yük nedeniyle denge çözünürlüğü daha düşüktür (Knapp etkisi) ve bu nedenle yüksüz duruma göre tanımlanan doygunluk değerine göre, görünür aşırı doygunluğu yüksektir. Bu olay gerçekte aşırı doygunluktaki saçılım olarak tanımlanır. Bu durumdaki kristaller göreceli olarak daha hızlı büyürler.

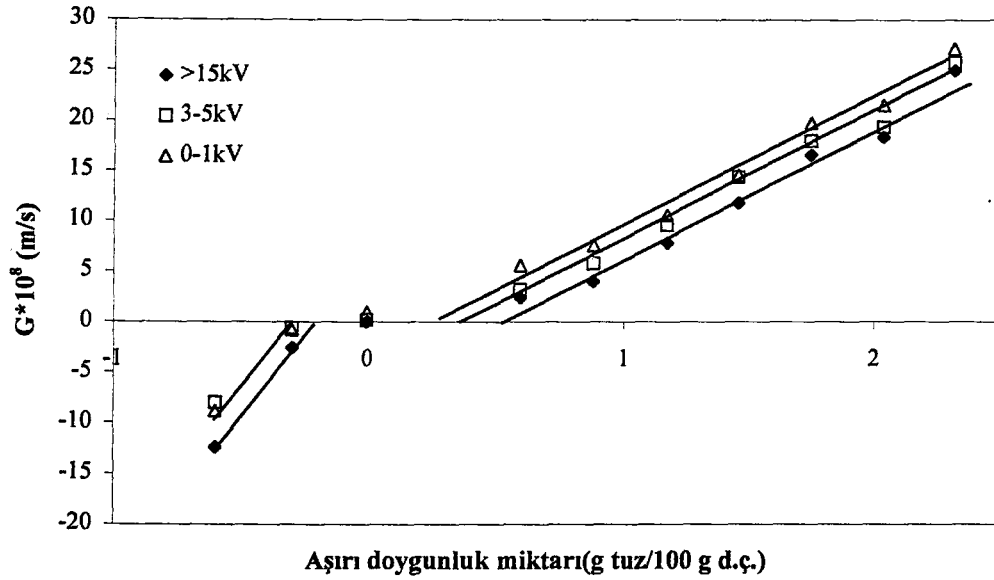
Bu etkilerin her ikisi de tüm yüzey potansiyeli taşıyan kristallerde mevcut olup, daha etkin olan mekanizma olayın yönünü etkilemektedir.

Şekil 6.27'deki büyüme değerlerinin aşırı doygunlukla değişiminin lineer olduğu varsayılarak çizilen doğrulardan, ikinci etkinin daha etkin olduğu açıkça görülür. Yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk değeri, çok düşük yüzey yüklü olanlardan çok daha düşüktür. Büyüme doğrularının birbirine hemen hemen paralel olması, kütle iletiminde önemli bir sınırlamanın oluşmadığını göstermektedir.

Şekil 6.27'nin diğer önemli bir özelliği, büyüme ve çözünmenin olmadığı "ölü" bir bölgenin varlığıdır. Bu konu önceki araştırmacılar tarafından da $\{001\}$ ve $\{00\bar{1}\}$ yüzeyleri için gösterilmiştir[66,67]. Deneylerimizde kullanılan gelişigüzel yapıli kristallerin benzer özelliği göstermesi, büyüme ve çözünme arasındaki "ölü" bölgenin diğer yüzeylerde de mevcut olduğuna işaret etmektedir. Benzer büyüme ve çözünme deneyleri, $-425+300 \mu\text{m}$ ve $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu kristaller için de yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.28 ve 6.29'da verilmiştir. Her iki şekildeki eğilimler, Şekil 6.27'dekilerle aynıdır.



Şekil 6.28 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-425+300 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum bikromat kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

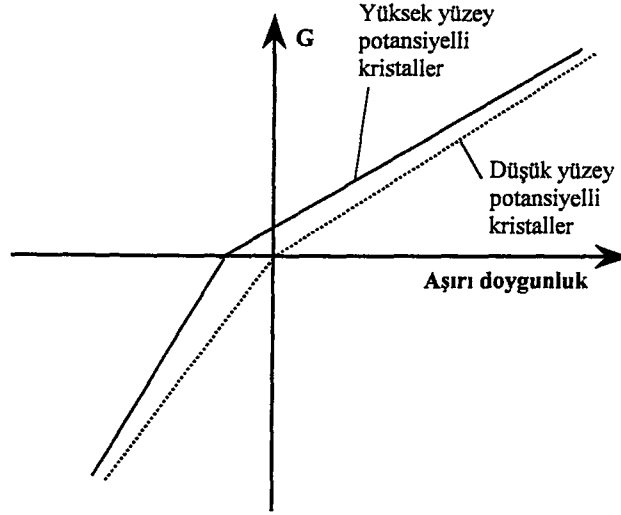


Şekil 6.29 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum bikromat kristallerinin tek kristal büyüme hücrelerinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymunlukla değişimi.

Yukarıda bahsedildiği gibi, yüzey potansiyelindeki farklılık nedeniyle birbiri ile yarışan iki farklı etkiden daha etkin olanı, olayı kontrol etmektedir. Ancak, diğer etkiyi de hissetmek mümkün olmalıdır. Düşük aşırı doymunluklarda kütle iletim hızı düşük olup, bu bölgede yüzey potansiyeli nedeniyle oluşan çözünürlük farkı etkisinin en yüksek değerindedir. Buna karşılık, yüksek aşırı doymunluklarda kütle iletim hızı yüksek olduğu için yüzey yükü nedeniyle oluşan çözünürlük farkının etkisi azalacaktır.

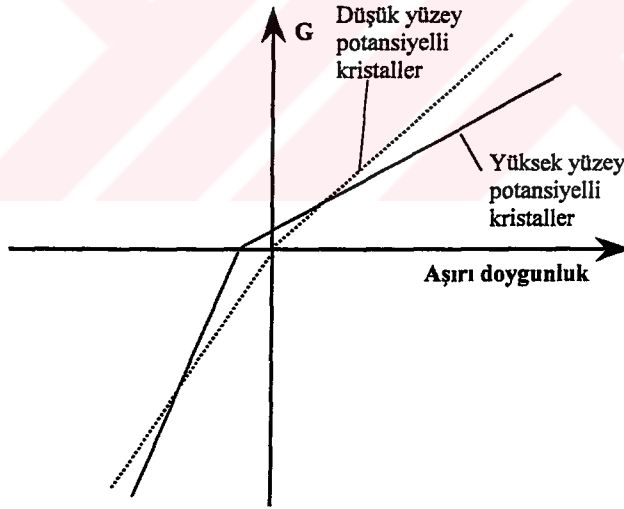
Sonuç olarak, farklı yüzey potansiyelli kristallerin büyüme ve çözünme hızları arasındaki fark, düşük ΔC 'lerde en büyük olmalı ve fark, ΔC arttıkça kısmen de olsa azalmalıdır.

Şekil 6.30, teorik olarak elde edilmesi gereken büyüme/çözünme hız davranışını şematik ve abartılı olarak göstermektedir. Bu şematik gösterimde potasyum bikromatta var olan "ölü" bölge özelliği kullanılmamıştır.



Şekil 6.30 Yüzey potansiyel farkından kaynaklanan ve çözünürlük değişiminin etkin olduğu durumdaki büyüme/çözünme davranışı.

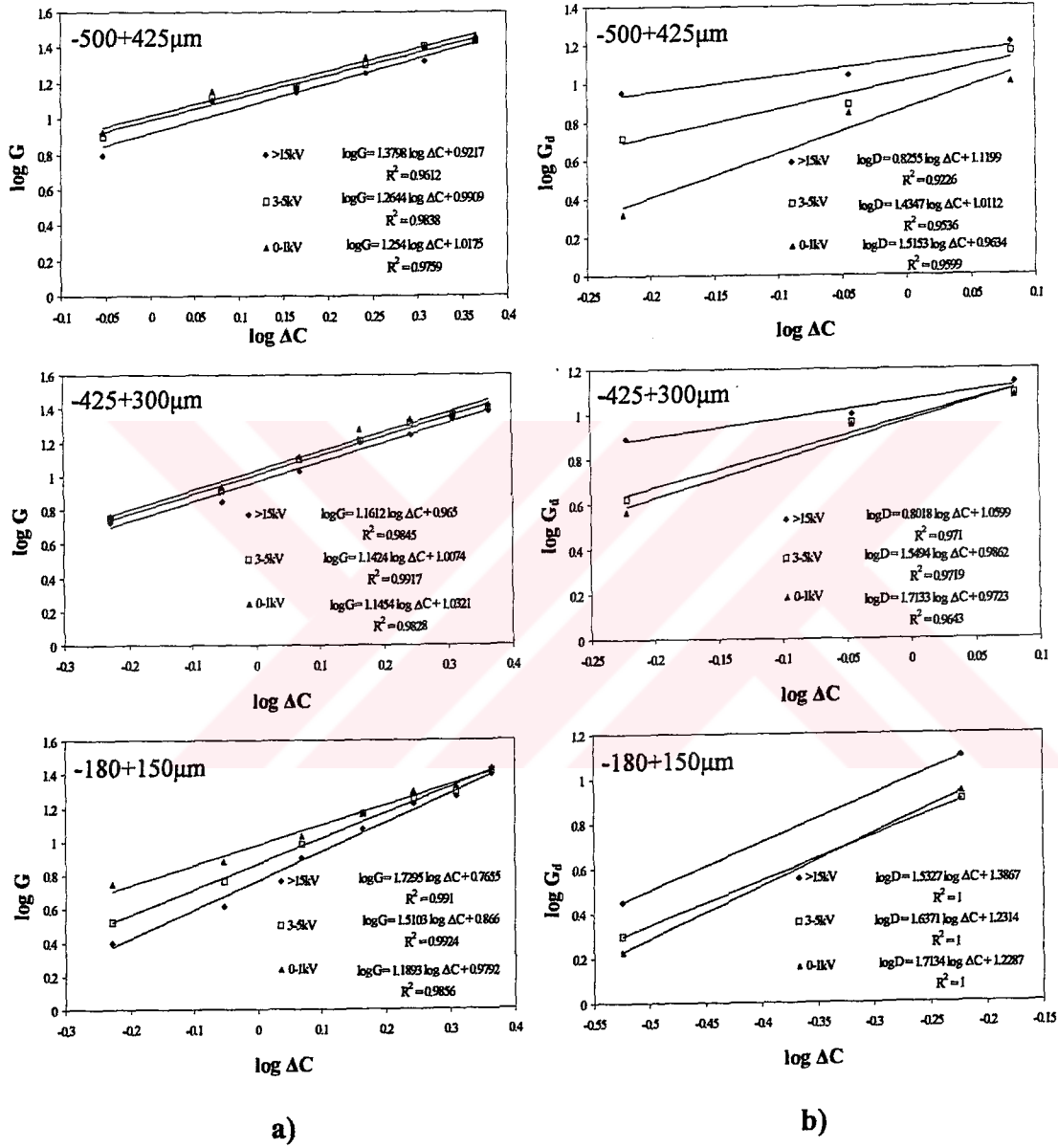
Benzer kavram kütle iletim hızının etkin olduğu durum için düşünülürse, Şekil 6.31'e benzer bir eğilim ortaya çıkmalıdır.



Şekil 6.31 Yüzey potansiyel farkından kaynaklanan ve kütle iletim hızının etkin olduğu durumdaki büyüme/çözünme davranışı.

Şekil 6.30 ve 6.31'deki büyüme ve çözünme davranışlarını, Şekil 6.27, 6.28 ve 6.29'da görmek zordur. Buna karşılık, $\log G - \log \Delta C$ ve $\log G_d - \log \Delta C$ grafiklerinde bu özellik, ΔC 'nin küçük değerlerindeki farkı iyice belirgin hale getirmesi nedeniyle daha rahat görülebilir. Şekil 6.32, log-log skalada, büyüme/çözünme hızlarının ΔC ile değişimini göstermektedir. Büyüme bölgesinde

Şekil 6.30'a benzer davranış ancak $-180+150 \mu\text{m}$ boyutunda görülürken, diğer boyutlarda hissedilmemektedir. Bu sonuç, büyüme sırasındaki kütle iletim hızına yüzey potansiyeli nedeniyle gelen etkinin, ancak düşük boyutlu partiküllerde hissedilebildiğini göstermektedir. Buna karşılık, çözünme bölgesinde büyük fraksiyonlarda Şekil 6.30'a benzer davranış hissedilmiştir.



Şekil 6.32 Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu potasyum bikromat kristallerinin (a) büyüme ve (b) çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Şekil 6.27, 6.28 ve 6.29’da büyümenin ΔC ile lineer olarak değiştiği görülmektedir.

“Ölü” bölge varlığı nedeniyle büyüme hızı:

$$G = K_G(\Delta C - \Delta C_0) \quad (6.6)$$

olarak ifade edilebilir. Burada ΔC_0 , büyüme bölgesindeki “ölü” bölge genişliğidir ve ΔC_0 değerlerinin tesbiti için deneysel noktalardan geçen doğrular çizilip, eğimden K_G , kayım/ K_G değerlerinden ise ΔC_0 hesaplanabilir. Benzer düşünceleri çözünme bölgesi için de uygulayabiliriz. Tablo 6.5, değişik boyut ve yüzey potansiyelli kristallerin K_G (çözünme için K_D) ve ΔC_0 değerlerini göstermektedir.

Tablo 6.5 $K_2Cr_2O_7$ kristallerinin büyüme ve çözünmesindeki kütle iletim katsayıları ve “ölü” bölge genişlikleri.

Büyüme

Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times m}{\text{g tuz} \times s} \right)$	ΔC_{0G} (g tuz/100g d.ç.)	R^2
-500+425	>15	13.340	0.4777	0.9761
	3-5	13.331	0.2436	0.9894
	0-1	14.074	0.2408	0.9876
-425+300	>15	11.359	0.1769	0.9894
	3-5	11.871	0.1228	0.9896
	0-1	12.272	0.0897	0.9747
-180+150	>15	13.013	0.5114	0.9808
	3-5	12.844	0.3877	0.9855
	0-1	12.643	0.2485	0.9837

Çözünme

Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	K_D $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times m}{\text{g tuz} \times s} \right)$	ΔC_{0D} (g tuz/100g d.ç.)	R^2
-500+425	>15	12.014	0.0895	0.8975
	3-5	15.303	0.3046	0.9401
	0-1	13.154	0.4094	0.9702
-425+300	>15	9.8715	0.1634	0.9774
	3-5	13.154	0.2549	0.9791
	0-1	13.646	0.2929	0.9602
-180+150	>15	32.226	0.2183	1
	3-5	24.884	0.2785	1
	0-1	26.545	0.2722	1

Toplam “ölü” bölge genişliği, büyüme ve çözünmeye göre ayrı ayrı bulunan genişliklerin toplamıdır. Tablo 6.6, belirlenen toplam “ölü” bölge genişliklerini vermektedir.

Tablo 6.6 $K_2Cr_2O_7$ kristallerinde büyüme ve çözünme görünmeyen toplam “ölü” bölge genişlikleri.

Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	$\Delta C_0 = \Delta C_{0G} + \Delta C_{0D}$ (g tuz/100g d.ç.)	Ortalama ΔC_0
-500+425	>15	0.567	0.588
	3-5	0.548	
	0-1	0.650	
-425+300	>15	0.340	0.367
	3-5	0.378	
	0-1	0.383	
-180+150	>15	0.730	0.639
	3-5	0.666	
	0-1	0.521	

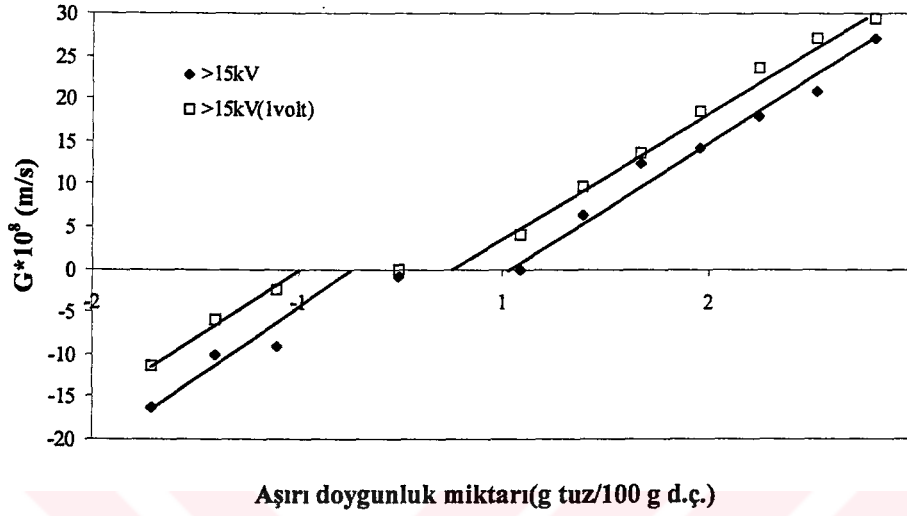
6.2.3 Potasyum dikromat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi

Bu grup deneylerde, uygulanan gerilimle kristal yüzeyine elektriksel potansiyel kazandırılmaya ve oluşan bu yapay yüzey potansiyeli altında kristal büyüme ve çözünme hızlarının ölçülmesine çalışılmıştır. Bunun için çözeltiye elektrolize neden olmayacak kadar düşük, ancak kristal yüzeyine elektriksel olarak yükleyecek kadar yüksek bir gerilim uygulanmış ve bu nedenle kristal büyüme ve çözünme deneyleri 1 Volt'luk DC gerilim altında yapılmıştır.

Önceki deneylerde, düşük yüzey potansiyelli potasyum dikromat kristallerinin daha düşük büyüme hızına sahip oldukları belirlenmiştir. Çok düşük yüzey yüklü kristaller sabit elektriksel gerilim altında yüksek yüzey yüklü kristallere benzer olarak büyürse, ister doğal yolla ister yapay yolla kazanılmış olsun, yüzey potansiyelinin etkisi gösterilmiş olur. Buna karşılık, yüksek yüzey potansiyelli kristallerde yapay olarak yaratılan yüzey potansiyelinin etkisi daha düşük olmalıdır.

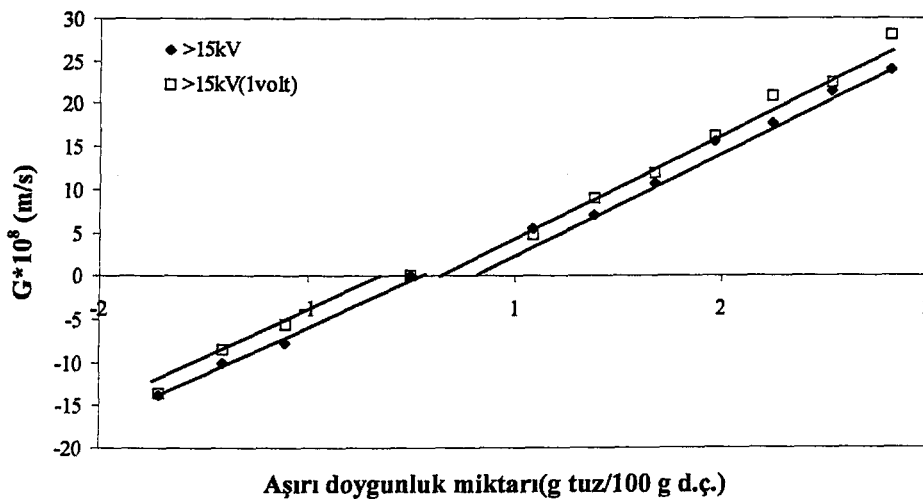
Yukarıdaki kavramları kullanarak elektriksel gerilim altında yürütülen deneylerde, -500+425, -425+300 ve -180+150 μm boyutlu kristallerin 15 kV'a kadar ayrılmayan fraksiyonu aşırı kristali olarak kullanılmıştır. Büyüyen ve çözünen

kristallerin mikroskop altında çekilen resimleri, Ek D-2'de gösterilmiştir. Özellikle büyüme resimlerinden, büyüme sırasında yüzey pürüzlülüğünde genel bir artış olduğu ve bu açıdan önceki bölümde bahsi geçen yüksek yüzey potansiyelli kristallerin büyümesine benzediği görülür.



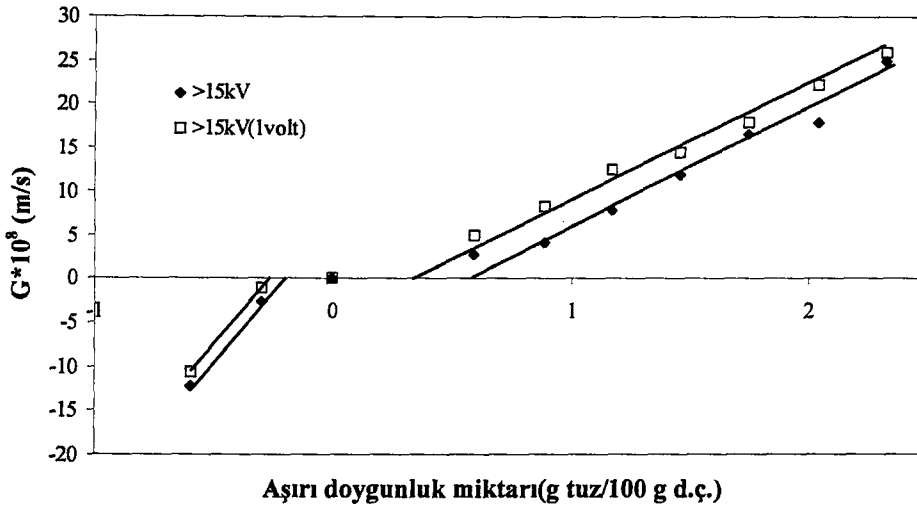
Şekil 6.33 -500+425 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Şekil 6.33'te -500+425µm boyutlu, 6.34'te -425+300µm boyutlu ve 6.35'te -180+150µm boyutlu çok düşük yüzey yüklü kristallerin doğal haldeki ve 1 Volt DC gerilim altındaki büyüme ve çözünme davranışları verilmiştir.



Şekil 6.34 -425+300 µm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

2013 YILINDA YATIRIM KURULU
DOKÜMANLARI MERKEZİ



Şekil 6.35 -180+150 μm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

Her üç şekilden de açıkça görüleceği gibi, 1 Volt gerilim altında büyüme hızları artmakta, çözünme hızları ise bastırılmaktadır. Her üç şekildeki davranış da Şekil 6.27-6.29'da verilen değişik yüzey potansiyelli kristallerin davranışına benzemektedir.

Elektriksel alan etkisiyle yaratılan yapay yüzey potansiyelinin en önemli etkisi, -500+425 μm kristal boyutunda görülmüştür.

Buna karşın, en düşük etki, partikül boyutuna göre sıra gözetmeden -425+300 μm boyutunda olmuştur. Bunun nedeni açık değildir. Ancak, Şekil 6.28'de görüldüğü gibi doğal koşullardaki yüzey potansiyel farklarında da benzer davranış vardır.

Bu deneysel sonuçlar, oluşumu ister doğal ister yapay yoldan olsun, yüzey potansiyelinin benzer büyüme ve çözünme davranışı verdiğini göstermektedir.

Tablo 6.5'in hazırlanmasında uygulanan işlemler, elektriksel gerilim altındaki deney sonuçlarına da uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.7'de verilmiştir. Bu iki tablonun karşılaştırılmasından, 1 Volt gerilim altındaki değerlerin 0-1 kV'da ayrılan aynı boyutlu kristallerinkine benzediği görülmektedir.

Tablo 6.7 1 Volt gerilim altında $K_2Cr_2O_7$ kristallerinin büyüme ve çözünmesindeki kütle iletim katsayıları ve “ölü” bölge genişlikleri.

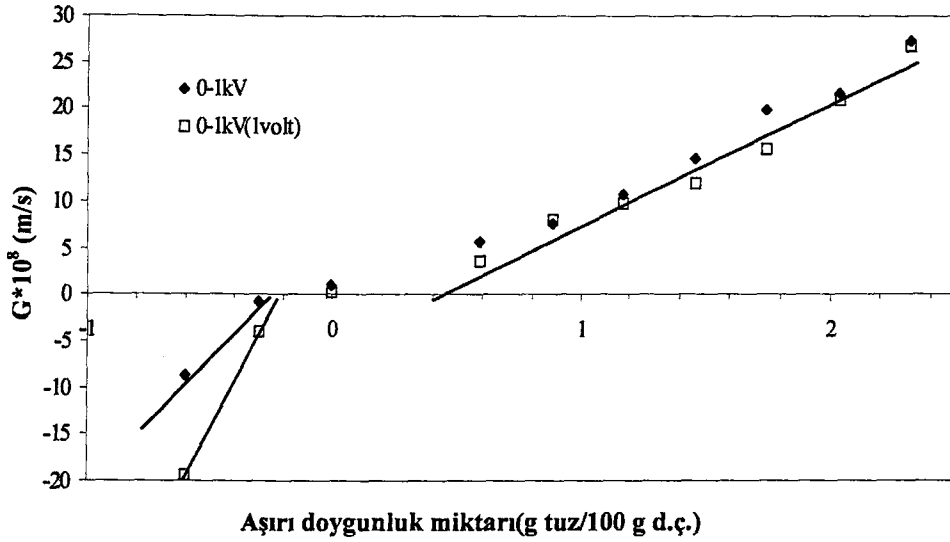
Büyüme

Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times m}{g \text{ tuz} \times s} \right)$	ΔC_{0G} (g tuz/100g d.ç.)	R^2
-500+425	>15	14.340	0.4777	0.9761
	>15(1 Volt)	15.000	0.2628	0.9906
-425+300	>15	11.358	0.1769	0.9894
	>15(1 Volt)	13.107	0.1525	0.9927
-180+150	>15	13.013	0.5114	0.9808
	>15(1 Volt)	11.939	0.1878	0.9940
	0-1	12.643	0.2485	0.9837
	0-1(1Volt)	12.486	0.3695	0.9516

Çözünme

Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	K_D $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times m}{g \text{ tuz} \times s} \right)$	ΔC_{0D} (g tuz/100g d.ç.)	R^2
-500+425	>15	12.014	0.0895	0.8975
	>15(1 Volt)	14.806	0.4534	0.9843
-425+300	>15	9.8713	0.1634	0.9774
	>15(1 Volt)	12.833	0.1815	0.9791
-180+150	>15	32.226	0.2183	1
	>15(1 Volt)	31.229	0.2605	1
	0-1	26.545	0.2722	1
	0-1(1Volt)	51.163	0.2188	1

Benzer deneyler, 0-1 kV’da ayrılan –180+150 μm boyutlu aşırı kristalleri kullanılarak yürütülmüş ve elde edilen büyüme/çözünme hızlarının ΔC ile değişimi Şekil 6.36’da verilmiştir.

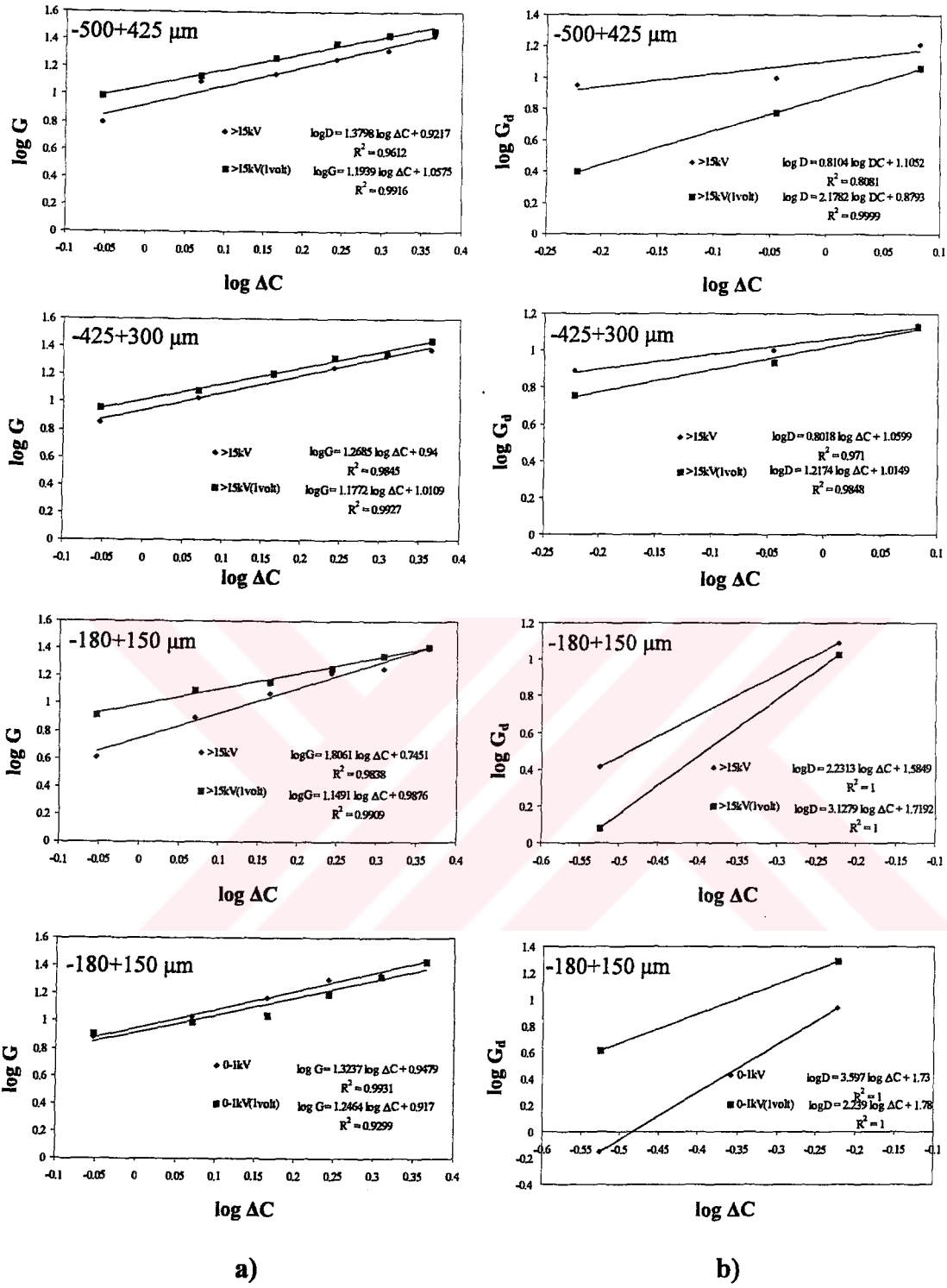


Şekil 6.36 -180+150 μm boyutlu en yüksek yüzey yüküne sahip potasyum bikromat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

Şekil 6.36'ya göre, büyüme bölgesinde, elektriksel alan uygulamalı ve uygulamaz büyüme hızları arasında önemli bir fark yoktur. Bu beklenen bir sonuçtur. Ancak, çözünme hızlarında elektriksel alan altında önemli bir artış oluşmuştur. Bu farklılığı, Şekil 6.30 ve 6.31'deki modellerle ancak kısmi olarak açıklamak mümkündür.

Şekil 6.31 ile tam benzerlik olmamasının muhtemel nedeni, "ölü" bölge varlığıdır. Bu bölgede, $\Delta C=0$ noktasının yerine bağlı olarak büyümesi (veya çözünmesi) gereken kristalin büyümemesi (veya çözünmemesi), modele tam uygunluğu engellemektedir.

Elektriksel alan etkisi ile oluşan yüzey potansiyelinin Şekil 6.30'da gösterilen modele uygunluğunu daha net görebilmek için, Şekil 6.32'ye benzer log-log değişimi, Şekil 6.37'de 1 Volt gerilim altında büyüyen/çözünen kristaller için verilmiştir. Bu şekilden, Şekil 6.30'daki modelin, çözünme bölgesinde tamamen, büyüme bölgesinde ise düşük yüzey yüklü kristaller için geçerli olduğu görülmektedir.

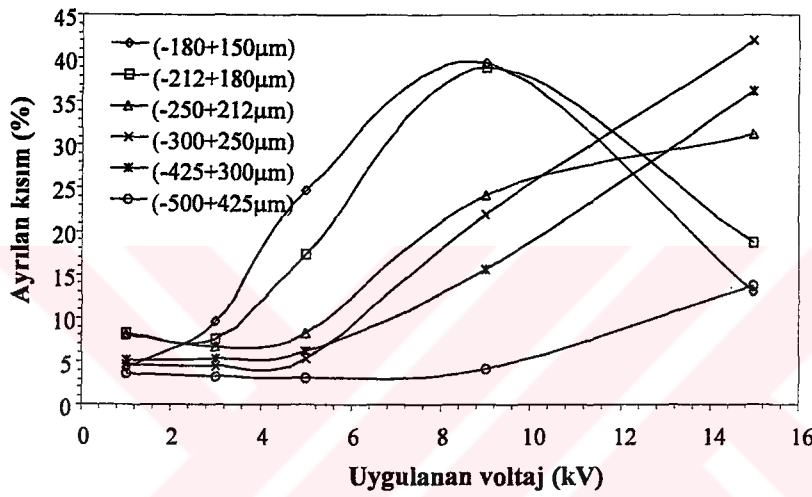


Şekil 6.37 Farklı partikül boyutlu düşük ve yüksek yüzey yüküne sahip potasyum bikromat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda (a) büyüme ve (b) çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

6.3 Potasyum Nitrat ile Yapılan Deneyler

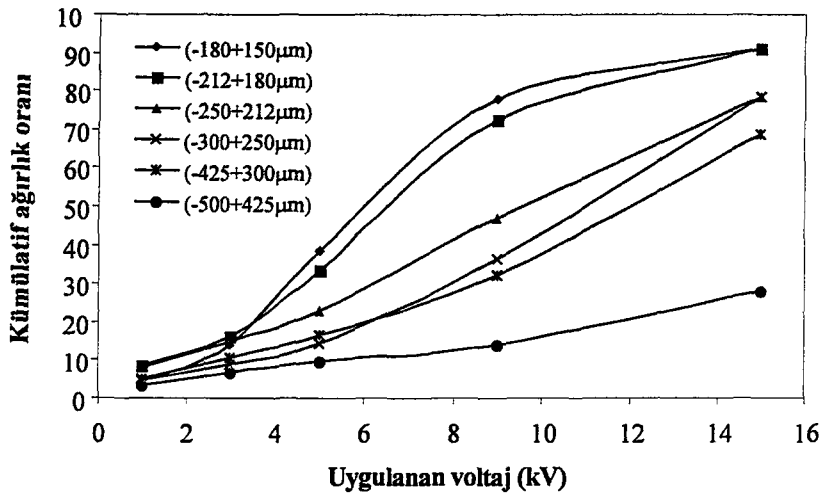
6.3.1 Potasyum nitrat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması

-500+150 μm boyut bölgesindeki altı farklı potasyum nitrat kristal fraksiyonu, öncekilere benzer olarak elektrostatik ayırıcıda uygulanan voltaj farklarına göre sınıflandırılmıştır. Uygulanan ayırma voltajları 1-3-5-9-10-15 kV değerlerindedir. Elde edilen yüzey potansiyel dağılımları, Şekil 6.38'de grafiksel olarak ve Ek A Tablo A.3'te ağırlık yüzdeleri olarak verilmiştir.



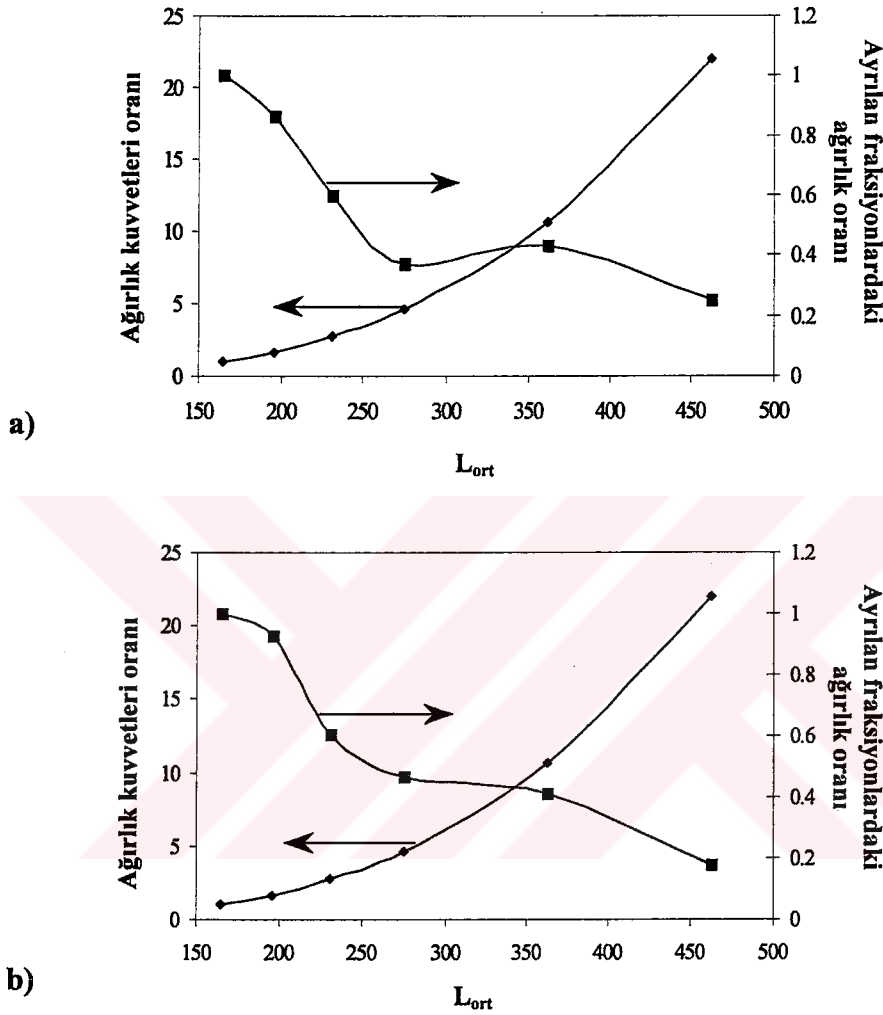
Şekil 6.38 Potasyum nitrat kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları.

Şekil 6.38'den görüldüğü gibi, -180+150 ve -212+180 μm boyutlu kristaller en yüksek yüzey yüküne sahiplerdir. Buna karşılık, partikül boyutunun artmasıyla partikül yüzey yüklerinde önemli oranda düşme görülmektedir.



Şekil 6.39 Potasyum nitrat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilim ile değişimi.

Ağırlık kuvvetlerinin etkisinin incelenmesi için bölüm 6.1.1’de yapıldığı gibi, Şekil 6.39’da verilen kümülatif yük dağılım eğrisinden 5 ve 9 kV ayırma voltajlarındaki ağırlık kuvvetlerinin oranının ve ayrılan fraksiyonların ağırlık oranının ortalama partikül boyutuna bağlı olarak değişimleri Şekil 6.40’te verilmiştir.

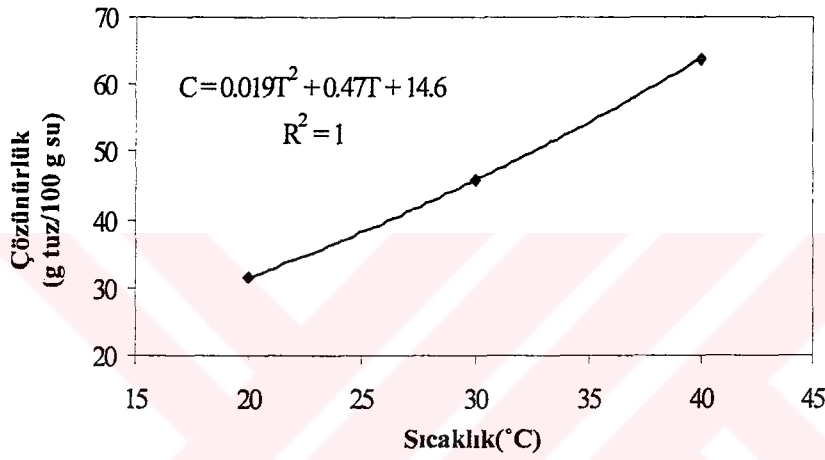


Şekil 6.40 (a)5 kV ve (b)9 kV’da ayrılan potasyum nitrat kristallere göre ağırlık kuvvetleri ve ayrılma oranının boyutla değişimi.

Potasyum bikromata benzer olarak potasyum nitratta da ağırlık kuvvetleri oranının yaklaşık 20 kat değişimine karşılık ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı değişimi 5 kat civarındadır. Bu sonuç, partiküllerin ayrılmasında yüzey potansiyelinin etkin olduğunu ve partikül yüzey potansiyelinin partikül boyutunun bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir.

6.3.2 Potasyum nitrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi

Elektrostatik ayırıcıda yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış belirli elek aralıklı potasyum nitrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının ölçümleri, durgun ortam tek kristal hücresinde sabit sıcaklıkla verilen aşırı soğumalı ve aşırı ısınmalı ortamda gerçekleştirilmiştir. Deneysel olarak belirlenen doygunluk sıcaklığına göre hesaplanan ΔT değerlerinden aşırı doygunluk/doymamışlık değerlerine geçebilmek için, Şekil 4.5'te verilen çözünürlük eğrisinin çalışılan sıcaklık bölgesi gözönüne alınarak, çözünürlük-sıcaklık ilişkisi için uygun eşitlik elde edilmiştir (Şekil 6.41).



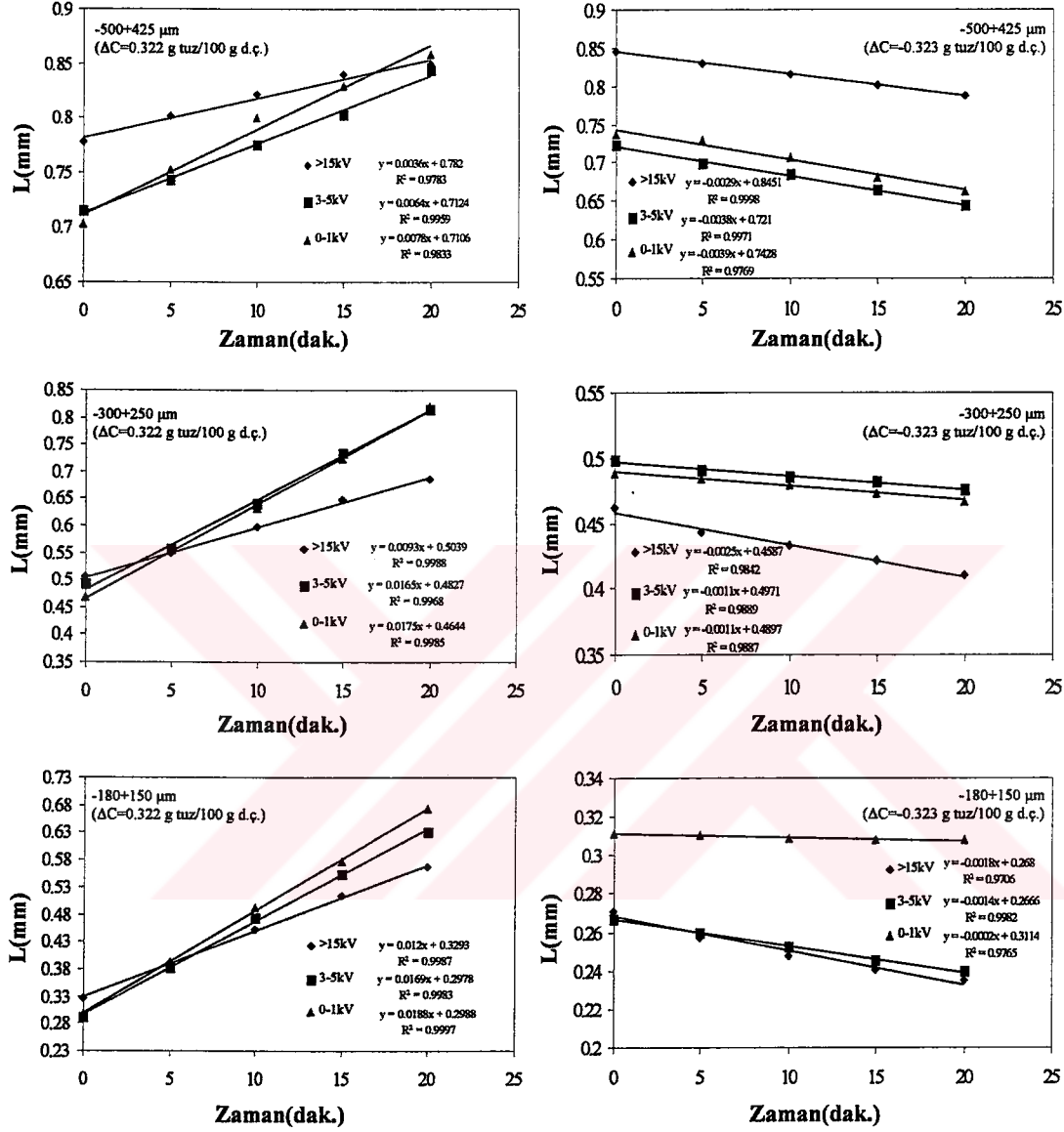
Şekil 6.41 Potasyum nitratın sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi[10].

Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış potasyum nitrat kristallerinin büyüme hızları, Bölüm 5.2.2'de tanımlanan şekilde, tek kristal hücresinde ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, -180+150, -300+250 ve -500+425 μm boyutlu kristallerin 0-1 ve 3-5 kV'larda ayrılan ve 15 kV'a kadar ayrılmayan kristalleri kullanılmıştır.

Potasyum nitratın dentritik büyüme eğilimi göstermesi nedeniyle, eşdeğer projeksiyon alanına göre hesaplanan büyüme ve çözünme hızlarının güvenilirliğini araştırmak için, büyüyen ve çözünen kristallerin eşdeğer boy değişimleri zamana karşı incelenmiştir. Büyüme ve çözünme deneyleri sırasında kristal boyutunun zamanla değişimi, farklı boyutlu kristaller için, Şekil 6.42'de verilmiştir.

Dentritik büyüme, projeksiyon alan hesabı açısından bazı sapmalara neden olmasına rağmen, elde edilen büyüme/çözünme grafiklerinde oldukça lineer bir görünüm sergilenmektedir. Kristaller, kendilerine özgü sabit büyüme hızı ile büyümektedir.

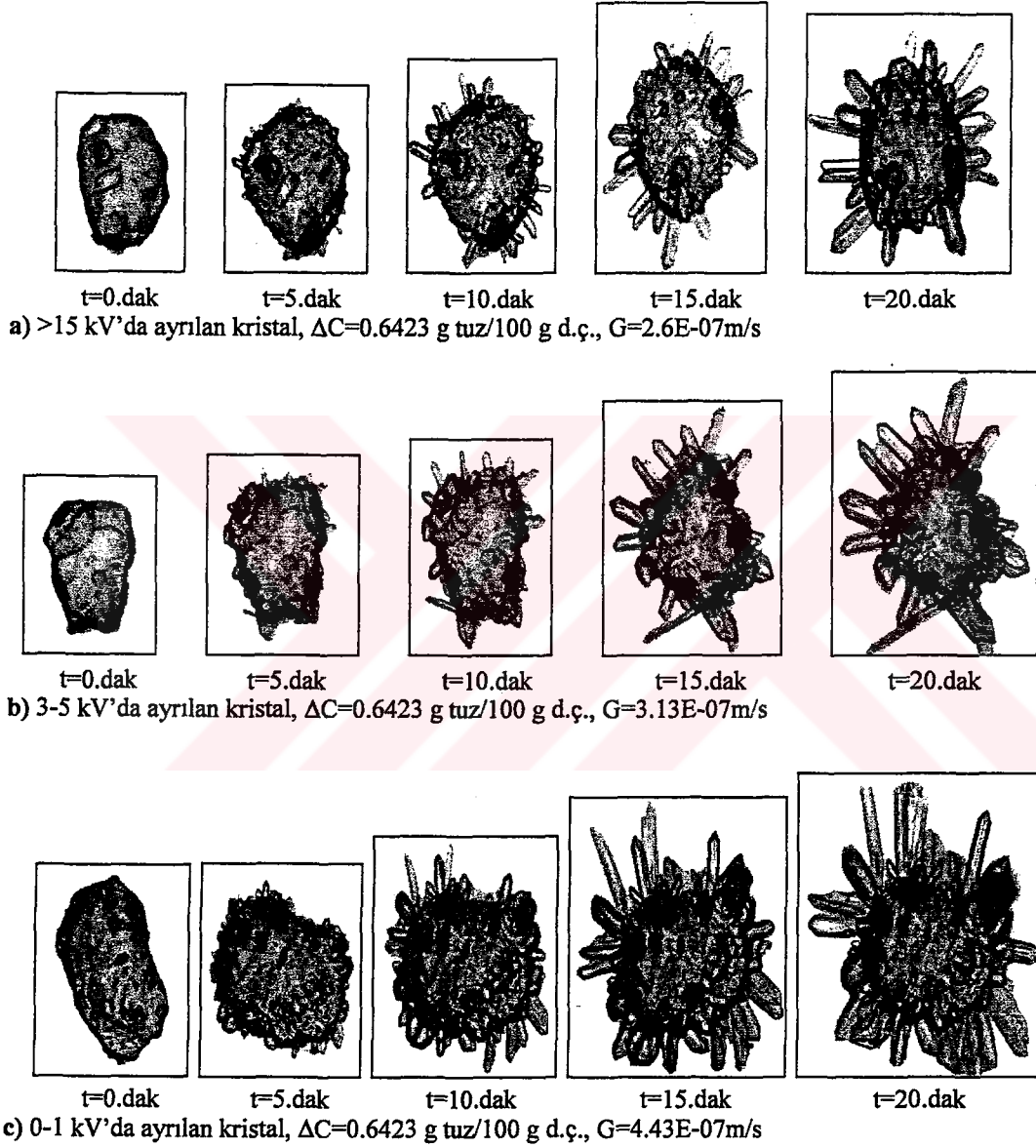
Bu sonuç, Berglund[49] ve Rolfs[51] tarafından deneysel olarak elde edilen, potasyum nitrat kristallerinin kendilerine has sabit hızlarıyla büyümeleri bulgularıyla uyum halindedir.



Şekil 6.42 Potasyum nitrat kristallerinin büyümesi ve çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Bu grafiklerden görüleceği gibi, 0-1 ve 3-5 kV'larda ayrılan (yüksek yüzey yüklü) kristallerin büyüme ve çözünme hızları birbirine benzemekte ve bu nedenle boyutları yakın eğimli doğrular halinde değişmektedirler. Buna karşılık, 15 kV'a kadar ayrılmayan (düşük yüzey yüklü) kristallerinin hem çözünme hem de büyüme davranışı öncekilerinden farklıdır. Bu durum, potasyum nitratın hem büyümesinde hem de çözünmesinde saçılımın oldukça yüksek olacağını işaret etmektedir.

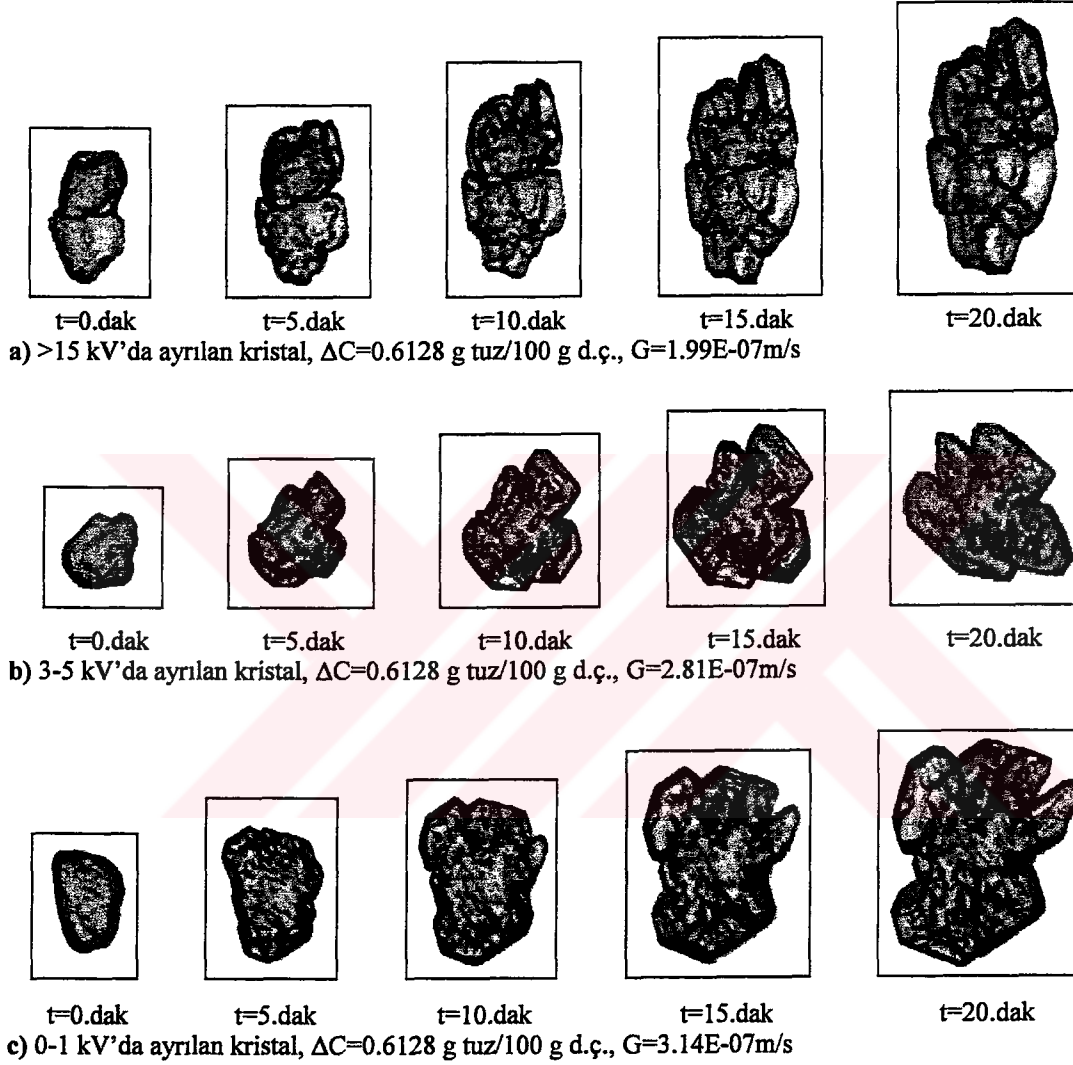
Büyütülen kristallerin büyüme sırasındaki tipik görünüşleri, Şekil 6.43 ve Ek E-1’de verilmiştir. Kristal resimlerinden görüleceği gibi, yüzeyi hatalı aşırı kristalleri dentritik olarak büyümektedirler. Dentritler prizmatik çubuklar şeklindedir. Şekil 6.43’ten görüleceği gibi, -500+425 μm boyutlu yüksek yüzey potansiyelli aşırı kristallerindeki dentritik büyüme, düşük yüzey potansiyellilere nazaran daha fazladır.



Şekil 6.43 (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV’larda ayrılmış, -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat kristal şekillerinin zamanla değişimi.

Ancak, partikül boyutu düştükçe dentritik oluşum önemli ölçüde azalmaktadır(Şekil 6.44). Bunun muhtemel nedeni, yüzey yüküne neden olan yüzey hatalarının düşük partikül boyutlarında daha homojen dağılmasıdır. Şekil 6.43’ten de görülebileceği gibi, 0-1 kV bölgesinde ayrılan kristallerdeki dentritlerin, aynı aşırı doygunlukta

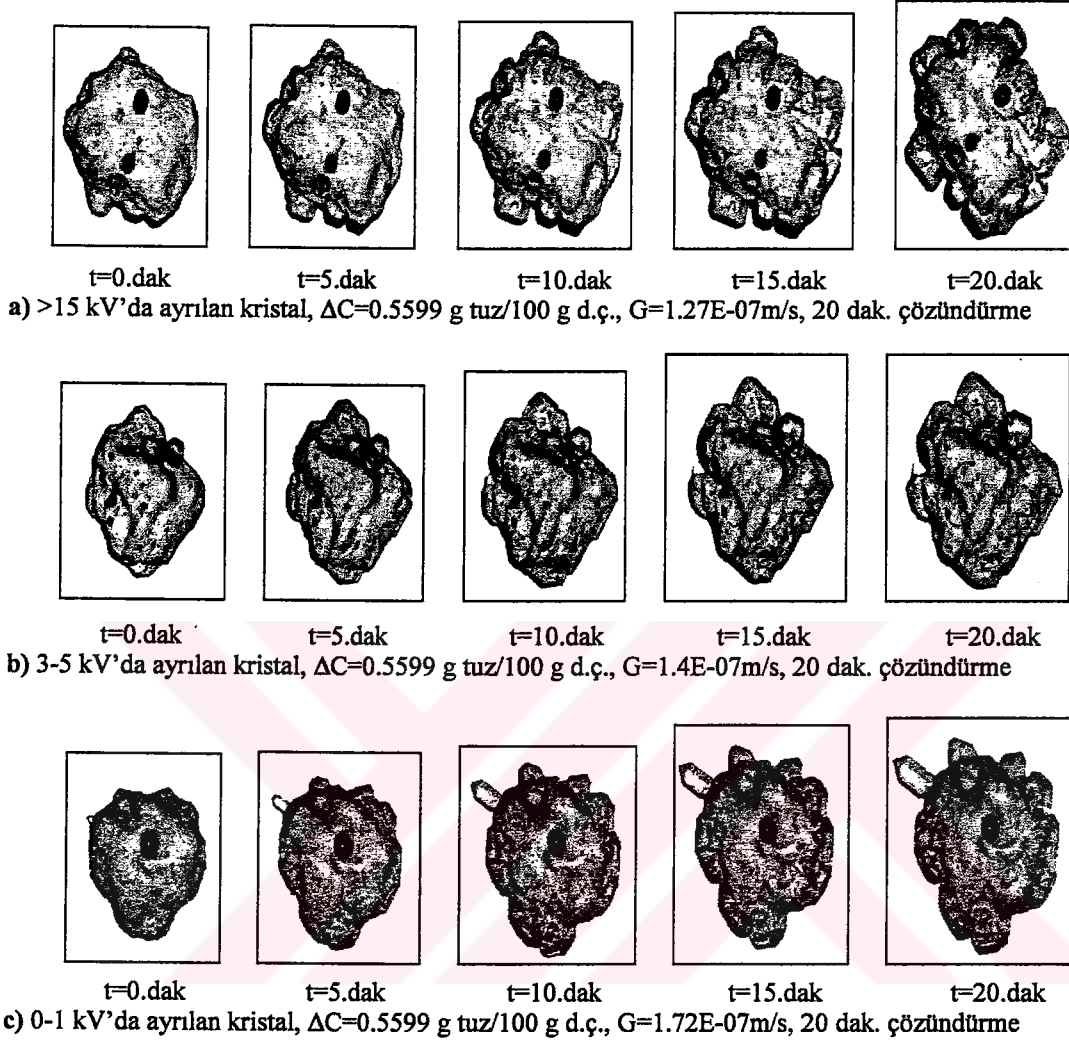
büyümesine karşın, diğerlerinden daha iri ve yoğun olması, hızlı büyümenin yüzey yük merkezleri civarında olduğunu göstermektedir. Yüzey yük noktalarının sayısı ve potansiyel değeri büyüme davranışını kontrol etmektedir. Şekil 6.44'te gösterildiği gibi, $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin büyümesinde dentritik oluşum çok az olup, daha düzgün olan blok görünümlü büyüme şekli hakimdir.



Şekil 6.44 (a) >15 , (b)3-5 ve (c)0-1 kV'larda ayrılmış, $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristal şekillerinin zamanla değişimi.

Dentritik oluşumların yüzey hatalarından kaynaklandığı düşünüldüğünden, yüzeylerin düzgünleştirilmesi için çözündürme işlemi yapılmıştır. 10 dakikalık çözündürme işleminden sonra yeniden gerçekleştirilen büyütmede, dentritik oluşumlar giderilememiştir. Ancak, 20 dakikalık çözündürme işlemi sonucunda, düşük yüzey yüklü kristallerde dentritik oluşum giderilmiş ve daha düzgün büyüme sağlanmıştır. Yüksek yüzey potansiyelli aşırı kristallerde blok şeklinde oluşumunun

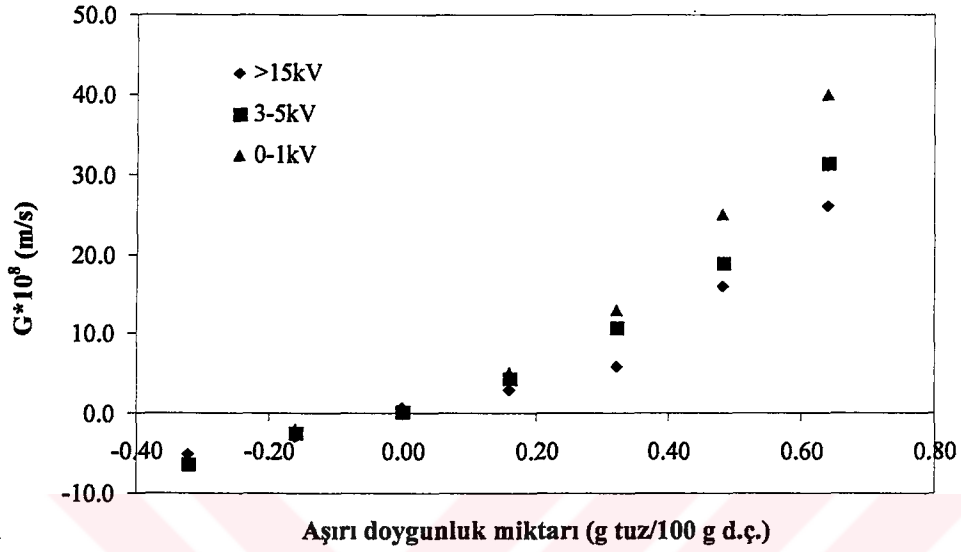
yanısıra az da olsa dentrit oluşumu görülmüştür(Şekil 6.45). Çözündürme işlemine tabi tutulduktan sonra büyütülen kristallerin tipik görünüşleri Ek E-2’de verilmiştir.



Şekil 6.45 20 dakikalık sürede çözündürme işlemine tabi tutulan (a)>15, (b)3-5 ve (c)0-1 kV’larda ayrılmış, -500+425 μ m boyutlu potasyum nitrat kristal şekillerinin zamanla değişimi.

-500+425 μ m boyut bölgesindeki KNO_3 kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi Şekil 6.46’da verilmiştir. Bu şekilden, yüzey potansiyeli gözönüne alınmadığında, büyümede belirgin saçılımın varlığı açıkça görülür. Şekil 6.46’daki deneysel sonuçlara göre, en yüksek yüzey potansiyelli (0-1 kV’da ayrılan) aş kristalleri en yüksek büyüme hızlarına sahiptir. Daha düşük yüzey potansiyelli (3-5 kV’da ayrılan) aş kristallerinin büyüme hızları nispeten düşüktür. En düşük yüzey potansiyeline sahip (15 kV’a kadar ayrılmayan) aş kristalleri diğerlerine nazaran çok daha yavaş büyüme hızları göstermiştir. Bundan çıkan sonuç, yüksek yüzey potansiyelli partiküllerin Knapp etkisi nedeniyle denge

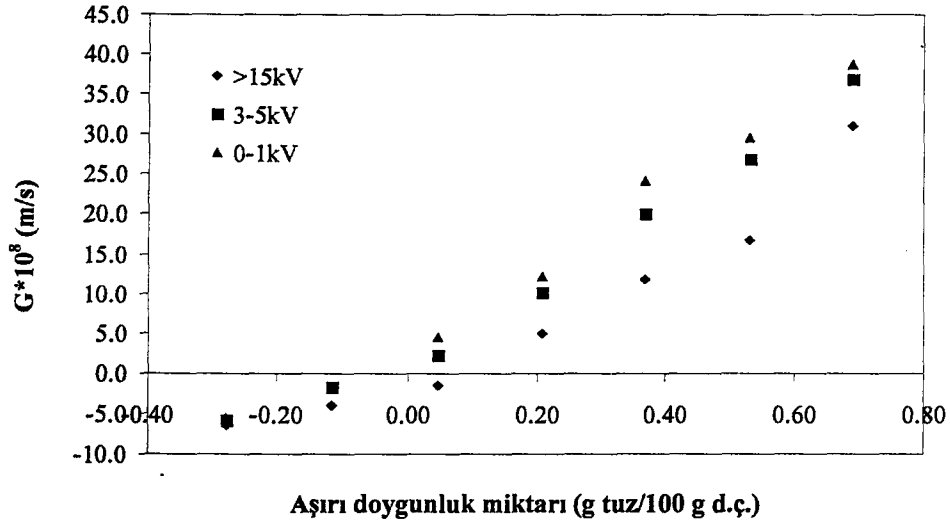
çözünürlüğünün düşük olması ve yüksüz duruma göre tanımlanan doygunluk değerine göre görünür aşırı doygunluğunun yüksek olmasıdır. Bu durumdaki kristaller göreceli olarak daha hızlı büyümektedir. Buna karşılık, Şekil 6.46'dan çözünme hızlarında herhangi bir farklılık hissedilmemektedir.



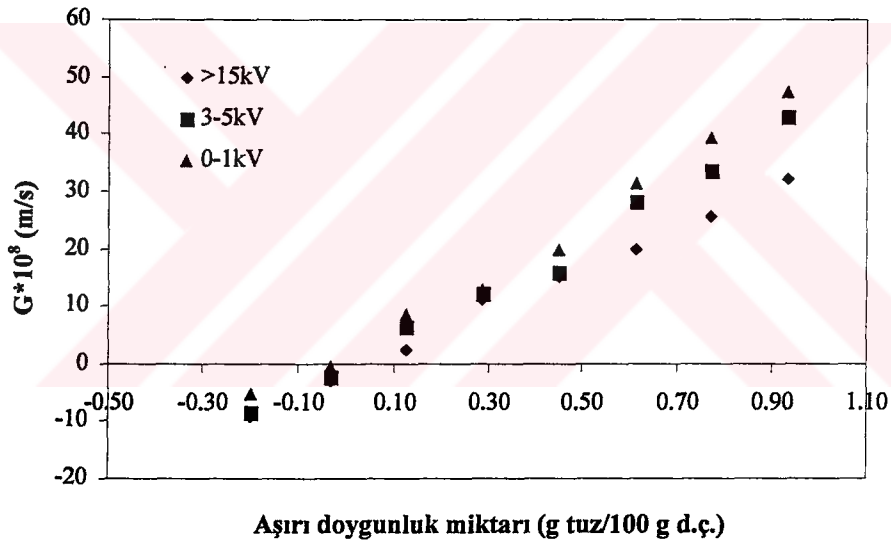
Şekil 6.46 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

Şekilden görüleceği gibi, büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi eğriseldir. Böyle bir sonuç, Kipp[45] ve Rolfs[51] tarafından deneysel datalardan elde edilen büyüme grafiklerine benzemektedir. Vort'un çalışmasında[46] belirlendiği gibi, kristaller, yüzey reaksiyon kontrollü büyümekte ve yüzey entegrasyon süreçleri önemli ölçüde büyüme hızını etkilemektedir.

Benzer büyüme ve çözünme deneyleri, $-300+250$ ve $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu kristaller için yürütülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.47 ve 6.48'de verilmiştir. $-300+250$ ve $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin çözünme hızlarında farklılık hissedilmektedir. Knapp etkisi nedeniyle, yüksek yüzey yüklü aşırı kristalleri daha yavaş ve düşük yüzey yüklüler ise daha hızlı çözünmektedirler.



Şekil 6.47 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-300+250 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

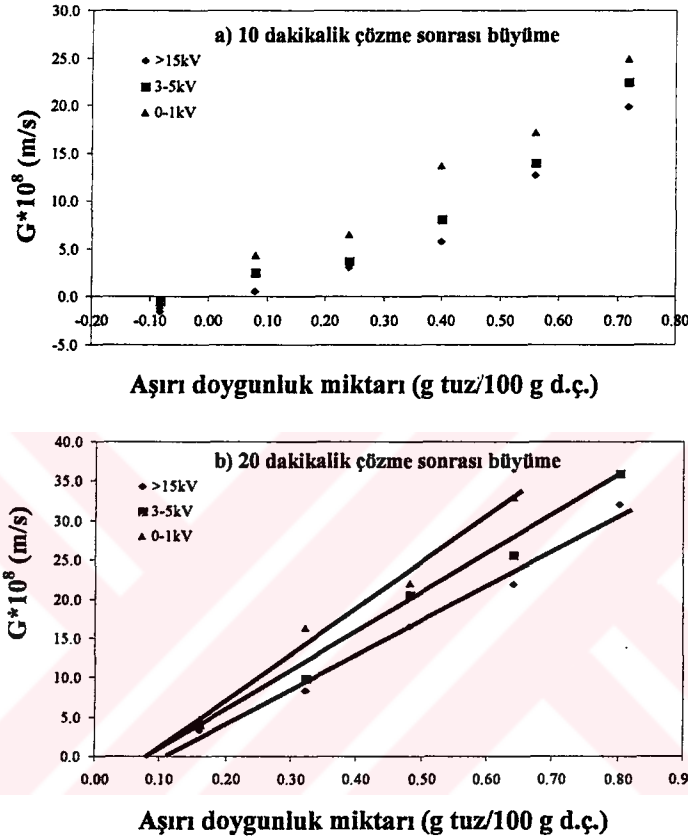


Şekil 6.48 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Böyle bir durum, çözünme hızlarında da saçılımın varlığını göstermektedir. Şekillerdeki büyüme eğrilerinde fark edilebilir bir değişim söz konusudur. $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin büyümesindeki eğrisellik, $-300+250 \mu\text{m}$ boyutlu kristallere göre önemli ölçüde azalmıştır. Böyle bir fark, yüzey kalitesinden ve kristalin büyüme şeklinden kaynaklanmaktadır. $-180+150 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin yüzey yapısı daha düzgün olup, büyüme, blok oluşumlar şeklinde gerçekleşmektedir. Buna karşılık,

büyük boyutlu kristallerde yüzey kalitesi nispeten düşük ve büyümede düzensiz dentritik oluşumlar hakimdir.

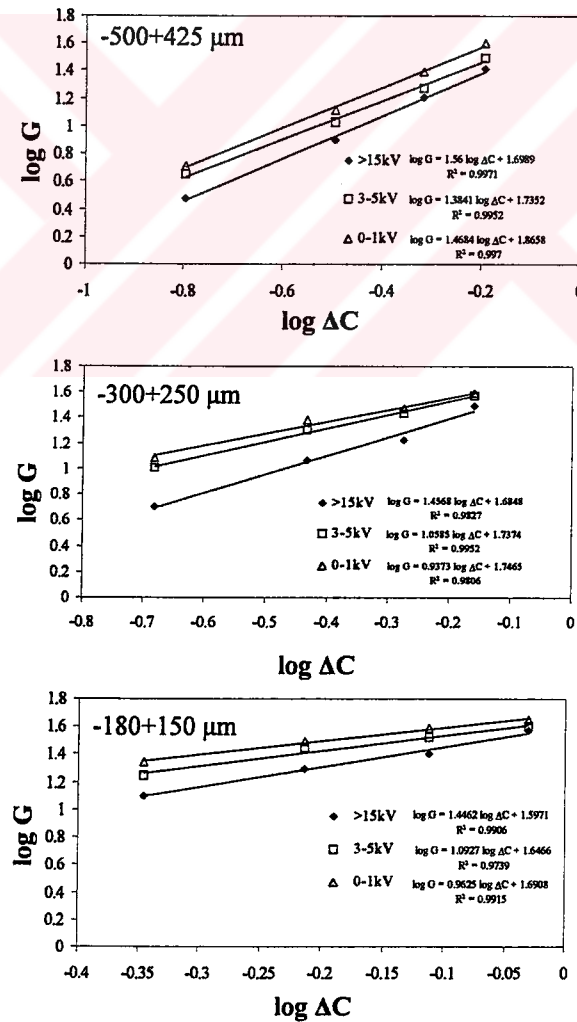
Yüzey kalitesinin kristal büyümesi üzerine etkisini araştırılması için, doygunluğa yakın sıcaklıklarda 10 ve 20 dakikalık sürelerde kristaller çözölmüş, yüzeyler düzgün hale getirilmiş ve sonra yeniden büyütölmüştür.



Şekil 6.49 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-500+425 \mu\text{m}$ KNO_3 kristallerinin 10 ve 20 dakikalık çözöndürölmösinde sonra öölöülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

Şekil 6.49, $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin 10 ve 20 dakikalık çözöndürme işleminde sonrakı büyüme hızlarını göstermektedir. Şekil 6.46 ve 6.49'nun kıyaslanmasından göröleceği gibi, yüksek yüzey potansiyelli kristaller düşük yüzey potansiyellilere göre her zaman daha hızlı büyömektedir. Ancak, büyüme hız değişimleri oldukça farklıdır. Orijinal kristaller, Şekil 6.46'da konsantrasyon itici gücü ile oldukça eğrisel hız değişimini gösterirken, Şekil 6.49'da ise çözönmö ile yüzey düzgünleştirmesi sonucu lineere yakın bir büyüme hız değişimine erişilmektedir. Bu olgu, kristal büyüme hızındaki reaksiyon kademesinin, en azından KNO_3 için, yüzey düzgünsüzlüğünden kaynaklandığını göstermektedir. Özellikle,

farklı yüzey potansiyelli kristallerin 10 dakikalık çözme(Şekil 6.49) sonucundaki doygunluk konsantrasyonları arasındaki fark belirgin bir şekilde farkedilirken, daha yüksek çözme süresi(20 dakika) sonucu mükemmelleştirilen yüzeyler nedeniyle, bu fark düşmekte ve difüzyon kontrollü görünümlü bir büyüme hızı-konsantrasyon itici gücü grafiğine dönüşmektedir. Bu farklılık, KNO_3 için, yüzey olayları nedeniyle oluşan direncin çoğunlukla yüzey mükemmelsizliğinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu farklılık, tarafımızdan, farklı özellikli yüzeylerde adsorplanan spesifik iyonlardan kaynaklandığı yoluyla izah edilebilmektedir. Bugüne kadar yapılan pek çok çalışmada bozuk yapılı kristallerin büyüme hızlarının, iyi yüzey kalitesine sahip olan kristallerinkine nazaran daha yüksek olduğu gösterilmiştir[76,56,50]. Farklı yüzey potansiyelli potasyum nitrat kristallerinin büyüme hızlarının ΔC ile değişimi log-log grafiğiyle ifade edilerek lineerize edilmeye çalışılmıştır(Şekil 6.50).



Şekil 6.50 Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu KNO_3 kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Şekil 6.50'deki potasyum nitratin logG-logΔC grafiklerinde, Şekil 6.30'da gösterilen modele benzer büyüme davranışı, ancak -300+250 ve -180+150μm boyutlarında görülmektedir. Bu sonuç, yüzey potansiyeli nedeniyle büyüme sırasındaki kütle iletim hızına gelen etkinin ancak düşük boyutlu kristallerde geçerli olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.50'deki doğrular :

$$\log G = \log K_G + n \log \Delta C \quad (6.7)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Bu lineerizasyon sonucu elde edilen doğruların eğim ve kayımlarından bulunan n ve K_G değerleri, Tablo 6.8'de verilmiştir.

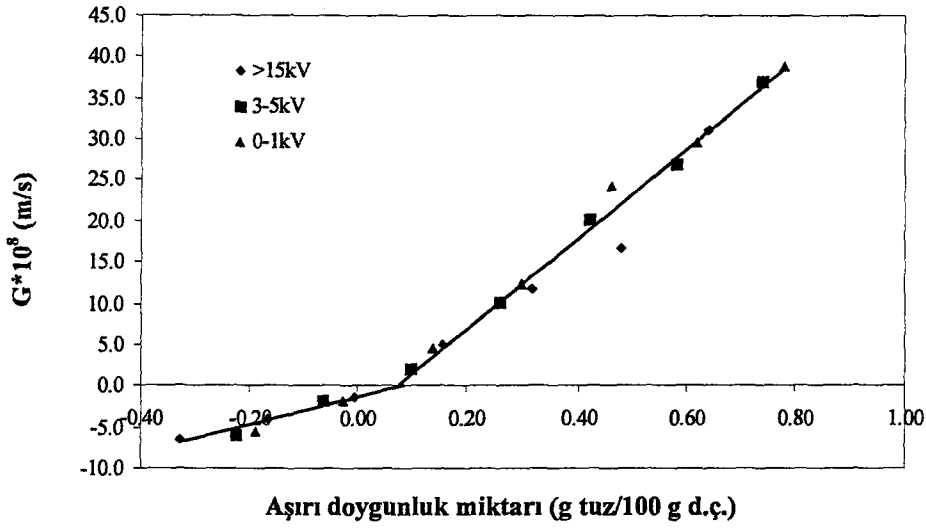
Tablo 6.8 Potasyum nitratin partikül boyutuna ve yüzey şarjına göre büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.

Partikül Boyutu (μm)	n			K _G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$		
	0-1kV	3-5kV	9-15kV	0-1kV	3-5kV	9-15kV
-500+425	1.46	1.38	1.56	1.86	1.73	1.69
-300+250	0.94	1.06	1.45	1.74	1.74	1.68
-180+150	0.96	1.09	1.45	1.69	1.65	1.60

Tablo 6.8'deki sonuçlar, -180+150 μm ve -300+250 μm boyut bölgesindeki kristallerin hemen her türlü yüzey potansiyelinde birbirine çok yakın büyüme davranışı gösterdiğini vurgulamaktadır. Farklı yüzey potansiyelli kristallerin büyüme hızları arasındaki fark, Knapp etkisi nedeniyle oluşan doygunluk konsantrasyonlarının farkından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık, -500+425 μm boyutlu kristallerin büyüme davranışı diğerlerinden farklıdır. Elde edilen n değerleri, daha küçük fraksiyonların 9-15 kV bölgesinde ayrılanlarına çok benzemektedir. Bu sonuç, homojen olmayan yük noktalarının varlığının iri kristallerde daha düşük etki yaptığını göstermektedir.

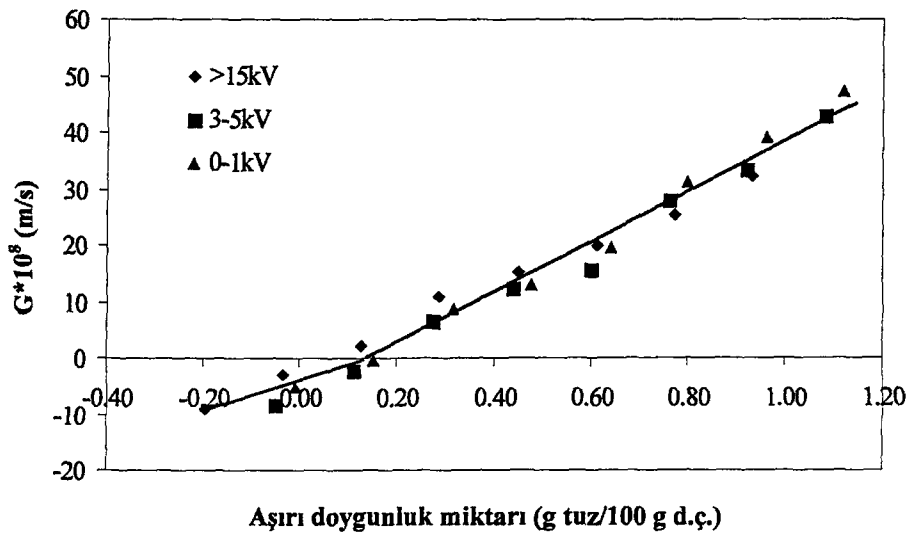
Büyüme hızının ΔC ile lineer olarak değiştiği durumda, yüzey yüküne bağlı olarak oluşan doygunluk konsantrasyonu farkını görmek daha kolaydır. Tablo 6.8'de verildiği gibi, -180+150 ve -300+250 μm boyut bölgesindeki yüksek yüzey yüklü kristallerin n değerleri bir civarında olup, büyümeleri hemen hemen lineerdir. Bu

değerler, düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna gelecek şekilde ötelenirse, Şekil 6.51 ve 6.52 deki davranışlar elde edilir.



Şekil 6.51 –300+250 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.

Her iki şekildeki sonuçlar Şekil 6.47 ve 6.48'dekilerle karşılaştırılırsa, yüzey şarjlarına göre farklı gibi görünen büyüme davranışının benzer davranışa indirgenebildiği ve tüm kristallerin aynı büyüme ve çözünme hız davranışı verdiği görülmektedir. Farklılığı yaratan, yüzey potansiyeli nedeniyle oluşan doygunluk konsantrasyonundaki farklılıktır. Diğer bir tanımla, büyüme ve çözünmedeki saçılmanın temel nedeni, konsantrasyon itici gücündeki saçılımdır.



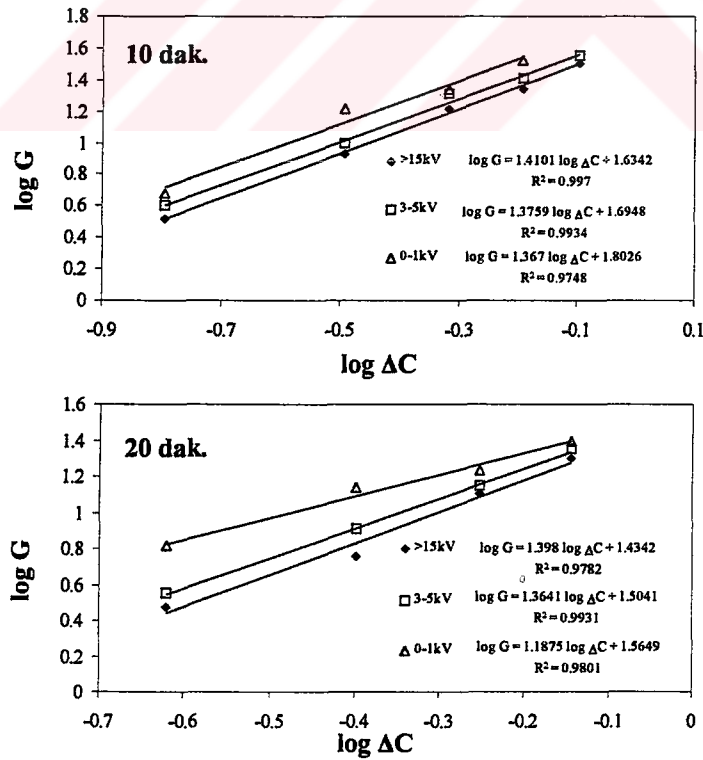
Şekil 6.52 –180+150 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.

Doygunluk konsantrasyonları, deneysel noktalardan geçen en yüksek korelasyonlu doğruların yatay eksenini kestiği noktalardan elde edilmiştir. Bu doygunluk değerlerinin 15 kV'a kadar ayrılmayan (düşük yüzey yüklü) kristallerin doygunluk konsantrasyonundan farkı, Tablo 6.9'da verilmiştir. Burada dikkate değer en önemli husus, daha yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının daha düşük olmasıdır. Bu sonuç, yüzeyin elektrik yükü arttıkça çözünürlük değerinin azalmasının doğal bir sonucudur.

Tablo 6.9 Farklı yüzey yüklü KNO₃ kristallerinin büyüme bölgesindeki doygunluk konsantrasyonunun düşük yüzey yüklülerinkine göre ΔC kayma değerleri.

Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	ΔC kayma (g tuz/100 g d.ç.)
-180+150	0-1	0.18
	3-5	0.10
-300+250	0-1	0.14
	3-5	0.10

10 ve 20 dakikalık çözündürme sonucu yeniden büyütülmüş farklı yüzey potansiyelli, -500+425 μm boyutlu KNO₃ kristallerinin davranışı log-log grafiği ile lineerize edilmiştir (Şekil 6.53).



Şekil 6.53 Yüzey yüklerine göre sınıflandırılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin farklı sürelerde çözündürüldükten sonraki büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Lineerizasyon sonucu elde edilen doğruların eğim ve kayımlarından bulunan n ve K_G değerleri Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.10 Çözündürme işlemine tabi tutulan farklı yüzey yüklü $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristallerinin büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.

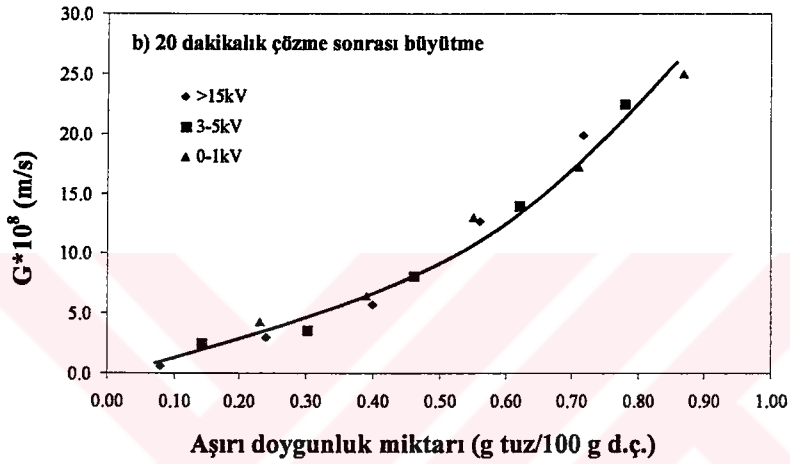
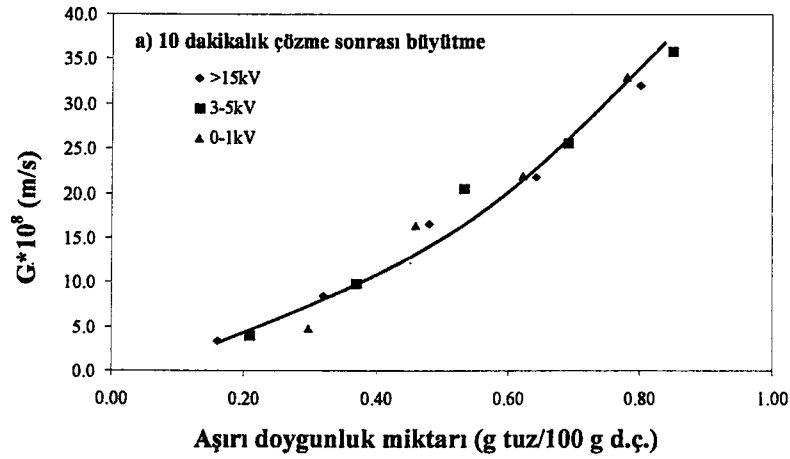
Çözündürme işlemi (dak.)	n			K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times m}{\text{g tuz} \times s} \right)$		
	0-1kV	3-5kV	9-15kV	0-1kV	3-5kV	9-15kV
10	1.36	1.38	1.41	1.80	1.69	1.63
20	1.19	1.36	1.39	1.56	1.50	1.43

Tablo 6.10'daki n değerlerinin birden büyük olması, potasyum nitrat kristallerinin büyümesinde reaksiyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir. Çözündürme süresi arttıkça kristallerin büyüme mertebesinin (n) düşmesi, yüzey olaylarının etkisinin azaldığını göstermektedir.

Yüzey yüklerine bağlı olarak oluşan doygunluk konsantrasyonu farkını görebilmek için, yüksek yüzey yüklü kristallerin büyüme değerleri düşük yüzey yüklü (15 kV'a kadar ayrılmayan) kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmıştır (Şekil 6.54).

Şekil 6.54'ten görüleceği gibi, büyüme hızının ΔC ile değişimi lineer değildir. Her iki grafikteki sonuçlar, $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu farklı yüzey yüklü kristallerin aynı doygunluk konsantrasyonuna indirildiğinde aynı büyüme hız davranışı verdiğini göstermektedir.

Yukarıda da açıklandığı gibi, farklı yüzey yüklü kristallerin arasındaki büyüme farklılıkları, yüzey potansiyeli nedeniyle oluşan konsantrasyon itici gücündeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.54 –500+425 μm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin (a)10 ve (b)20dakikalık çözündürülmesinden sonraki doymuluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doymuluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme grafikleri.

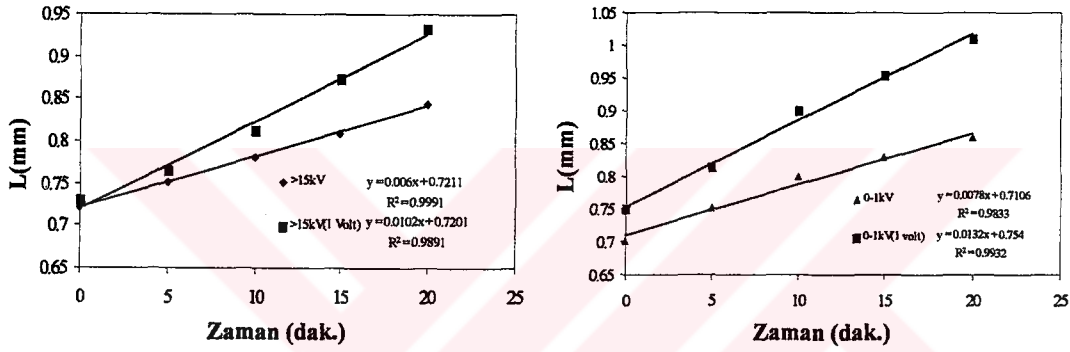
Elde edilen tüm sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- İri boyutlu kristallerdeki dentrit oluşumu, yüzey yük merkezlerinden meydana gelmektedir. Yüzey yük noktalarının sayısı ve potansiyel değeri büyüme davranışını kontrol etmektedir.
- Yüzey kalitesi kristal büyüme şeklini etkilemektedir. İri boyutlu kristallerde yüzey kalitesi düşük olup, büyümede düzensiz dentritik oluşumlar mevcuttur. Buna karşılık, küçük boyutlu kristallerin yüzey yapısı düzgün olup büyümede, düzgün olan blok görünümlü oluşumlar mevcuttur.
- Yüksek yüzey potansiyelli kristaller, düşük yüzey yüklü kristallere göre daha hızlı büyümekte ve daha yavaş çözünmektedir. Yüksek yüzey potansiyelli kristallerin Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğü düşmekte ve yüksüz

duruma göre tanımlanan doygunluk değerine göre görünür aşırı doygunluk yükselmektedir.

6.3.3 Potasyum nitrat kristallerinin büyüme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi

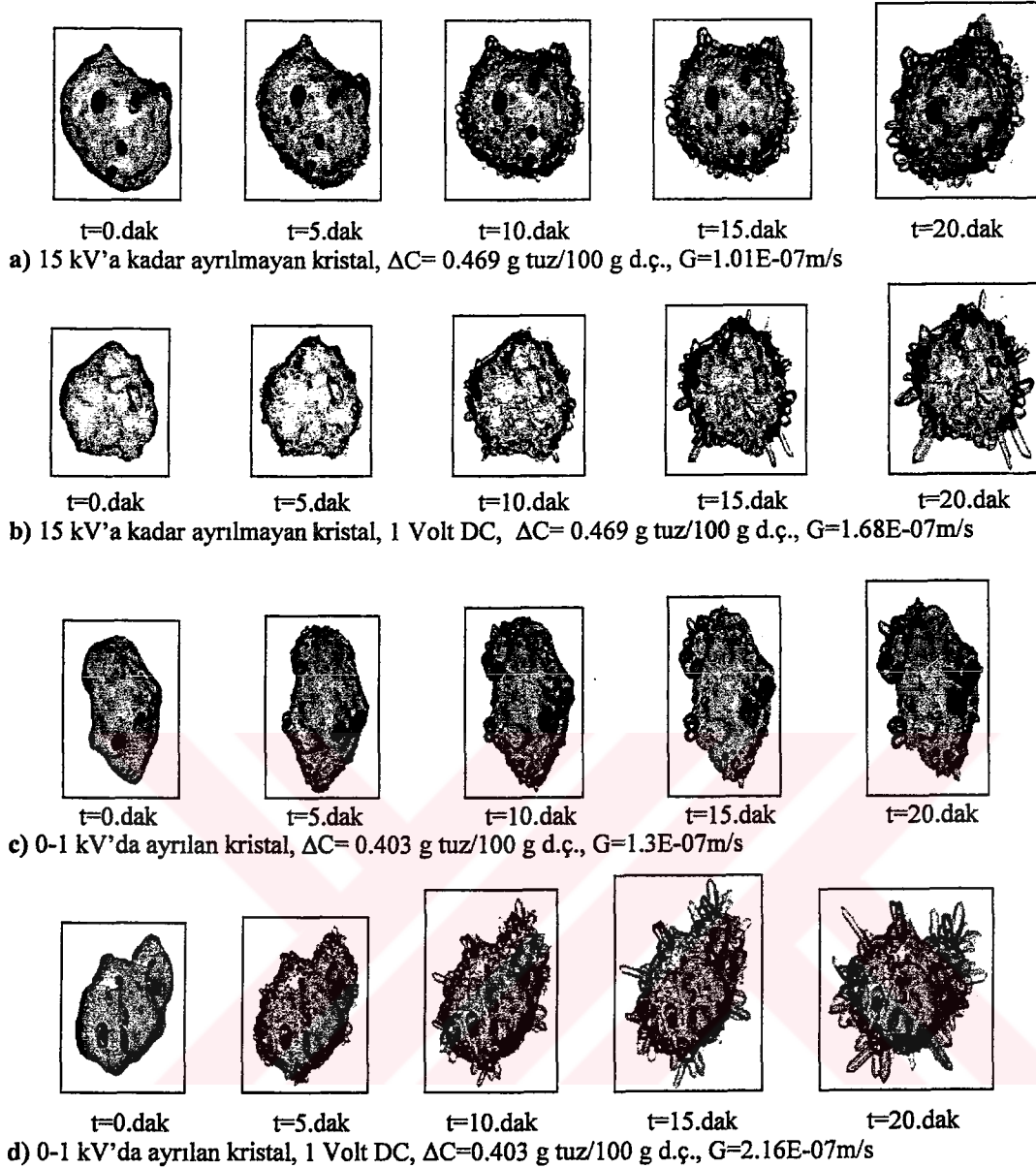
Bu grup deneylerde, düşük ve yüksek yüzey yükü taşıyan kristallerin 1 Volt DC gerilimi varlığındaki büyüme hızlarının ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, $-500+425\ \mu\text{m}$ boyutlu en düşük yüzey yüklü (15 kV'a kadar ayrılmayan) ve en yüksek yüzey yüklü (0-1 kV'da ayrılan) potasyum nitrat kristalleri kullanılmıştır. Şekil 6.55'te, 1 Volt DC gerilimi altındaki büyüme deneylerinden elde edilen kristal boyutunun zamanla değişimi gösterilmektedir.



Şekil 6.55 Düşük ve yüksek yüzey yüklü potasyum nitrat kristallerinin 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

Bu şekilden görüleceği gibi, hem düşük ve hem de yüksek yüzey yüklü kristallerin 1 Volt DC gerilimli ortamdaki büyüme davranışı, gerilimsiz ortama göre farklıdır. Her iki durumda da, gerilimli ortamdaki kristal büyüme hızları, gerilimsiz ortama göre daha yüksektir. Bu sonuçlar, düşük ve yüksek yüzey yüklü kristaller üzerinde elektrik geriliminin etkin olduğunu göstermektedir.

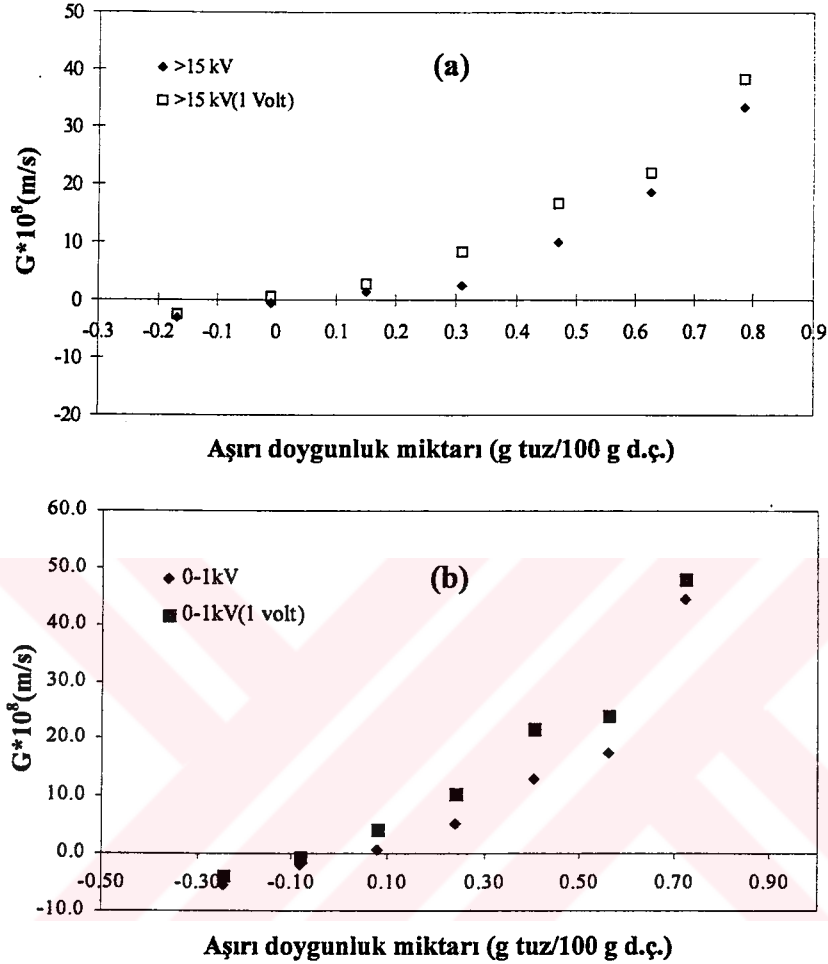
Gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyütülen $-500+425\mu\text{m}$ boyutlu kristallerin kıyaslamalı görünümü Şekil 6.56'da ve diğer tipik resimler Ek E-3'te verilmiştir.



Şekil 6.56 15 kV'a kadar ayrılmayan ve 0-1kV'da ayrılan $-500+425$ μm boyutlu potasyum nitrat kristallerinin gerilimsiz ve 1 Volt DC gerilimli ortamda zamanla büyüme davranışları.

Şekil 6.56'da görüldüğü üzere, başlangıçta düzgün yapıda olmayan düşük ve yüksek yüzey yüklü kristaller, dentritik olarak büyümektedirler. Gerilimsiz ortamda büyüyen düşük ve yüksek yüzey yüklü kristallerdeki dentritik oluşumu gerilimli ortamda büyüyen kristallere göre nispeten daha azdır. Bu bulgu, Şekil 6.43'te verilen yüksek yüzey yüklü kristallerin daha yüksek oranda dentritik görünümlü şekilde büyümesine benzemektedir. Bunun tek açıklaması, DC gerilimle kristal yüzeyinde ilave yük merkezleri oluşturulması ve büyümenin etkin olarak yük merkezlerinden olması sonucu dentritik büyümenin artmasıdır.

Şekil 6.57’de, $-500+425\mu\text{m}$ boyutlu düşük ve yüksek yüzey yüklü aşı kristallerinin gerilimsiz ve 1Volt DC gerilimli ortamda büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi verilmiştir.

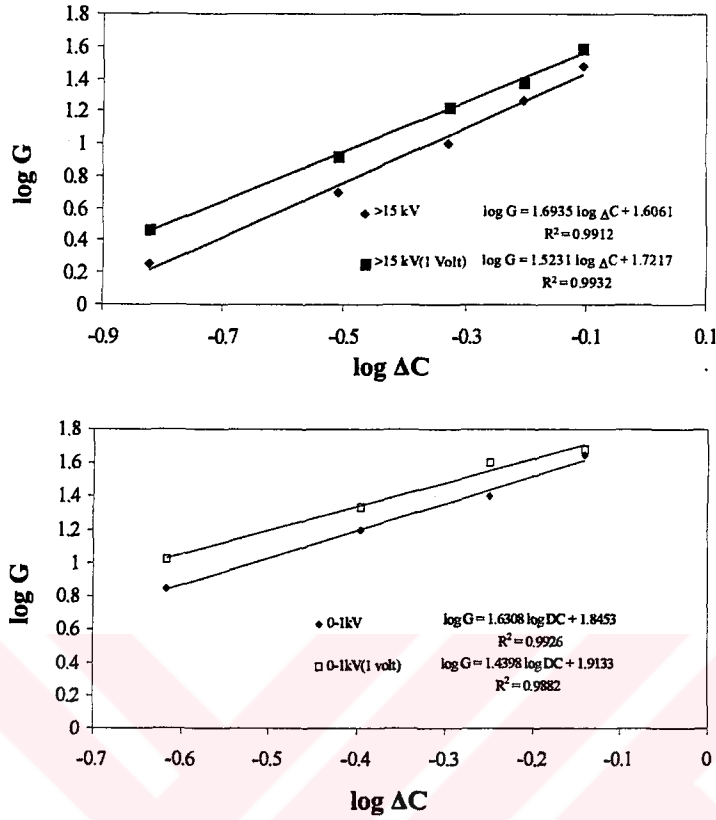


Şekil 6.57 $-500+425\mu\text{m}$ boyutlu (a) düşük ve (b) yüksek yüzey yüklü potasyum nitrat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.

İki grafikte de büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi eğriseldir ve elektrik geriliminin etkisi ile hem düşük ve hem de yüksek yüzey yüklü kristaller daha hızlı büyümektedir. Gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüyen değişik yüzey yüklü kristallerin büyümelerindeki farklılık, 1 Volt DC elektrik gerilimi nedeniyle oluşan konsantrasyon itici gücündeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır.

Potasyum nitrat kristallerin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümeleri, $\log G - \log \Delta C$ grafiği ile değerlendirilirse(Şekil 6.58), Şekil 6.30’da gösterilen modele uyduğu

görülür. 1 Volt DC gerilimi altında büyüme sırasında kütle iletim hızına elektrik gerilimi nedeniyle gelen etki, $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerde açıkça görülür.



Şekil 6.58 15 kV'a kadar ayrılmayan ve 0-1kV'da ayrılan $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristallerin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Şekil 6.58'de verilen $\log G$ - $\log \Delta C$ grafiğinden, $-500+425 \mu\text{m}$ boyut bölgesi düşük ve yüksek yüzey yüklü kristallerin elektrik gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümelerini karakterize eden büyüme hızı mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G) değerleri elde edilmiştir. Tablo 6.11'de, belirlenen n ve K_G değerleri verilmiştir.

Tablo 6.11 Farklı yüzey yüklü $-500+425 \mu\text{m}$ boyutlu potasyum nitrat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamlardaki büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.

Ayrılma potansiyeli (kV)	n		K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$	
	Gerilimsiz	1 Volt	Gerilimsiz	1 Volt
0-1	1.63	1.43	1.84	1.91
>15	1.7	1.52	1.60	1.72

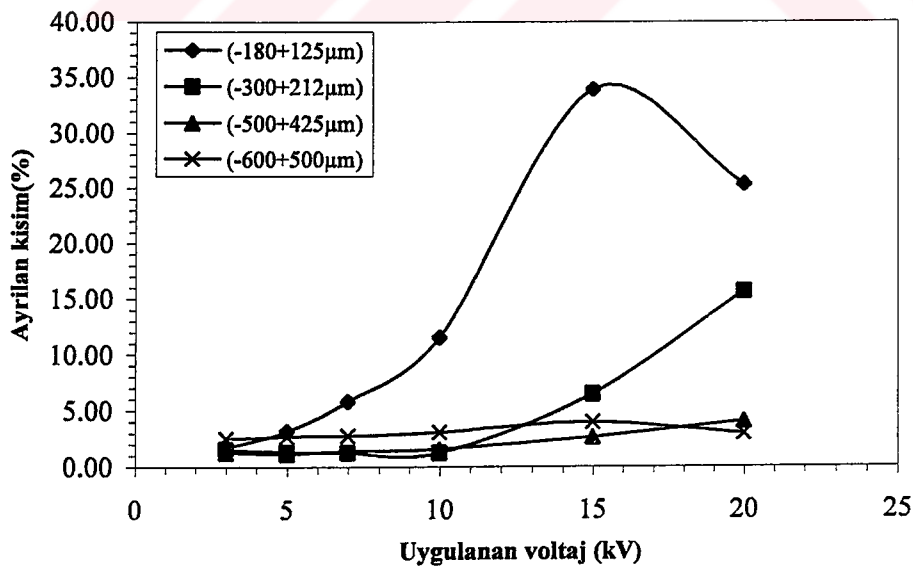
Tablo 6.11'den görüleceği gibi, $-500+425\ \mu\text{m}$ boyut bölgesi, düşük ve yüksek yüzey potansiyelli kristallerin, gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki n değerleri birbirinden farklıdır. Bu durum, elektrik geriliminin hem düşük hem de yüksek yüzey yüklü kristaller üzerinde etkin olduğunu göstermektedir.

6.4 Sitrik Asit Monohidrat ile Yapılan Deneyler

6.4.1 Sitrik asit monohidrat kristallerinin elektrostatik ayırıcı ile yüzey potansiyeline göre sınıflandırılması

Bu grup deneylerde, sitrik asit monohidrat kristallerinin belirli elek fraksiyonları taşıdıkları yüklere göre elektrostatik ayırıcıda ayrılmıştır.

$-600+180\ \mu\text{m}$ boyut bölgesindeki dört farklı sitrik asit monohidrat kristal fraksiyonu, elektrostatik ayırıcıda farklı voltaj uygulamalarıyla sınıflandırılmıştır. Uygulanan ayırma voltajları, 3-5-7-10-15-20 kV değerlerindedir. Yüzey yükünü temsil eden ayırma voltajlarındaki ağırlık dağılımı, Şekil 6.59'da grafiksel olarak ve Ek A Tablo A.2'de ağırlık yüzdesi olarak verilmiştir. $425\ \mu\text{m}$ üzerindeki partiküllerden oluşan iki ayrı boyut fraksiyonundaki yüzey yüklü partiküllerin oranları düşük olup, ağırlıkça %80'den fazlası 20 kVolt'luk voltajda bile ayrılamamıştır.

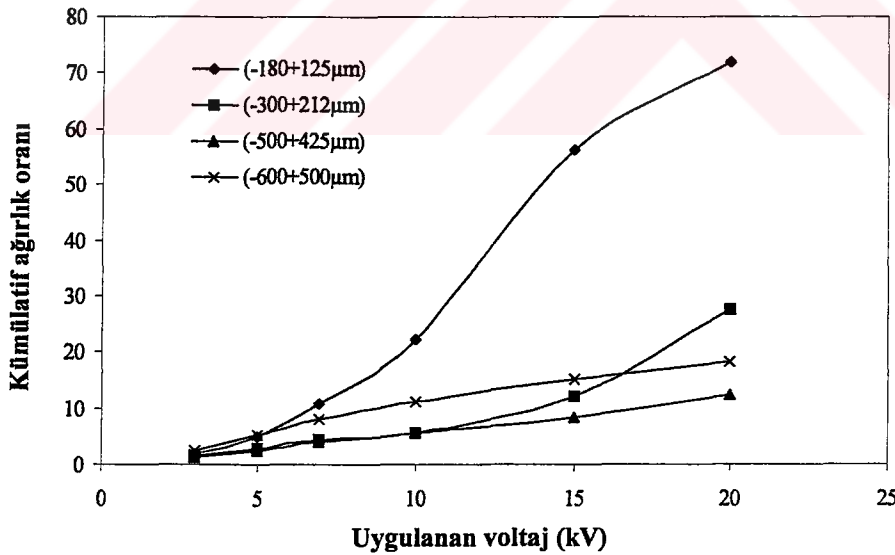


Şekil 6.59 Sitrik asit monohidrat kristallerinin farklı partikül boyut bölgeleri için yüzey potansiyel dağılımları.

Buna karşılık, partikül boyutu düştükçe, kristal yüzey yüklerinde belirgin bir farklılaşma ortaya çıkmaktadır. En büyük yüzey yük dağılımı, deneylerde kullanılan en düşük elek fraksiyonu olan $-180+125\mu\text{m}$ boyut bölgesinde yer alan kristallerdedir.

Daha önceki araştırmacıların[2,30] gösterdiği gibi, kristal yüzey yükleri kristal hatalarından kaynaklanmaktadır. Kristal hatalarına sahip partiküller, spesifik iyon adsorpsiyonu nedeni ile elektriksel olarak yüklenmektedir. Şekil 6.59'da gösterilen sonuçlar, düşük partikül boyutlu sitrik asit kristallerindeki yüksek düzeydeki kristal hatalarının kristal büyüme aşamasında ortadan kalktığı ve daha mükemmel kristaller oluşarak yüzey yük dağılımının düşmesine neden olduğu şeklinde yorumlanmaktadır.

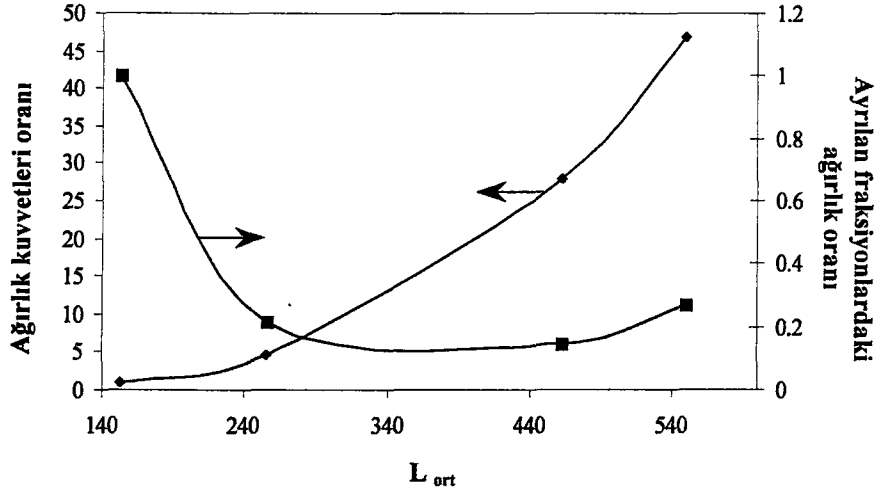
Önceki çalışmalar, kristal büyüme hızlarındaki saçılmanın düşük partikül boyutunda olduğunu göstermişlerdir. Berglund ve Larson[41], $22\mu\text{m}$ boyutuna kadar olan kristallerde büyüme saçılımını belirlemişlerdir. Şekil 6.59'a göre, $-180+125\mu\text{m}$ boyut bölgesindeki kristallerde de büyüme saçılımı görülmelidir. Buna karşılık, $425\mu\text{m}$ ve üzerindeki kristaller için bu tip davranış oldukça düşük düzeyde olmalıdır. Ağırlık kuvvetlerinin etkisi, Şekil 6.59'da verilen dağılımın kümülatif olarak ifadesi olan Şekil 6.60 ile incelenebilir.



Şekil 6.60 Sitrik asit monohidrat kristallerinin kümülatif ağırlık oranlarının uygulanan gerilimi ile değişimi.

Şekil 6.60'da partikül fraksiyonlarına göre en önemli değişikliğin olduğu 15 kV ayırma voltajı gözönüne alındığında, en düşük partikül boyutuna sahip ancak elektrostatik olarak en fazla ayrılma özelliği gösteren $-180+125\mu\text{m}$ 'luk fraksiyon

temel olarak alınarak, ağırlık kuvvetlerinin oranı ve ayrılan fraksiyonların ağırlık oranı ortalama partikül boyutuna bağlı olarak hesaplanmış ve Şekil 6.61’de verilmiştir.



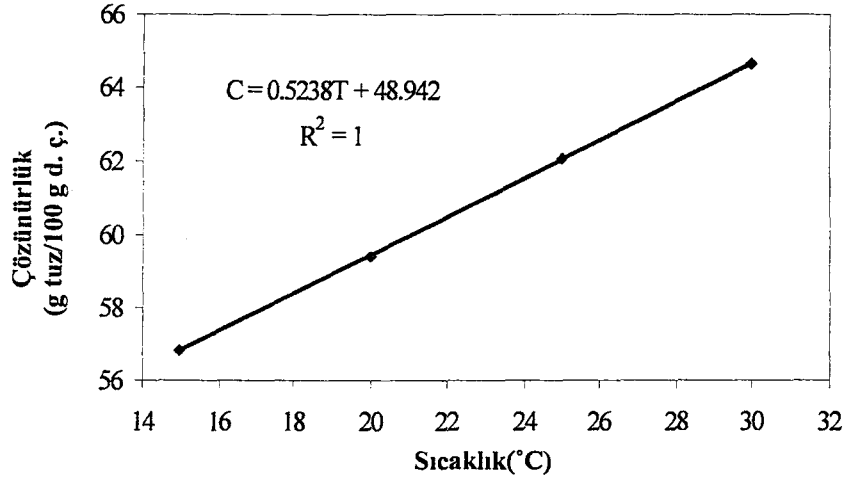
Şekil 6.61 15 kV’da ayrılan sitrik asit kristallerine göre ağırlık kuvvetleri ve ayrılma oranının boyutla değişimi.

Şekil 6.61’den görüldüğü gibi, ağırlık kuvvetleri oranı yaklaşık 9 kat artarken, sabit ayrılma voltajında ayrılan fraksiyonlardaki ağırlık oranı yaklaşık 5 kat azalmaktadır. Elde edilen bu sonuçlara göre, partiküllerin yüzey potansiyeli partikül boyutunun fonksiyonudur ve en küçük boyutlu partiküller en yüksek yüzey potansiyeli taşımaktadır.

6.4.2 Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının yüzey potansiyelinin fonksiyonu olarak incelenmesi

Elektrostatik ayırıcıda yüzey potansiyeline göre sınıflandırılmış belirli elek aralıklı sitrik asit monohidrat ($C_3H_3OH(COOH)_3$) kristallerinin büyüme ve çözünme hızları, durgun ortam tek kristal hücresinde incelenmiştir.

Uygulanan soğutma ve ısıtma değerlerinden aşırı doymuşluk/doymamışlık değerlerini elde etmek için, Şekil 4.1’de verilen çözünürlük eğrisinin çalışılan sıcaklık bölgesi dikkate alınmış ve literatürde verilen deneysel verilere uygun olan çözünürlük-sıcaklık ilişkisini ifade eden karakteristik denklem çıkarılmıştır (Şekil 6.62).



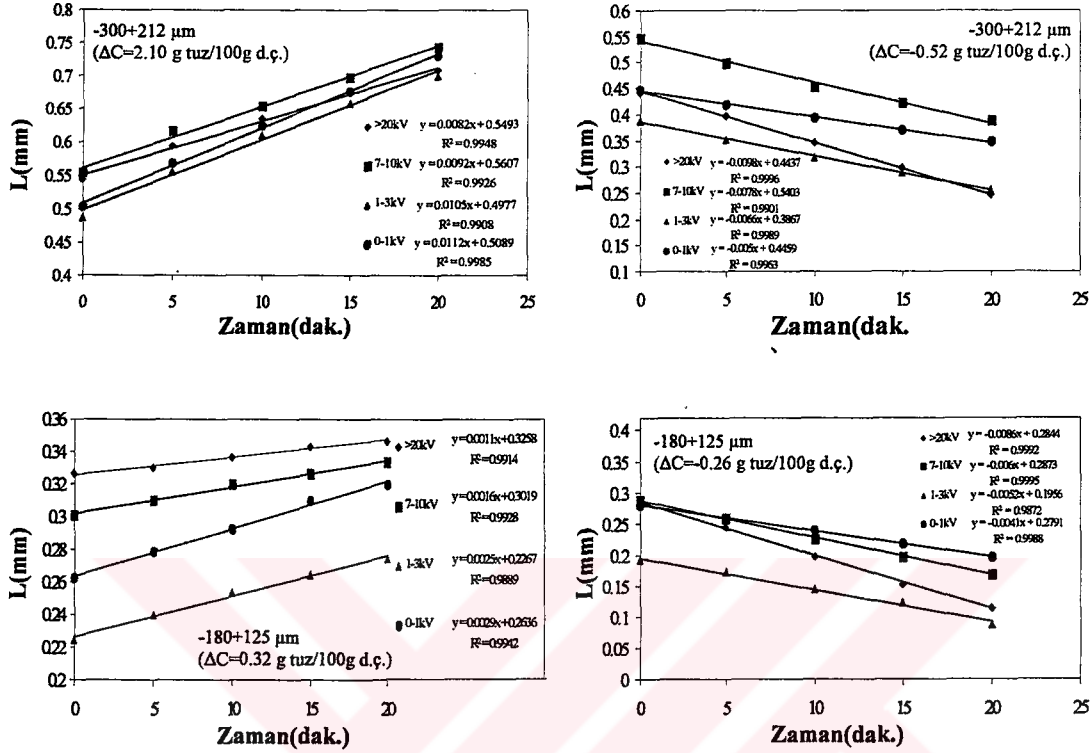
Şekil 6.62 Sitrik asit monohidratın sudaki çözünürlük-sıcaklık değişimi[31].

Büyüme ve çözünme deneylerinde, 0-1, 1-3, 7-10 kV bölgelerinde ayrılmış ve 20 kV'a kadar ayrılmamış -300+212 ve -180+125 µm boyutlu kristaller kullanılmıştır.

Büyüme ve çözünme deneyleri sırasında kristal boyutunun zamanla değişimi, farklı boyut bölgesi kristaller için, Şekil 6.63'te verilmiştir. Bu grafiklerdeki doğruların eğilimleri, kristal büyüme ve çözünme hızlarını göstermektedir. Şekillerden görüldüğü gibi, her bir kristal kendine özgü sabit bir büyüme ve çözünme hızına sahiptir. Böyle bir durum, sitrik asitin hem büyümesi hem de çözünmesinde saçılımın varlığına işaret etmektedir. Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının zamanla değişimi oldukça doğrusaldır. Bu sonuç, Berglund[40] ve Ramanarayanan[42] tarafından elde edilen, sitrik asit monohidrat kristallerinin zamanla hep belli bir sabit hızlarla büyüdüğü bulgularıyla uyum halindedir. Şekil 6.63'ten, büyüme ve çözünme davranışlarının sabit kristal büyüme (CCG) modeline uyduğu açıkça görülmektedir. Büyüme ve çözünmede, eşdeğer partikül çaplarının zamana bağlı lineer değişiminin korelasyon katsayısı, genelde 0.99 değerinin üzerindedir.

Yüksek yüzey potansiyelli (0-1 ve 1-3 kV'larda ayrılan) kristallerin büyüme ve çözünme hızları birbirlerine yakın olduğundan dolayı, kristallerin boyut değişimlerinin incelendiği grafiklerde eğimleri birbirine oldukça yakın doğrular elde edilmiştir(Şekil 6.63).

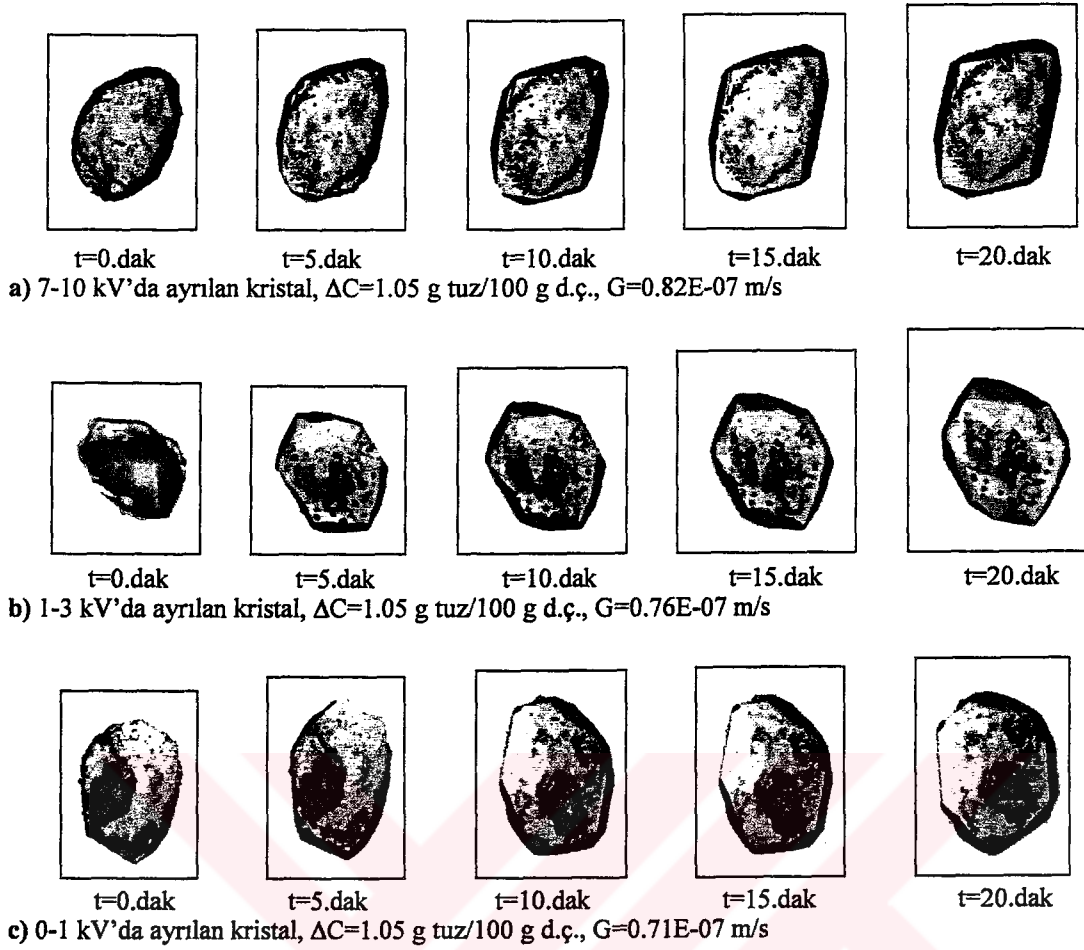
Buna karşılık, düşük yüzey potansiyelli (7-10 kV'da ayrılan ve 20 kV'a kadar ayrılmayan) kristallerin büyüme ve çözünme davranışları yüksek yüzey potansiyeline sahip kristallerden farklıdır.



Şekil 6.63 Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyümesi ve çözünmesinde eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

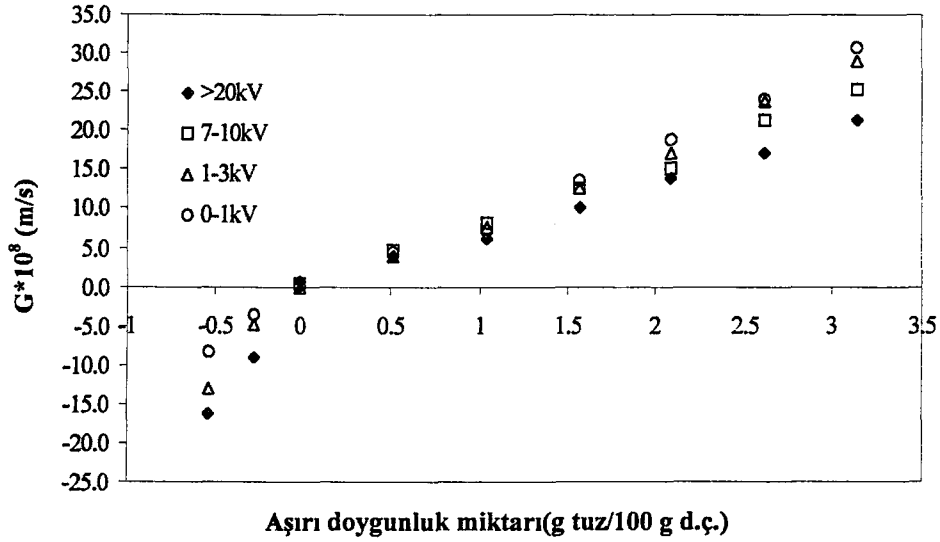
Büyütülen kristallerin tipik resimleri, Şekil 6.64'te ve tüm deneylere ait kristal resimleri ise Ek F-1'de verilmiştir.

Şekil 6.64'ten görüleceği gibi, başlangıçta mükemmel olmayan aşırı kristalleri, büyüme sırasında daha mükemmel hale gelmektedirler. Yüzeylerdeki hatalar büyüme sürecinde onarılmakta ve kristaller büyüme sonucu nispetten keskin yüzeyler oluşturmaktadır. Kristallerinin oldukça dengeli büyümeleri, kristal yüzeylerindeki yüzey potansiyelinin homojen dağıldığını işaret etmektedir. Bu büyüme davranışı, Şekil 6.60'da gösterilen elektrostatik ayırıcıda ayrılma davranışını açıklamaktadır.



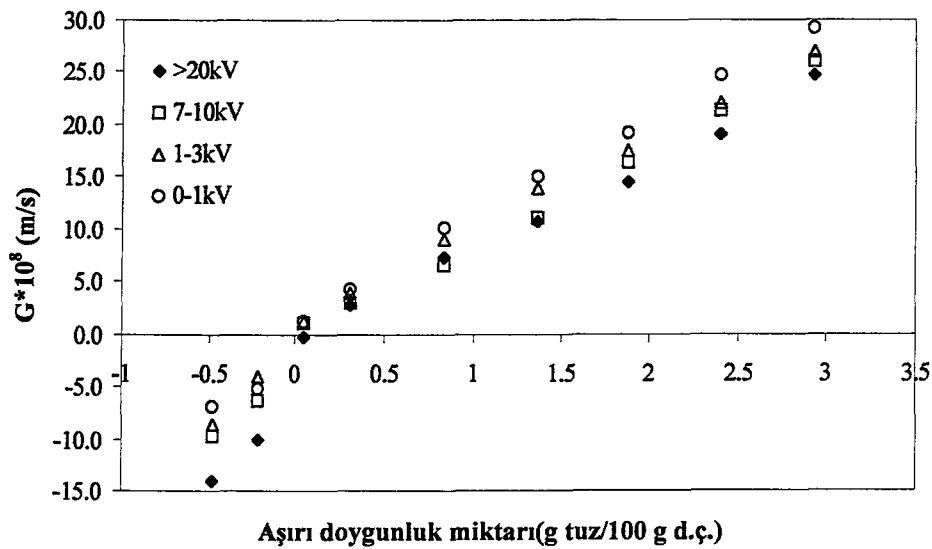
Şekil 6.64 Farklı voltajlarda ayrılmış $-300+212$ μm boyutlu sitrik asit monohidrat kristal şekillerinin zamana bağlı değişimi.

Şekil 6.65'te, $-300+212$ μm boyut bölgesindeki sitrik asit kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi verilmiştir. Bu şekilden, yüzey potansiyeli dikkate alınmadığında, büyümede ve çözünmedeki hız saçılımının varlığı görülmektedir. Yüzey yükü gözönüne alındığında ise, en yüksek yüzey potansiyelli (0-1 kV'da ayrılan) kristallerin en yüksek büyüme hızına sahip olduğu ve nispeten daha az yüzey potansiyelli (1-3 kV'da ayrılan) kristallerin büyüme hızlarının da buna çok yakın olduğu görülmektedir. En düşük potansiyelli (7-10 kV'da ayrılan ve 20 kV'a kadar ayrılmayan) aşırı kristallerinin büyüme hızları ise, öncekilere nazaran daha düşük düzeydedir. Aynı boyut bölgesi yüksek ve düşük yüzey potansiyelli kristallerin çözünme hız davranışları, büyümedekinin tam tersidir.



Şekil 6.65 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-300+212 \mu\text{m}$ boyutlu sitrik asit kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Benzer büyüme ve çözünme deneyleri, $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu kristaller için de yapılmış ve elde edilen sonuçlar, Şekil 6.66'da verilmiştir. $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin büyüme ve çözünme davranışları, $-300+212 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin davranışlarına benzemektedir. Ancak, büyüme ve çözünme hızlarının arasındaki oranlar farklıdır. Farklı yüzey potansiyelli küçük boyutlu kristallerin büyüme ve çözünme oranları büyük boyutlu kristallere göre daha yüksektir. Bu da küçük boyutlu kristallerde saçılımın daha fazla olduğunu göstermektedir.

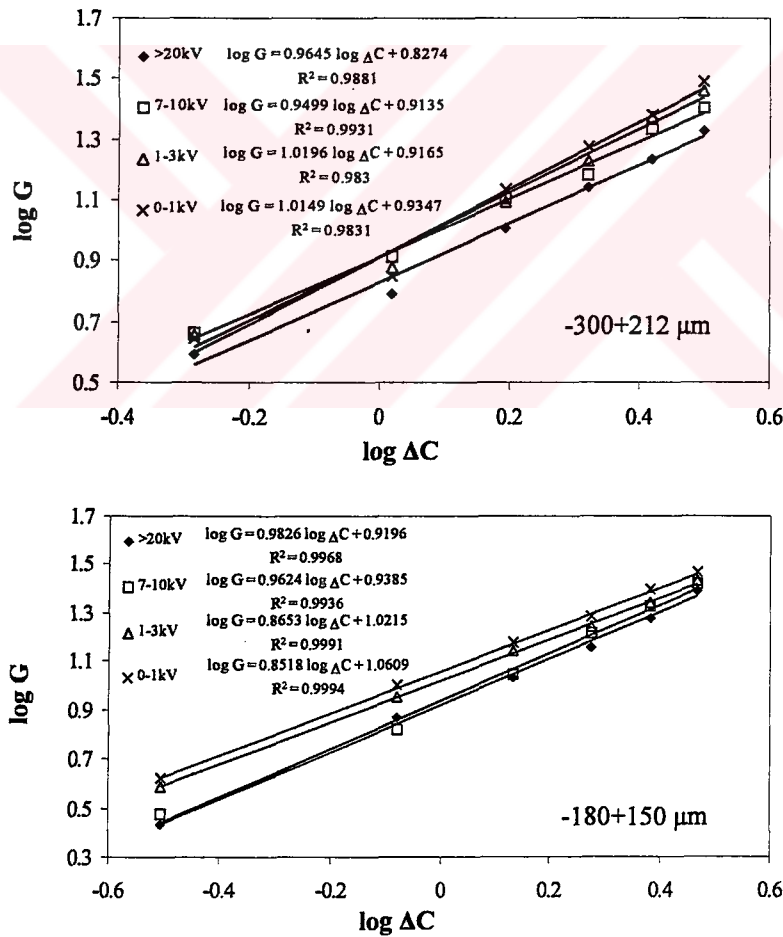


Şekil 6.66 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu sitrik asit kristallerinin tek kristal büyüme hücresinde ölçülen büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Şekil 6.65 ve 6.66'dan çıkan sonuçlar; yüksek yüzey potansiyeline sahip kristallerin Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğünün düştüğünü ve yüksüz durumda tanımlanan doygunluk değerine göre görünür aşırı doygunluğun yükseldiğini göstermektedirler.

Sitrik asit kristallerinin hem büyümesinin hem de çözünmesinin aşırı doygunlukla değişimi oldukça lineerdir. Böyle bir durum sitrik asit büyümesinin ve çözünmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, Laguerie ve Angelio'nun[37] akışkan yataklı büyütme hücresinden elde ettikleri, sitrik asitin büyümesinin difüzyonal kütle transferiyle gerçekleştiği sonucuyla uyum halindedir.

Şekil 6.67'de, farklı yüzey potansiyelli sitrik asit kristallerinin büyüme hızlarının ΔC ile değişimi log-log grafiği ile ifade edilmiştir.



Şekil 6.67 Yüzey yüklerine göre ayrılmış farklı boyutlu sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Şekil 6.30'da gösterilen modeline benzer büyüme davranışı, sitrik asitin logG-log ΔC grafiklerinde sadece $-180+125\mu\text{m}$ boyutunda görülmektedir. Bu sonuç, büyüme sırasındaki kütle iletim hızına yüzey potansiyeli nedeniyle gelen etkinin, düşük boyutlu kristallerde olduğunu göstermektedir.

Şekil 6.67'de verilen logG-log ΔC grafiğinden, $-300+212$ ve $-180+125\mu\text{m}$ boyut bölgesindeki düşük ve yüksek yüzey potansiyelli kristallerin büyümelerini karakterize eden, büyüme hız mertebesi (n) ve büyüme hız sabiti (K_G) değerleri elde edilmiştir. Tablo 6.12'de, bulunan n ve K_G değerleri verilmiştir.

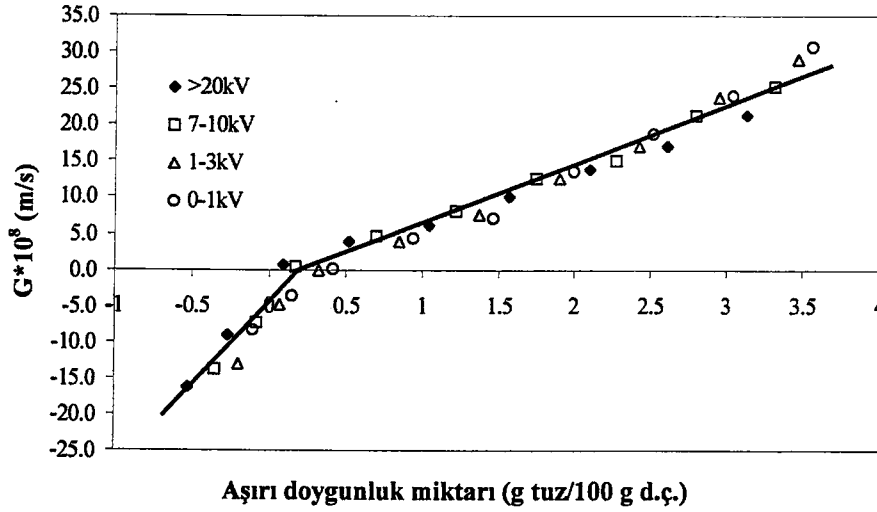
Tablo 6.12 Sitrik asitin partikül boyutuna ve yüzey potansiyeline göre büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.

Partikül boyutu (μm)	n				K_G $\left(\frac{100\text{g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$			
	0-1kV	1-3kV	7-10kV	>20kV	0-1kV	1-3kV	7-10kV	>20kV
-300+212	1	1	0.95	0.96	0.93	0.92	0.91	0.83
-180+125	0.85	0.86	0.96	0.98	1.06	1.02	0.94	0.92

Elde edilen n değerlerinin 1 civarında olması, sitrik asit kristallerinin büyümesinde difüzyon kademesinin etkin olduğunu göstermektedir. Tablo 6.12'deki $-300+212 \mu\text{m}$ boyutlu yüksek ve düşük yüzey yüklü kristallerin n değerleri, $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu fraksiyonun 7-10 ve >20kV bölgelerindeki n değerlerine benzemektedir. Bu sonuç, homojen dağılmış yük noktalarının varlığının, nispeten büyük olan kristallerde daha düşük etki yaptığını göstermektedir. Buna karşılık, $-180+125 \mu\text{m}$ boyut bölgesinde yüksek ve düşük yüzey yüklü kristallerin n değerlerinde önemli bir farklılık vardır. Bu sonuç ise, küçük boyutlu kristallerde yük noktalarının daha etkin olduğunu göstermektedir.

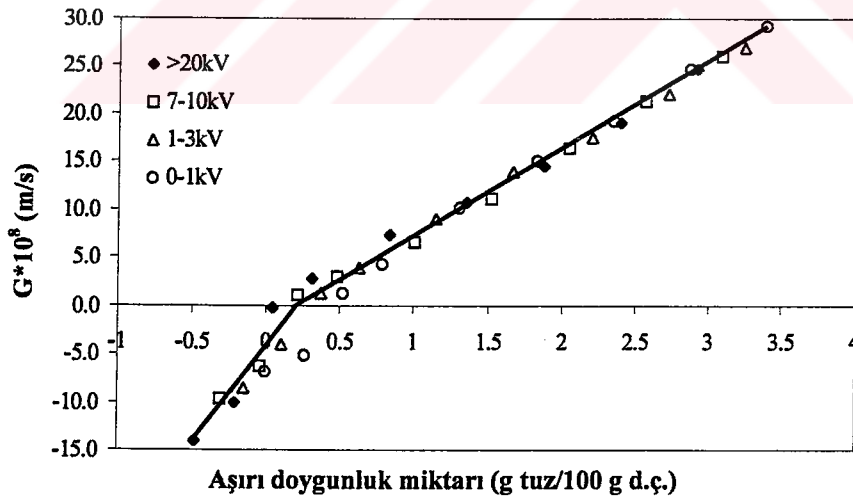
Büyüme ve çözünme hızları ΔC ile lineer olarak değiştiği için, yüzey yüküne bağlı olarak oluşan doygunluk konsantrasyonu farkını görebilmek oldukça kolaydır. Bunun için, üç farklı yüzey yüklü kristallerin büyüme ve çözünme değerleri en düşük yüzey yüklü(20 kV'a kadar ayrılmayan) kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmıştır(Şekil 6.68 ve 6.69). Şekil 6.68 ve 6.69'deki sonuçlar, Şekil 6.65 ve 6.66'dekilerle karşılaştırılsa, yüzey şarjlarına göre farklı gibi görünen büyüme ve

çözünme davranışının benzer davranışa indirgenebildiği ve tüm kristallerin aynı büyüme ve çözünme hız davranışı verdiği görülebilir. Farklılığı yaratan, yüzey potansiyeli nedeniyle oluşan doygunluk konsantrasyonundaki farklılıktır.



Şekil 6.68 –300+212 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.

Diğer bir ifade ile, büyüme ve çözünmedeki saçılmanın temel nedeni, konsantrasyon itici gücündeki saçılımdır.



Şekil 6.69 –180+125 µm boyutlu yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının düşük yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonuna kaydırılmasıyla elde edilen büyüme ve çözünme grafiği.

Doygunluk konsantrasyonları, deneysel noktalardan geçen en yüksek korelasyonlu doğruların yatay eksenini kestiği noktalarından elde edilmiştir. Bu doygunluk

değerlerinin 20 kV'a kadar ayrılmayan (en düşük yüzey yüklü) kristallerin doygunluk konsantrasyonundan farkı Tablo 6.13'te verilmiştir.

Tablo 6.13 Farklı yüzey yüklü sitrik asit kristallerinin büyüme ve çözünme bölgesindeki doygunluk konsantrasyonunun en düşük yüzey yüklülerinkine göre ΔC_{kayma} değerleri.

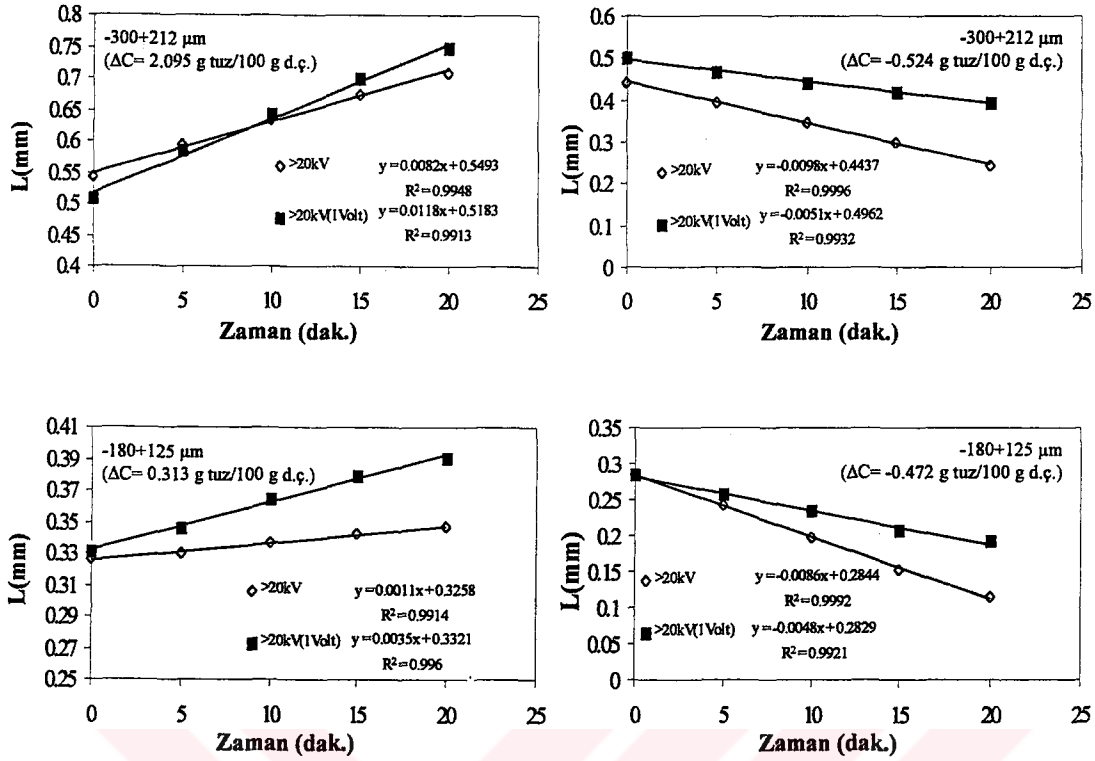
Partikül boyutu (μm)	Ayrılma potansiyeli (kV)	ΔC_{kayma} (g tuz/100 g d.ç.)
-180+125	0-1	0.47
	1-3	0.32
	7-10	0.17
-300+212	0-1	0.42
	1-3	0.33
	7-10	0.18

Tablo 6.13'ten çıkan en önemli sonuç, daha yüksek yüzey yüklü kristallerin doygunluk konsantrasyonlarının daha düşük olmasıdır. Bu sonuç, yüzeyin elektrik yükü arttıkça çözünürlük değerinin azalmasının doğal bir sonucudur. Buna benzer bir sonuç potasyum nitrat için de elde edilmiştir.

6.4.3 Sitrik asit monohidrat kristallerinin büyüme ve çözünme hızlarının sabit elektrik gerilimi altında incelenmesi

Bu grup deneylerde, uygulanan gerilimle kristal yüzeyine elektriksel potansiyel kazandırılarak, kristallerin büyüme ve çözünme hızları ölçülmeye çalışılmıştır. Bu amaç ile çözeltiye elektrolize olmayacak şekilde düşük, ancak, kristal yüzeyini elektriksel olarak yükleyecek kadar yüksek bir gerilim (1 Volt DC) uygulanmıştır. Elektriksel gerilim altında yürütülen deneylerde, -300+212 ve -180+125 μm boyutlu kristallerin 20 kV'a kadar ayrılmayan fraksiyonu kullanılmıştır.

Şekil 6.70'de, 1 Volt DC gerilim altında yürütülen büyüme ve çözünme deneylerinden elde edilen kristal boyutun zamanla değişimi gösterilmiştir. Şekil 6.70'de yer alan kristal büyüme grafiklerinden görüleceği gibi, gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüyen -300+212 ve -180+125 μm boyutlu düşük yüzey yüklü kristallerin büyüme hızlarını ifade eden doğruların eğimleri, birbirinden çok farklıdır. Gerilimli ortamdaki kristal büyümesi gerilimsiz ortama göre daha yüksektir.

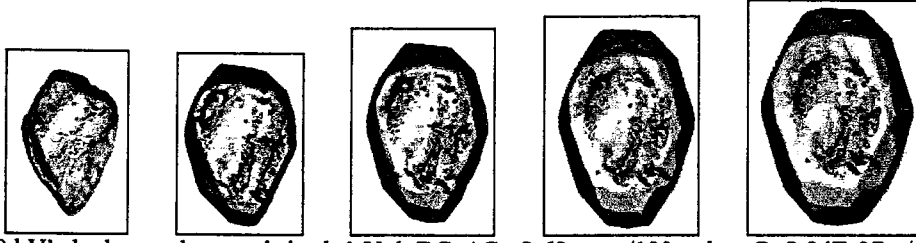


Şekil 6.70 Düşük yüzey yüklü sitrik asit monohidrat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüme ve çözünmesindeki eşdeğer partikül çaplarının zamanla değişimi.

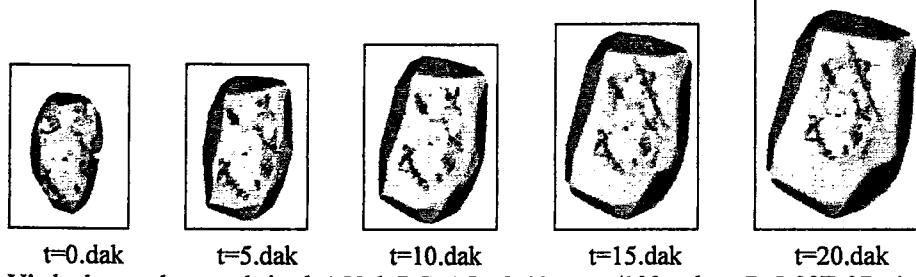
Kristal çözünme grafiklerinde ise durum büyümenin tam tersi olup, gerilimli ortamdaki kristal çözünmesi gerilimsiz ortama göre daha düşüktür.

Gerilimli ortamda büyütülen kristallerin tipik görünüşleri, Şekil 6.71 ve tüm deneylere ait kristal resimleri Ek F-2' de verilmiştir. Şekil 6.71'de, başlangıçta mükemmel olmayan kristallerin, onarılma ve dengeli büyüme sayesinde daha mükemmel hale geldikleri görülmektedir.

Şekil 6.72'de -300+212 ve Şekil 6.73'te -180+125 μm boyutlu düşük yüzey yüklü aşırı kristallerinin 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamlardaki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi verilmiştir. Bu şekillerde, kıyaslama amacıyla yüksek yüzey yüklü (0-1kV'da ayrılan) kristallerin gerilimsiz ortamdaki büyüme ve çözünme hızları da verilmiştir. Her iki şekilde de, gerilimli ortamdaki büyüme ve çözünme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi, oldukça lineerdir.



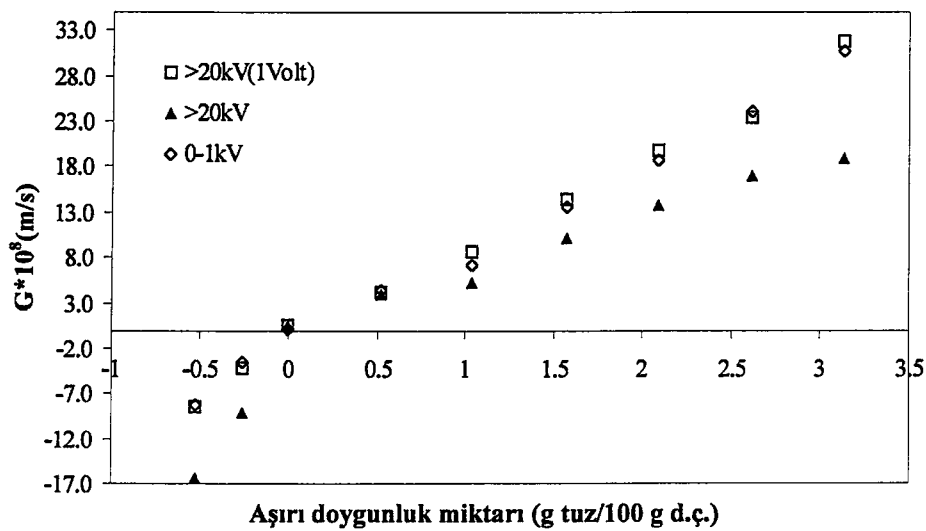
a) 20 kV'a kadar ayrılmayan kristal, 1 Volt DC, $\Delta C = 2.62$ g tuz/100 g d.ç., $G = 2.34E-07$ m/s



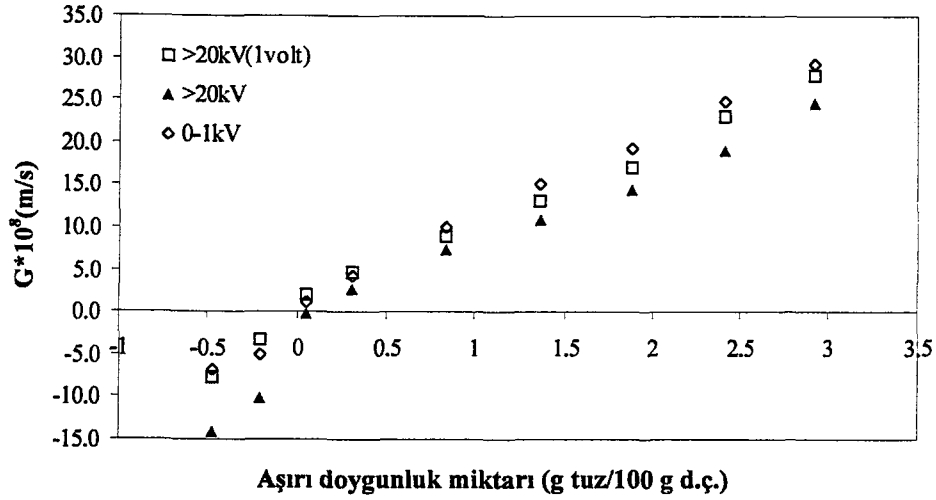
b) 20 kV'a kadar ayrılmayan kristal, 1 Volt DC, $\Delta C = 2.41$ g tuz/100 g d.ç., $G = 2.30E-07$ m/s

Şekil 6.71 20 kV'a kadar ayrılmayan (a)–300+212 ve (b)–180+125µm boyutlu sitrik asit monohidrat kristallerinin 1 Volt DC gerilimli ortamda zamanla büyüme davranışları.

Şekil 6.72 ve 6.73'te görüldüğü gibi, düşük yüzey yüklü kristaller elektriksel gerilimli ortamda gerilimsiz ortama göre daha hızlı büyümekte ve daha yavaş çözünmektedir. Gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyüyen ve çözünen düşük yüzey yüklü kristallerin büyüme ve çözünmesindeki farklılık, 1 Volt DC elektrik gerilimi nedeniyle oluşan çözünürlük ve dolayısıyla konsantrasyon itici gücündeki farklılıklardan kaynaklanmaktadır.



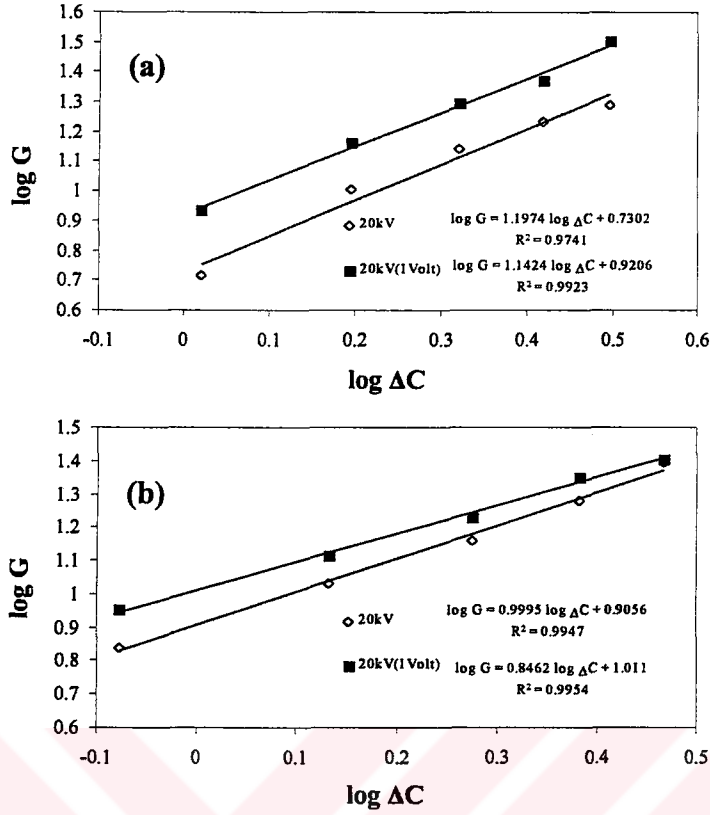
Şekil 6.72 –300+212 µm boyutlu düşük yüzey yüklü sitrik asit monohidrat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doygunlukla değişimi.



Şekil 6.73 $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu düşük yüzey yüklü sitrik asit monohidrat kristallerinin tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda ölçülen büyüme hızlarının aşırı doymulukla değişimi.

Öte yandan, düşük yüzey yüklü kristallerin gerilimli ortamdaki büyüme ve çözünme hızları, gerilimsiz ortamda büyüyen yüksek yüzey yüklü (0-1kV) kristallerin büyüme ve çözünme hızlarıyla kıyaslandığında, hızlar arasında bariz bir farkın olmadığı görülmektedir. Böyle bir durum, ister doğal ister yapay yolla kazanılmış olsun yüzey potansiyelinin etkisini göstermektedir.

Şekil 6.74'te, sitrik asit kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümeleri, $\log G - \log \Delta C$ grafiği ile değerlendirilmeye çalışılmıştır. Şekil 6.74'ten, $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerin gerilimli ve gerilimsiz ortamda büyümelerinin, Şekil 6.30'da verilen modele uyduğu görülmektedir. 1 Volt DC gerilimi altında büyüme sırasında, kütle iletim hızına elektrik gerilimi nedeniyle gelen etki, $-180+125 \mu\text{m}$ boyutlu kristallerde görülürken, $-300+212 \mu\text{m}$ boyut bölgesinde ise hissedilmemektedir.



Şekil 6.74 20 kV'a kadar ayrılmayan (a)–300+212 ve (b)–180+125 μm boyutlu sitrik asit monohidrat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.

Şekil 6.74'teki grafiklerden elde edilen n ve K_G değerleri, Tablo 6.14'te verilmiştir.

Tablo 6.14 Farklı boyutlu sitrik asit kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme hızları için elde edilen n ve K_G değerleri.

Partikül boyutu (μm)	n		K_G $\left(\frac{100 \text{ g d.ç.} \times \text{m}}{\text{g tuz} \times \text{s}} \right)$	
	Gerilimsiz	Gerilimli	Gerilimsiz	Gerilimli
-300+212	1.12	1.09	0.77	0.92
-180+125	1	0.84	0.91	1.01

Tablo 6.14'teki gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki n ve K_G değerlerinin birbirinden farklı olması, her iki partikül boyutunda elektrik geriliminin etkin olduğunu göstermektedir.

6.5 Genel Değerlendirmeler

6.5.1 Elektrostatik ayırıcıdan elde edilen deney sonuçlarının genel değerlendirilmesi

Elektrostatik ayırma deneyleri ile ilgili elde edilen tüm sonuçlar, kristal büyümesi ve çözünmesinde saçılım gösterdiği bilinen potasyum şapı, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerinin elektrostatik ayırıcıda ayrılacak farklı yüzey yüklerine sahip oldukları ve yüzey yük dağılımının maddenin cinsine bağlı olduğunu göstermektedir.

Kullanılan tüm maddeler, farklı yüzey potansiyel dağılımlarına sahip olup, elektrostatik ayırmada oldukça benzer bir davranış göstermektedirler. Kristallerin partikül boyutu arttıkça kristal yüzey potansiyelini temsil eden ayırma derecesi düşmektedir. En küçük elek fraksiyonlu kristaller en yüksek ayırma derecesine sahip iken, daha büyük elek fraksiyonlu kristaller nispetten daha düşük ayırma derecesine sahiptir. Bu sonuca göre, kristallerin yüzey potansiyeli, partikül boyutunun fonksiyonudur ve partikül boyutunun düşmesiyle yüzey potansiyel daha etkin hale gelmektedir.

Bazı araştırmacıların[2,30] belirttiği gibi, kristalin yüzey potansiyel dağılımı kristal yüzey hatalarına bağlıdır. Mikroskop altındaki yapılan gözlemler, potasyum şapı, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit aşırı kristallerinde farklı düzeyde yüzey hatalarının mevcut olduğunu göstermektedirler. Yüzey hatalarına sahip kristaller, spesifik iyon adsorpsiyonu nedeniyle elektriksel olarak yüklenmektedirler. Şekil 6.59'dan görüldüğü gibi, düşük boyutlu sitrik asit kristallerinde yüksek düzeydeki yüzey hataları nedeniyle yüzey potansiyel dağılımı yüksek olup, kristallerin büyüme aşamasında mükemmel hale gelmesi bu yüzey potansiyel dağılımını düşürmektedir. Bu sonuca göre, kristaldeki yüzey potansiyel dağılımı kristal yüzey kalitesinden kaynaklanmaktadır.

6.5.2 Tek kristal hücresi ölçüm sisteminden elde edilen deney sonuçlarının genel değerlendirilmesi

Kristalografik yapıları ve fiziksel özellikleri birbirinden tamamen farklı potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit için elde edilen genel sonuç, aynı aşırı doygunlukta yüksek yüzey yüklü kristallerinin

büyüme hızlarının düşük yüzey yüklülerinkine göre her zaman daha büyük olduğunu ve aynı doymamışlıkta çözünme hızlarının daha düşük olduğunu göstermektedir. Daha bilimsel bir ifade ile, kristallerin yüzey potansiyeli çözünürlüğü etkilemektedir (Knapp etkisi). Bu etki potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerinde hemen hemen bütün boyut bölgelerinde mevcuttur. Buna karşılık, potasyum şapında sadece düşük boyutlarda hissedilmektedir. Büyük boyutta ise, etki hemen hemen yok ve büyüme hızları partikül boyutu ile ilişkili olarak değişmektedirler.

Yüksek yüzey potansiyelli kristallerin denge çözünürlüğü, Knapp etkisi nedeniyle düşük olmakta ve yüksüz duruma göre tanımlanmış doymunluk değerine göre görünür aşırı doymunlukları yüksek olmaktadır. Yüksek yüzey yüklü kristallerin doymunluk konsantrasyonu düşük yüzey yüklü kristallere göre her zaman daha düşüktür. Büyüme ve çözünmesindeki saçılmanın temel nedeni, Knapp etkisi nedeniyle konsantrasyon itici gücündeki saçılımdır.

Bu sonuçlar, Şahin[2] tarafından farklı maddeler ile yürütülen benzer deney sonuçlarına uymamaktadır. Şahin, K_2SO_4 , H_3BO_3 , $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ve $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ ile yürüttüğü deneylerde, yüksek yüzey potansiyeline sahip kristallerin daha düşük büyüme ve daha yüksek çözünme hızlarına sahip olduğunu göstermiştir. Bu iki sonucun karşılaştırılmasından, kristal yüzey potansiyelinin, büyüme ve çözünmeyi her zaman aynı yönde etkilemediği sonucu ortaya çıkar. Bu farklılığın nedeni Şahin ve Bulutcu[75] tarafından gösterildiği gibi birbiri ile yarışan iki mekanizmanın varlığından kaynaklanmaktadır. Bunlara göre,

- a) Yüksek yüzey potansiyelli bölgeler, elektriksel çift tabaka nedeniyle kütle transferine ek bir direnç oluşturarak büyüme hızının düşmesine neden olmaktadır.
- b) Yüksek yüzey potansiyelli bölgelerin elektriksel yük nedeniyle denge çözünürlüğü düşük olmakta (Knapp etkisi) ve bu nedenle yüksüz duruma göre tanımlanan doymunluk değerine göre, görünür aşırı doymunluğu yükselmektedir. Bu olay gerçekte aşırı doymunluktaki saçılım olarak tanımlanır. Bu durumdaki kristaller göreceli olarak daha hızlı büyürler.

Bu etkilerin her ikisi de tüm yüzey potansiyeli taşıyan kristallerde mevcut olup, daha etkin olan mekanizma olayın yönünü etkilemektedir. Tablo 6.15, çeşitli maddeler ile

yapılan deneylerden elde edilen yüzey elektriksel potansiyelinin kristalizasyon kinetiği üzerine etkilerini topluca olarak göstermektedir.

Tablo 6.15 Çeşitli maddelerdeki yüzey elektriksel potansiyelinin etkileri.

Madde	Yüzey potansiyel dağılımı	Etki
Potasyum sülfat (K_2SO_4)	125-425 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlı halde mevcut.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmektedir.
Amonyum alüminyum sülfat ($NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	150-600 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlıdır. Partikül boyutu düştükçe hızla artmaktadır.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmektedir. Ancak etki nispeten düşüktür.
Sodyum perborat ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$)	355-600 μm boyut bölgesinde de mevcut ve partikül boyutuna bağımlıdır.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmekte ve çözünme hızı artmaktadır.
Borik asit (H_3BO_3)	250-600 μm boyut bölgesinde mevcut, ancak düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı düşmekte ve çözünme hızı artmaktadır.
Amonyum perklorat (NH_4ClO_4)	180-425 boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlı ve düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme ve çözünme hızları düşmektedir.
Potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	212-425 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlıdır. Ancak partikül boyutu düştükçe hızla artmaktadır.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı artmakta ve çözünme hızı düşmektedir. Fakat etki düşük düzeyde.
Potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$)	150-500 μm boyut bölgesinde mevcut, ancak düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı artmakta ve çözünme hızı düşmektedir.
Potasyum nitrat (KNO_3)	150-500 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlı ve düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı artmakta ve çözünme hızı düşmektedir.
Sitrik asit monohidrat ($C_3H_4OH(COOH)_3$)	125-600 μm boyut bölgesinde partikül boyutuna bağımlı ve düşük elek fraksiyonlarda daha belirgindir.	Yüzey potansiyeli arttıkça büyüme hızı artmakta ve çözünme hızı düşmektedir.

Diğer önemli bir sonuç, kütle iletim hızının düşük olduğu düşük aşırı doygunluklarda, yüzey potansiyeli nedeniyle oluşan çözünürlük farkı etkisinin en yüksek değerinde olması ve buna karşılık, yüksek aşırı doygunluklarda, kütle iletim hızı yüksek olduğundan, yüzey yükü nedeniyle oluşan çözünürlük farkı etkisinin düşük olmasıdır. Bu sonuca göre, farklı yüzey potansiyelli kristallerin büyüme veya

çözünme hızları arasındaki fark, düşük ΔC 'lerde en yüksek seviyesinde olup ΔC artmasıyla giderek azalmaktadır. Böyle bir davranış, ağırlıklı olarak küçük boyutlu kristallerde rastlanmıştır.

Tek kristal hücresinde yapılan deneylerde kullanılan dört maddeden sadece potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerin CCG(sabit büyüme hızı) modeline uygun olarak kendine özgü sabit büyüme hızlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık, potasyum şapı kristallerin büyüme sırasında kristal boyutunun artmasıyla büyüme hızının düştüğü saptanmıştır.

Potasyum bikromatla yapılan deneylerde kristallerin büyüme ve çözünme arasında "ölü" bölge varlığı tespit edilmiş ve bu bölgelerin genişlikleri belirlenmiştir.

Mikroskop altında yapılan gözlemler, potasyum şapı ve sitrik asit aşırı kristallerinin oldukça dengeli ve kompakt yapıda büyüdüğünü göstermiştir. Bunun muhtemel nedeni, potasyum şapı ve sitrik asit kristal yüzeylerinde yüzey yüklerinin homojen dağılmasıdır. Buna karşılık, potasyum bikromat kristallerinde düzgün büyüyen yüzeylerde pürüzlülükler rastlanmıştır. Ayrıca, potasyum nitrat aşırı kristallerinde büyük elek fraksiyonlarda dentritik ve düşük elek fraksiyonlarında blok görünümlü oluşumlar görülmüştür. Bunun muhtemel nedeni ise, hem potasyum bikromat hem de potasyum nitrat kristal yüzeylerinde yüzey yüklerinin kısmi veya tamamen homojen dağılmamasıdır. Potasyum nitrattaki dentritik görünümlü büyüme 20 dakikalık çözündürme işlemiyle tamamen giderilebilmiştir.

6.5.3 Sabit elektrik gerilimi varlığında tek kristal hücresi ölçüm sisteminden elde edilen sonuçlarının genel değerlendirilmesi

Kullanılan tüm maddeler için elektriksel alan uygulaması ile ilgili deneylerden çıkan genel sonuç, düşük yüzey yüklü kristallerin 1 Volt DC gerilimin etkisiyle aynı aşırı doygunlukta daha hızlı büyümesi ve aynı doymamışlıkta daha yavaş çözünmesidir. Bu da önceki Bölüm 6.5.2'de ifade edilen Knapp etkisine benzemektedir. Bu etki, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerinde hemen hemen bütün boyut bölgelerinde mevcut olup, potasyum şapında ise, sadece düşük boyutlarda görülmektedir. Buna karşılık, potasyum şapının büyük boyutlu kristallerinde etki hemen hemen yoktur. Düşük yüzey yüklü sitrik asit kristallerin gerilimli ortamdaki büyüme ve çözünme hızları, yüksek yüzey yüklü kristallerin gerilimsiz ortamdaki

büyüme ve çözünme hızlarıyla kıyaslandığında hızlar arasında bariz bir farkın olmadığı saptanmıştır.

Elektriksel alan uygulaması, yüksek yüzey yüklü kristaller üzerinde de denenmiştir. Bu uygulamadan çıkan sonuçlar, yüksek yüzey yüklü potasyum şapı ve potasyum bikromat kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamda hemen hemen farksız hızlarla büyüdüğünü ve çözündüğünü ve buna karşılık olarak potasyum nitrat kristallerinin gerilimli ortamda daha hızlı büyüdüğünü ve yavaş çözündüğünü göstermektedirler.

Yukarıda sözü edilen tüm sonuçlardan, oluşum ister doğal ister yapay yoldan olsun, yüzey potansiyelinin büyüme ve çözünme davranışını etkilediği açıkça görülür.

Tek kristal hücresinde elektriksel alan uygulanmasından elde edilen diğer önemli bir sonuç ise, 1 Volt DC gerilimli ve gerilimsiz ortamda bulunan kristallerin büyüme veya çözünme hızları arasındaki farkın düşük ΔC 'lerde en yüksek olup ΔC artmasıyla giderek azalmasıdır. Bu davranış, küçük boyutlu kristallerde rastlanmıştır.

Tek kristal hücresinde elektriksel alan varlığında potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristalleri kendine özgü sabit büyüme hızlarıyla büyümektedirler. Buna karşılık, potasyum şapı kristallerin büyüme sırasında kristal boyutunun artmasıyla büyüme hızları düşmektedir. Bu davranış şekli, elektriksel alan uygulamadan bulunanlara benzerdir.

Elektrik gerilimi varlığında potasyum bikromat kristallerin büyüme ve çözünme deneylerinde, kristallerin büyüme ve çözünme arasında "ölü" bölge varlığı görülmüş ve bu bölgelerin genişlikleri topluca belirlenmiştir.

Mikroskop altında yapılan gözlemler, elektriksel alan varlığında potasyum şapı ve sitrik asit aşı kristallerinin dengeli ve kompakt büyüdüğünü göstermiştir. Potasyum bikromat kristallerinde düzgün büyüyen yüzeylerde yine pürüzlülükler mevcuttu. Ayrıca, 1 Volt gerilimi etkisinde potasyum nitrat aşı kristallerindeki yüksek oranda dentritik görünümlü oluşumlar görülmüştür. Bu davranış, gerilimsiz ortamda büyüyen yüksek yüzey yüklü kristallerin daha yüksek oranda dentritik görünümlü şekilde büyümesine benzemektedir. Bunun muhtemel nedeni, DC gerilimle kristal yüzeyinde ilave yük merkezleri oluşturulması ve büyümenin etkin olarak yük merkezlerinden olması sonucu dentritik büyümenin artmasıdır.

7. TOPLU SONUÇLAR

Bu çalışmada, çeşitli kristallenecek maddelerin büyüme ve çözünme hızlarında görülen saçılımın fiziksel nedeninin açıklanmasında kullanılabilecek yeni bir yaklaşım ortaya atılmıştır. Bu yaklaşım, kristal büyüme ve çözünme kinetiğinde elektriksel yüzey potansiyelin önemli olduğu görüşüne dayanmaktadır. Gerçekleştirilen çalışmada, çeşitli kristallerin yüzey yüklerine sahip oldukları ve yüzey yüklerinin kristalizasyon kinetiği üzerine etki yaptıkları yaklaşımının doğruluğu, deneysel teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Yapılan yaklaşımın doğruluğunu görmek için, büyümede saçılma gösterdiği bilinen dört farklı maddenin büyüme ve çözünme hızları ölçülmüştür. Bu amaçla, kristallerin büyüme ve çözünme hızlarındaki saçılmanın gözlenmesine imkân veren tek kristal hücresi ölçüm yöntemi tercih edilmiştir. Büyüme ve çözünme sırasında saçılım olayının belirlenmesi için, ilk aşamada kristaller elektrostatik ayırma yöntemiyle taşıdıkları yüzey yüklerine göre sınıflandırılmıştır. Yüzey yüklerine göre ayrılmış kristallerin düşük ve yüksek yüzey potansiyeli sahip olanlarının büyüme ve çözünme kinetiği, tek kristal hücresi ölçüm sisteminde araştırılmıştır. Elde edilen sonuçların pekiştirilmesi için düşük ve yüksek yüzey potansiyelli kristallerin büyüme ve çözünme kinetiği, tek kristal hücresinde 1 Volt DC gerilim varlığında da incelenmiştir.

Tüm deneylerden elde edilen ve bu çalışmada ifade edilen yaklaşımın doğru olduğunu gösteren sonuçlar, özetlenmiş olarak aşağıda verilmiştir:

1. Çalışmada kullandığımız potasyum şapı, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerinin farklı yüzey potansiyellerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Kristallerin yüzey potansiyellerin, maddenin cinsine, yüzey kalitesine ve partikül boyutuna bağlı olduğu görülmüştür. Partikül boyutunun düşmesiyle yüzey potansiyelinin daha etkin hale geldiği gösterilmiştir.
2. Kristalografik yapıları ve fiziksel özellikleri birbirinden tamamen farklı potasyum şapı, potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerinin yüksek yüzey yüklü olanlarının, düşük yüzey yüklülere göre her zaman daha hızlı büyüdüğü ve daha yavaş çözündüğü tespit edilmiştir.

3. Farklı yüzey potansiyelli kristallerin büyüme veya çözünme hızları arasındaki farkın, düşük aşırı doygunluklarda en yüksek seviyesinde olduğu ve aşırı doygunluğun artmasıyla giderek azaldığı saptanmıştır. Böyle bir davranış, ağırlıklı olarak küçük boyutlu kristallerde görülmüştür.
4. Tek kristal hücresinde yapılan deneyler sonucunda potasyum bikromat, potasyum nitrat ve sitrik asit kristallerinin kendilerine özgü sabit büyüme hızlarına sahip oldukları ve büyüme davranışlarının CCG modeline uyduğu tespit edilmiştir. Potasyum şapı kristallerinde ise, kristal büyüdükçe büyüme hızının düştüğü gösterilmiştir.
5. Potasyum bikromat kristallerinin büyümesi ve çözünmesi arasında önceki araştırmacılar tarafından da belirlenen “ölü” bölge varlığı görülmüş ve bu bölgelerin genişlikleri belirlenmiştir.
6. Kristal yüzeylerindeki yük merkezlerinin dağılımlarının; potasyum şapı ve sitrik asit kristallerinde homojen olduğu, potasyum bikromat ve potasyum nitrat kristallerinde ise homojen olmadığı tespit edilmiştir.
7. Potasyum nitratta dentritik görünümlü büyüme tespit edilmiştir. Kristallerin yüzey yükünün artmasıyla dentritik büyümenin de arttığı görülmüştür.
8. Kristalizasyon ortamına 1 Volt doğru akım gerilimi uygulandığında, kullanılan tüm maddelerin düşük yüzey yüklü kristallerinin daha hızlı büyüdükleri ve daha yavaş çözüldükleri ve yüksek yüzey yüklü kristallerin büyüme ve çözünmesine benzer davranış gösterdikleri tespit edilmiştir. Yüksek yüzey yüklü potasyum nitrat kristallerinin ise, gerilimli ortamda daha da hızlı büyüdükleri ve daha da yavaş çözüldükleri tespit edilmiştir. Bu sonuç, kristallere elektriksel alan yardımı ile yüzey yükü kazandırılabilirdiğini göstermektedir.
9. 1 Volt DC gerilimi etkisinde potasyum nitrat aşırı kristallerinin büyümesinde yüksek oranda dentritik görünümlü oluşumlar görülmüştür. Bu davranışın, gerilimsiz ortamdaki yüksek yüzey yüklü kristallerin daha yüksek oranda dentritik görünümlü şekilde büyümesine benzediği belirlenmiştir. Bunun muhtemel nedeni, DC gerilimle kristal yüzeyinde ilave yük merkezleri oluşturulması ve büyümenin etkin olarak bu yük merkezlerinden olması sonucu dentritik büyümenin artmasıdır.
10. Oluşumu ister doğal ister yapay yoldan olsun, yüzey potansiyelinin büyüme ve çözünme davranışını etkilediği görülmüştür.

11. Deneysel verilerle desteklenen yaklaşımımız, kullanılan tüm maddelerde görülen ve mevcut bilgilerle açıklanamayan çözünürlük davranışlarındaki saçılmaları açıklayabilmektedir.

Bu çalışmada incelenen maddeler için, yüzey potansiyelinin kristalizasyon kinetiğine etkisinin, Şahin[2] tarafından farklı maddeler için görülen etkinin tam tersi olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, kristal yüzey potansiyelinin, büyüme ve çözünmeyi her zaman aynı yönde etkilemediğini ve tespit edilen etkilerin birbiri ile yarışan iki mekanizmadan kaynaklandığını göstermektedir. Birincisinde, kristallerin yüksek yüzey potansiyelli bölgeleri, Knapp etkisi nedeniyle denge çözünürlüğünü düşürerek, yüksüz bölgelere göre görünür aşırı doymuluk miktarının artmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı, yüksek yüzey potansiyelli yüzeyler göreceli olarak daha hızlı büyümektedirler. İkincisinde ise, kristallerin yüksek yüzey potansiyelli bölgeleri, elektriksel çift tabaka nedeniyle kütle transferine ek bir direnç oluşturarak büyüme hızlarının düşmesine neden olmaktadır. Bu etkilerin her ikisi de tüm yüzey potansiyeli taşıyan kristallerde mevcut olup, daha etkin olan mekanizma olayın yönünü etkilemektedir.

Bir kristal yüzeyinin elektriksel olarak yüklenebilmesi için öncelikle kristal yüzeyine iyonların spesifik olarak adsorbe veya desorbe olması gerekmektedir. Spesifik iyon adsorpsiyonu, hidrate olmuş iyonların farklı çaplarda olmasından kaynaklanabilir. Zira, anyon ve katyonların iyonik çapları yeterince farklı ise, yüksek iyonik çaplı iyonlar tercihi olarak yüzey tarafından adsorplanır. Bunun sonucu olarak kristal yüzeyince kazanılmış olan elektriksel yüzey potansiyelinin, çözünürlüğü etkileme veya kütle iletim hızına ek bir direnç oluşturma yollarından birisi ile kristalizasyon kinetiği üzerine etki yapması beklenebilir. Bu olayın daha iyi anlaşılabilmesi ve sistematik yönünün bulunabilmesi için ilerideki safhalarda ortak anyonlu ve katyonlu katkı maddeleri kullanılarak farklı türdeki maddelerin kristalizasyon kinetikleri incelenebilir.

Son 30 yıldır yoğun olarak yapılan kristalizasyon çalışmalarının temel amacı, kristalizasyonla ilgili tüm kademelerin genelleştirilerek, önceden tahmin edilebilir bir yapıya getirilmesidir. Fakat bu aşamaya erişilmesi, tüm etki mekanizmalarının açıklığa kavuşturulması ile mümkündür. Bu çalışma, bugüne kadar göz ardı edilen kristallerdeki elektriksel yüzey potansiyeli etkisinin, kristalizasyon ile ilgili çalışmalarda dikkate alınması gerekliliğini ortaya koymuştur.

KAYNAKLAR

- [1] **Knapp, L.F.**, 1922. The solubility of small particles and the stability of colloids, *Transactions of Faraday Society*, 17, 457-465.
- [2] **Şahin, Ö.**, 1998. Yüzey şarjının kristalizasyon kinetiğine etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Sayan, P.**, 1995. Polielektrolitlerin borik asit kristalizasyonuna etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Titiz, S.**, 1995. Sodyum perborat kristalizasyonuna polielektrolitlerin etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Hamskii, E.V.**, 1969. Crystallization In Chemical Industry, Chemistry, Moscow.
- [6] **Hamskii, E.V.**, 1967. Crystallization From Solution, p. 150, L. Nauka, Moscow.
- [7] **Gibbs, J.W.**, 1948. Collected Works, vol. I, Yale Univ. Press, New Haven.
- [8] **Freudlich, H.**, 1920. Kapillarchemie, p. 143, Leipzig.
- [9] **Nyvelt, J., Sönel, O., Matuchova, M. and Broul, M.**, 1985. The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, New York.
- [10] **Mullin, J.W.**, 1993. Crystallisation, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, London.
- [11] **Fabian, J. and Ulrich, J.**, 1993. Dissolution; A two step process-presentation of experimental evidence, 12th *Symposium on Industrial Crystallization*, (Ed: Pojkowski Z.H.), Warsaw, Poland, 2, 4-(41-46)
- [12] **Wright, P.G., and White, E.T.**, 1969. Size-distribution studies in sugar crystallization, *Proceedings of 36th Conference*, Queensland Society Sugar Cane Technology, 299-309.
- [13] **Natal'ina, L.N. and Trevius, E.B.**, 1974, Variations in the growth rates of potassium dihydrogen phosphate crystals, *Soviet Journal of Physics and Crystallization* (Eng. trans.), 19(3), 389.
- [14] **Janse, A.H., and Jong, E.H.**, 1979. Growth and growth dispersion, *Industrial Crystallization 78*, (Eds: Jong E.J and Jancic S.J), *Proceedings of the 7th Symposium on Industrial Crystallization*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 135-142.

- [15] **Tavare, N.S. and Garside, J.**, 1982. The characterization of growth dispersion, *Industrial Crystallization 81*, (Eds: Jong E.J and Jancic S.J), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 21-27.
- [16] **Offerman, H. and Tulke, A.**, 1993. Experimental results and its consequences for the modelling of the crystal growth rate dispersion, *12th Symposium on Industrial Crystallization*, 1(4), 167-173.
- [17] **Burton, Q.K., Cabrera, N. and Frank, F.C.**, 1951. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface, *Philosophical Transactions*, A243, 299-358.
- [18] **Berglund, K.A.**, 1986. Summary of recent research on growth rate dispersion on contact nuclei, *Chemical Engineering Commun.*, 41, 357.
- [19] **Göllü, E.**, 1999. Amonyum perkloratın kristalizasyonuna yüzey yükünün etkisi, *Mastera tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Kitaharo, A. and Watanabe, A.**, 1984. Electrical Phenomena at Interfaces, Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
- [21] **Riegeer, P.H.**, 1994. Electrochemistry, pp. 5-60, 2nd Ed., Chapman & Hall Inc.
- [22] **Stern, O.**, 1924. Z. Electrochem., 30, 508.
- [23] **Grahame, D.C.**, 1947. Chem. Rev., 41, 441.
- [24] **Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H.**, 1996. Surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model, *Journal of Colloid and Interface Science*, 179, 488-508.
- [25] **Scheiner, B.J. and Stanley, D.A.**, 1986. *Society of Mining Eng. of AIME*, Trans., 280, 2115.
- [26] **Lee, E., Yen, F. and Hsu, J.R.**, 2000. Electrophoretic mobility of concentrated spheres with a charge-regulated surface, *Electrophoresis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 475-480.
- [27] **Sayan, P. and Bulutcu, A.N.**, 1996. Importance of surface charge modification in crystallization of boric acid, *13th Symposium on Industrial Crystallization*, Toulouse, France, 16-19.
- [28] **Shubnikov, A.V.**, 1956. Crystal in Science and Technology (Russ.), Izd. AN SSSR, Moscow.
- [29] **Vershinin, Y.N.**, 1962. Crystallization and Phase Transitions (Russ.), p.391, Izd. AN SSSR, Minsk.

- [30] **Konarı, T.**, 1991. Borik asit büyüme kinetiğine elektriksel alan ve safsızlıkların etkisi, *Mastera tezi*, İTÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.
- [31] **Speights, R.M. and Barnard, A.J.**, 1970. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, (Eds: Shell, E.D., Ettre, L.S.), vol. 1-12, Interscience Publishers, New York.
- [32] **Lockwood, L.B. and Irwin, W.E.**, 1964. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, (Eds: Mark, H.F., McKetta, J.J., Othmer, D.F.), vol. 1-12, Interscience Publishers, New York.
- [33] **Drunen, M.A., Finsy, R., Merkus, H.G., Scarlett, B. and Rosmalen, G.M.**, 1993. Measurement of cluster formation in aqueous citric acid solutions by Photon Correlation Spectroscopy, *12th Symposium on Industrial Crystallization*, 1(3), 165-171.
- [34] **Ohgaki, K., Makihara, Y., Morishita, M., Ueda, M. and Hirokawa, N.**, 1991. *Chemical Engineering Science*, **46**, 3283.
- [35] **Ohgaki, K., Hirokawa, N. and Ueda, M.**, 1992. *Chemical Engineering Science*, **47**, p. 1819.
- [36] **Ueda, M., Hirokawa, N., Harano, Y., Moritoki, M. and Ohgaki, K.**, 1995. Change in microstructure of an aqueous citric acid solution under crystallization, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **156**(3), 261-263.
- [37] **Larguerie, C. and Angelio, H.**, 1976. Growth of citric acid monohydrate crystals, *Proceedings of the 6th Symposium on Industrial Crystallization*, (Ed: Mullin, J.W.), Plenum Press, New York, 137-143.
- [38] **Nyvtl, J. and Vaclavu, V.**, 1972. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **37**, 3664.
- [39] **Larguerie, C. and Angelio, H.**, 1975. *Conf. Engineering Foundation*, Asilomar
- [40] **Berglund, K.A. and Larson, M.A.**, 1982. Growth of contact nuclei of citric acid monohydrate, *AIChE Symposium Series*, **78**(215), 9-13.
- [41] **Berglund, K.A. and Larson, M.A.**, 1984. Modelling of growth rate dispersion of citric acid monohydrate in continuous crystallizers, *AIChE Journal*, **30**(2), 280.
- [42] **Ramanarayanan, K.A., Berglund, K.A. and Larson, M.A.**, 1985. Growth kinetics in presence of growth rate dispersion from batch crystallizers, *Chemical Engineering Science*, Pergamon Press Ltd., **40**(8), 1604 – 1608.
- [43] **Pozin, M.E.**, 1974. Technology of Mineral Salts, vol.II, p. 763, L. Chemistry.

- [44] Kipp, S. and Lacmann, R., 1996. Cooling crystallization experiments observed by in situ scanning force microscopy, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **160**, 320-329.
- [45] Kipp, S., Lacmann and R., Rolfs, J., 1997. Crystallization of potassium nitrate in aqueous solution (Part II); Kinetical studies under the influence of additives, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **171**, 183-189.
- [46] Voort, E., 1991. The theoretical growth form of potassium nitrate from an aqueous solution, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **110**, 653-661.
- [47] McMahon, P.M., Berglund, K.A. and Larson, M.A., 1984. Raman spectroscopy studies of the structure of supersaturated KNO₃ solutions, *Industrial Crystallization 84, Proceedings of the 9th Symposium on Industrial Crystallization*, (Eds: Jancic, S.J., Jong, E.J.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 229-232.
- [48] Kämmer, S., Beckmann, W., Rolfs, J., 1990. Analysis of surface features of potassium nitrate using Scanning Tunnelling Microscopy, *11th Symposium of Industrial Crystallization*, 559-563.
- [49] Berglund, K.A., Kaufman, E.L. and Larson, M.A., 1983. Growth of contact nuclei of potassium nitrate, *AIChE Journal*, **29**(5), 867-868.
- [50] Herden, A. and Lacmann, R., 1997. The crystallization of potassium nitrate (II. Growth rate dispersion), *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **179**(3-4), 592-604.
- [51] Rolfs, J., Lacmann, R., and Kipp, S., 1997. Crystallization of potassium nitrate in aqueous solution (Part I); Growth kinetics of the pure system, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **171**, 174-182.
- [52] Linke, W.F., Seidel, A., 1958. Solubility of inorganic and metal compounds, 4th ed., vol. I, p. 223, American Chemical Society, Washington.
- [53] Kim, S., Myerson, A.S. and Kohl, M., 1997. Diffusion and cluster formation in aqueous solutions of potassium aluminium sulfate, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **181**(1-2), 61-69.
- [54] Garside, J. and Jancic, S.J., 1976. Growth and dissolution of potash alum crystals in the subsieve size range, *AIChE Journal*, **22**(5), 887-895.
- [55] Garside J., 1979. The growth of small crystals, *Industrial Crystallization 78*, (Eds: Jancic, S.J., Jong, E.J.), North-Holland Publishing Company, 143-151.

- [56] **Lacmann, R. and Tannenberg, U.**, 1995. Growth - rate dispersion on single potassium alum crystals, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam , 147(1-2), 194-199.
- [57] **Human, H.J., Enkevort, W.J.P. and Bennema P.**, 1982. Spread in growth rates of the {111}, {100} and {110} faces of potash alum growing from aqueous solution, *Industrial Crystallization 81*, (Eds: Jancic, S.J., Jong, E.J.), North-Holland Publishing Company, 387-388.
- [58] **Zacher, U. and Mersmann, A.**, 1995. The influence of internal crystal perfection on growth - rate dispersion in a continuous suspension crystallizer, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam ,147(1-2), 172-180.
- [59] **Janse, A.H. and Jong, E.H.**, 1979. Growth and growth dispersion, *Industrial Crystallization 78*, (Eds: Jong E.J and Jancic S.J), *Proceedings of the 7th Symposium on Industrial Crystallization*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 135-142.
- [60] **Tavare N.S. and Garside J.**, 1982. The characterization of growth dispersion, *Industrial Crystallization 81*, (Eds: Jancic, S.J., Jong, E.J.), North-Holland Publishing Company, 21-25.
- [61] **Schubnikow, A.**, 1912. *Z. Kristallogr.*, **50**, 12.
- [62] **Rao, G.S.**, 1959. *J. Indian Inst. Science*, **A 41**, 47.
- [63] **Wagner, W. and Follner, H.**, 1981. *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **54**, 541.
- [64] **Breidenstein, B. and Follner, H.**, 1990. On crystal growth of ammonium and potassium dichromate – A study of the Shubnikov Effect, *Crystal Research and Technology*, **25**(12), 1375-1384.
- [65] **Lefauchaux, F., Robert, M.C. and Sangwal**, 1984. X-ray topographic study of potassium bichromate crystals: effect of the growth temperature on the crystalline quality, K., *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **67**, 541-548.
- [66] **Derksen, A.J., Enkevort, W.J.P. and Couto, H.**, 1994. Behavior of steps on the {001} face of $K_2Cr_2O_7$ crystals, M.S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, IOP Publishing Ltd., UK, **27**, 2580-2591.
- [67] **Van Ekevort, W.J.P., van Der Berg, A.C.J.F. and Kreuwel, K.B.G.**, 1996. Impurity blocking of growth steps: experiments and theory, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **166**, 156-161.
- [68] **Cabrera, N., Vermilyea, D.A.**, 1958. Growth and perfection of crystals, p. 393, Wiley, New York.

- [69] **Plomp, M., Nijdam, A.J. and van Enckevort, W.J.P.**, 1998. The structure of coarse crystal surface: The (001) face of $K_2Cr_2O_7$ crystals grown from aqueous solution as a example, *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam ,193(3), 389-401.
- [70] **Güven Ö.**, 1985. Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri, pp.173-193, 2.baskı, İ.T.Ü., Maden Fakültesi Ofset Atölyesi.
- [71] **Wills B.A.**, 1979. Mineral Proccessing Technology, *International Series on Materials Science and Technology*, ed. Hopkins D.W., Pergamon Press, 29, 356-363.
- [72] **Garside J., Mersmann, A. and Nyvlt, J.**, 1990. Measurment of Crystal Growth Rate, pp.67-84, 1st ed., European Federation of Chemical Engineering, Federal Republic of Germany
- [73] **Garside J. and Larson, M.A.**, 1978. Direct observation of secondary nuclei production, *Journal of Crystal Growth*, 43, 694-704.
- [74] **Wang, S. and Mersmann, A.**, 1989. *Proc. of the 9th International Conference on Crystal Growth (ICCG9)*, Sendai, Japan, Elsevier, Amsterdam.
- [75] **Şahin, Ö. and Bulutcu, N.**, 2001. Surface potential dominating crystal growth rates of K_2SO_4 , *Journal of Crystal Growth*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 231(4), 525-533.
- [76] **Offerman, H. and Ulrich, J.**, 1984. On the growth behaviour of hurt and unhurt crystals of different sizes, *Industrial Crystallization 84*, Netherland, 31-39.

**EK A DENEYLERDE KULLANILAN DEĞİŞİK MADDELERE AİT
KRİSTALLERİNİN ELEKTROSTATİK AYIRICIDA YÜZEY
POTANSİYELLERİNE GÖRE AYRILMASI**

Tablo A.1 Farklı partikül boyut aralığındaki potasyum alüminyum sülfat dodekahidrat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.

Uygulanan Gerilim (kV)	Partikül Boyutu(μm)		
	-212+180 % frak.	-250+212 % frak.	-425+300 % frak.
0-1	14.8547	4.539424	7.580003
1-3	35.87155	19.58009	11.78833
3-5	28.90426	41.34103	24.32125
5-9	12.61156	26.20031	42.30293
9-15	6.1442	6.98648	11.66386
>15	1.6139	1.3531	2.3441

Tablo A.2 Farklı partikül boyut aralığındaki sitrik asit monohidrat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.

Uygulanan Gerilim (kV)	Partikül Boyutu(μm)			
	-180+125 % frak.	-300+212 % frak.	-500+425 % frak.	-600+500 % frak.
0-3	1.70	1.60	1.31	2.55
3-5	3.22	1.33	1.215	2.73
5-7	5.87	1.30	1.42	2.79
7-10	11.56	1.26	1.61	3.12
10-15	33.92	6.50	2.69	4.00
15-20	25.33	15.65	4.09	2.98
>20	18.4	72.41	87.67	81.84

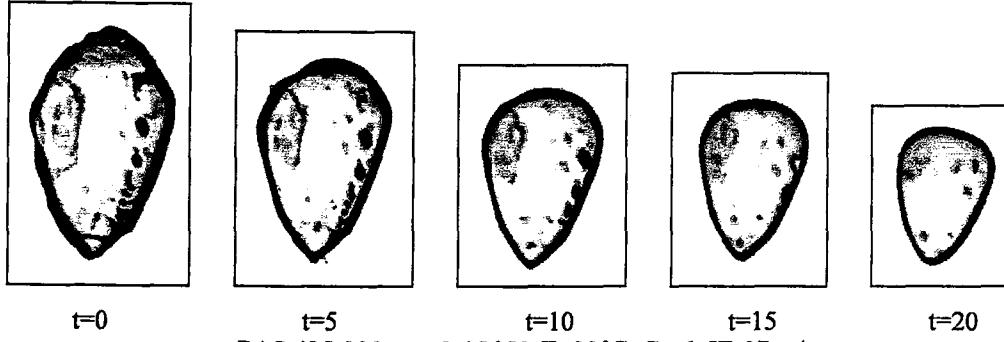
Tablo A.3 Farklı partikül boyut aralığındaki potasyum nitrat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.

Uygulanan Gerilim (kV)	Partikül Boyutu(μm)					
	-180+150 % frak.	-212+180 % frak.	-250+212 % frak.	-300+250 % frak.	-425+300 % frak.	-500+425 % frak.
0-1	4.2370	8.3107	8.0240	4.6180	5.1610	3.5392
1-3	9.5927	7.6354	6.6738	4.4281	5.2729	3.1942
3-5	24.6788	17.3326	8.2951	5.3269	6.1322	3.0788
5-9	39.5594	39.0236	24.1431	22.0394	15.6933	4.1515
9-15	13.1218	18.6901	31.2464	42.0644	36.2207	13.8104
>15	8.8103	9.0076	21.6176	21.5232	31.5199	72.2259

Tablo A.4 Farklı partikül boyut aralığındaki potasyum bikromat kristallerinin uygulanan gerilimlere göre ayrılması.

Uygulanan Gerilim (kV)	Partikül Boyutu(μm)					
	-180+150 % frak.	-212+180 % frak.	-250+212 % frak.	-300+250 % frak.	-425+300 % frak.	-500+425 % frak.
0-1	16.214	8.897	4.722	5.607	4.504	2.585
1-3	16.127	10.361	6.736	7.382	5.883	2.676
3-5	18.113	14.314	9.477	9.890	5.820	3.191
5-9	24.413	24.049	18.219	16.496	10.608	6.474
9-15	14.921	25.569	27.390	22.767	16.970	11.355
>15	10.212	16.81	33.456	37.858	56.215	73.719

**EK B-1 FARKLI YÜZEY YÜKLERİNE SAHİP OLAN FARKLI PARTİKÜL
BOYUTLU POTASYUM ŞAPI (PAS) AŞI KRİSTALLERİNİN TEK
KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN ÇÖZÜNME VE BÜYÜME
RESİMLERİ.**



t=0

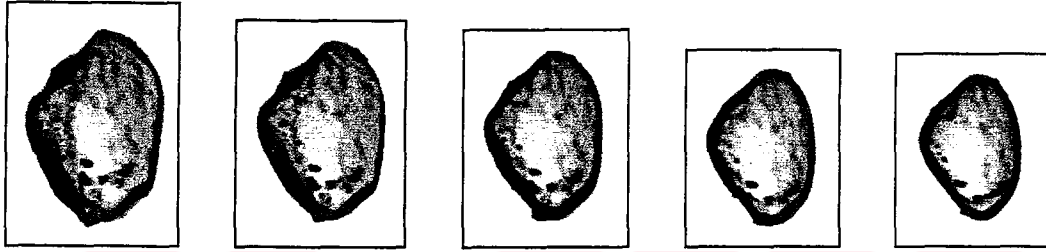
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=33°C, G=-1.5E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=32°C, G=-0.95E-07 m/s



t=0

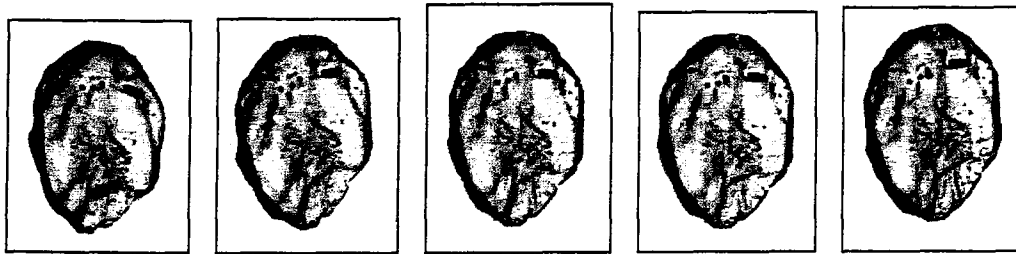
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=31°C, G=-0.24E-07 m/s



t=0

t=5

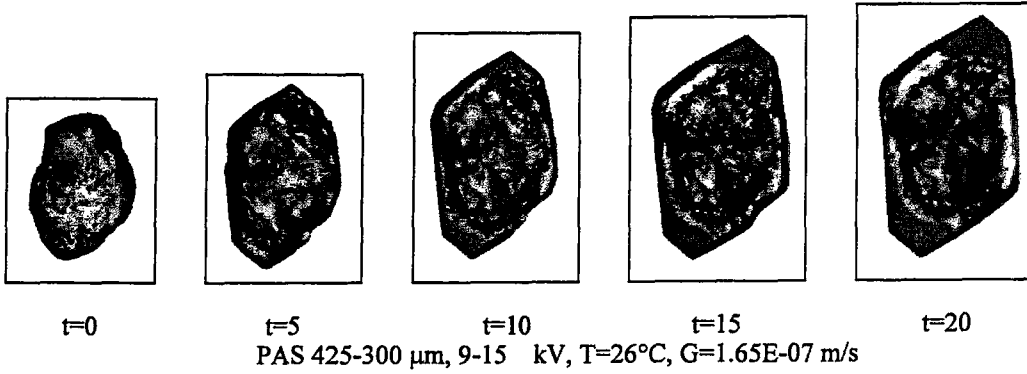
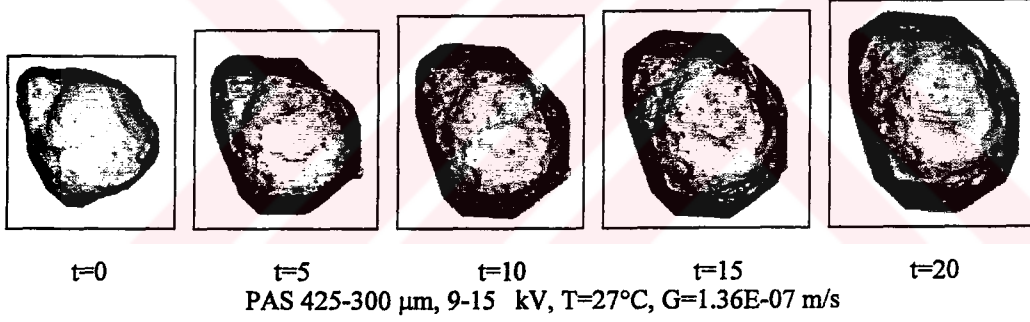
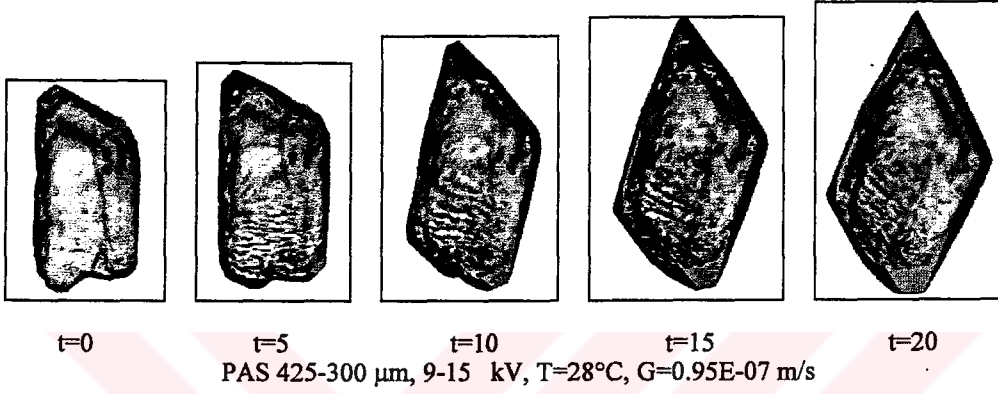
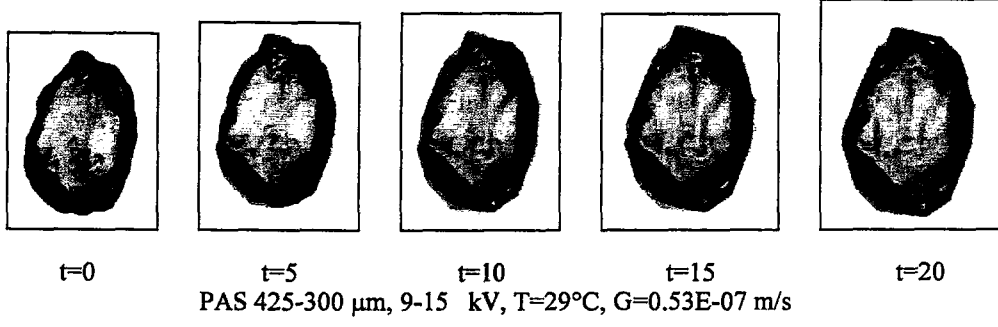
t=10

t=15

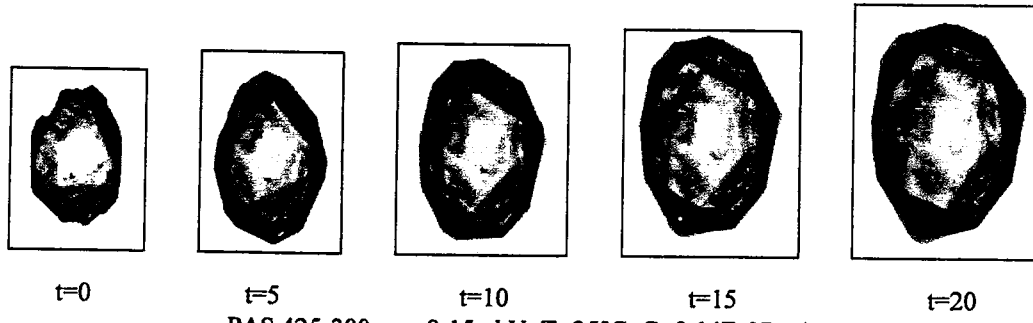
t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=30°C, G=0.1E-07 m/s

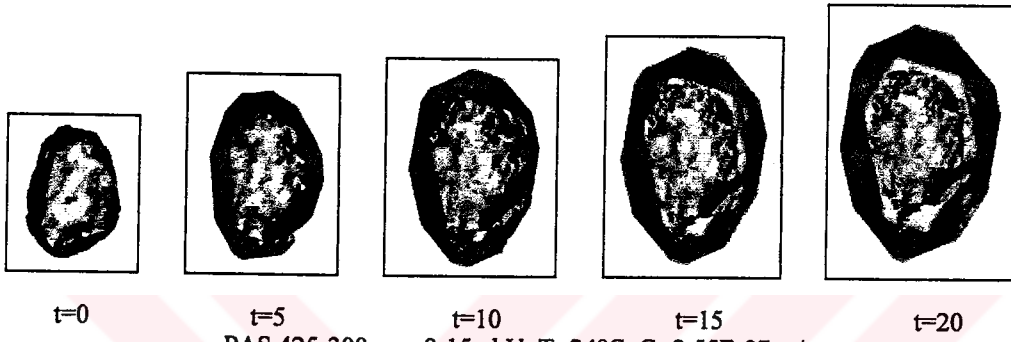
Şekil B.1.1 9-15 kV'da ayrılmış -425+300 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



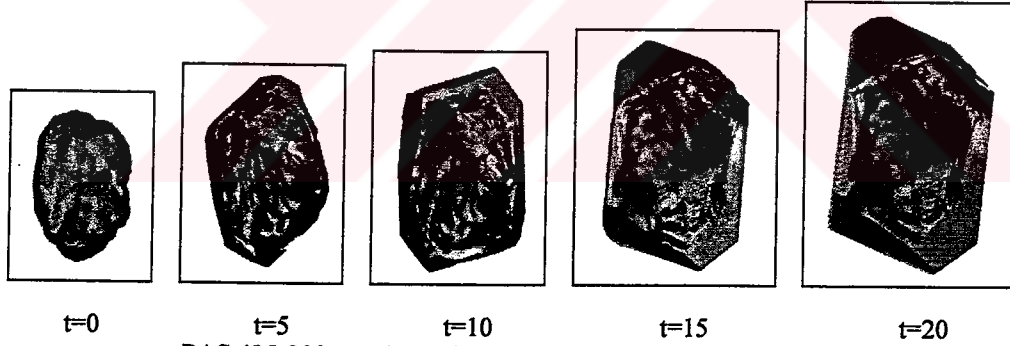
Şekil B.1.1'nin devamı



PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=25°C, G=2.14E-07 m/s

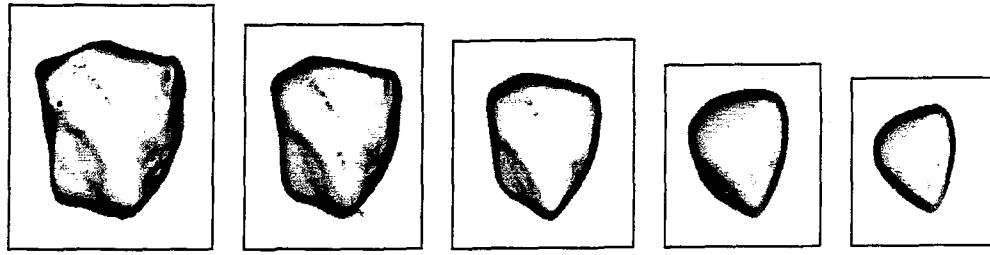


PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=24°C, G=2.55E-07 m/s



PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=23°C, G=2.82E-07 m/s

Şekil B.1.1'nin devamı



t=0

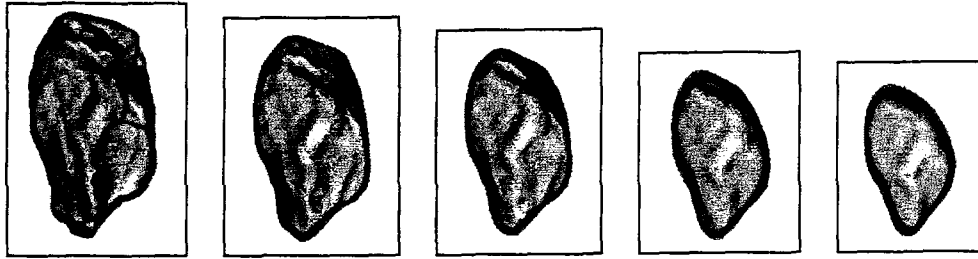
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=33°C, G=-1.8E-07 m/s



t=0

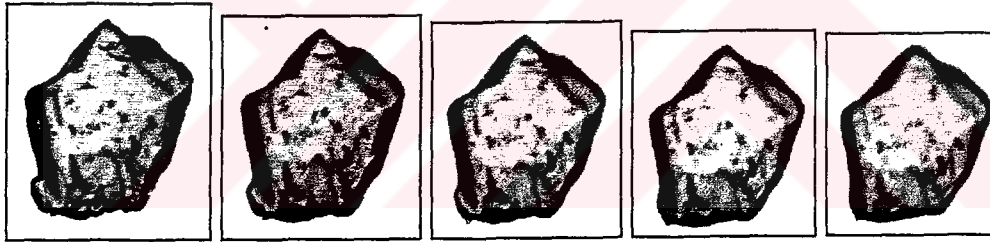
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=32°C, G=-1.33E-07 m/s



t=0

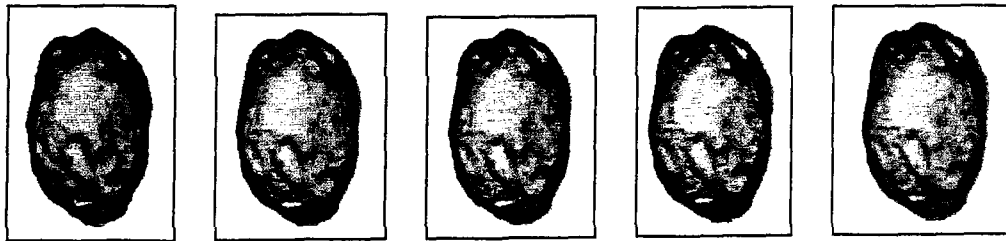
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=31°C, G=-0.45E-07 m/s



t=0

t=5

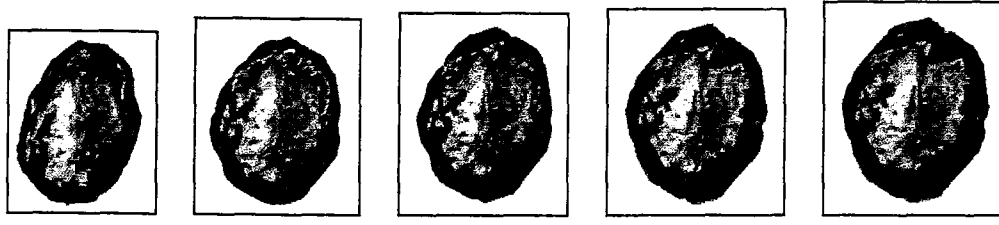
t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=30°C, G=0.05E-07 m/s

Şekil B.1.2 3-5 kV'da ayrılmış -425+300 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

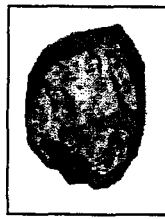
t=15

t=20

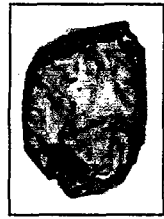
PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=29°C, G=0.52E-07 m/s



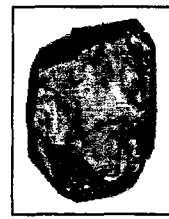
t=0



t=5



t=10

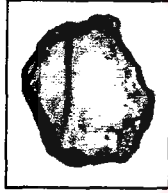


t=15



t=20

PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=28°C, G=0.8E-07 m/s



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

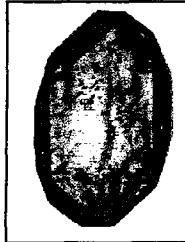
PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=27°C, G=1.33E-07 m/s



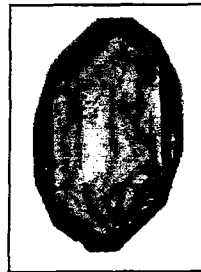
t=0



t=5



t=10



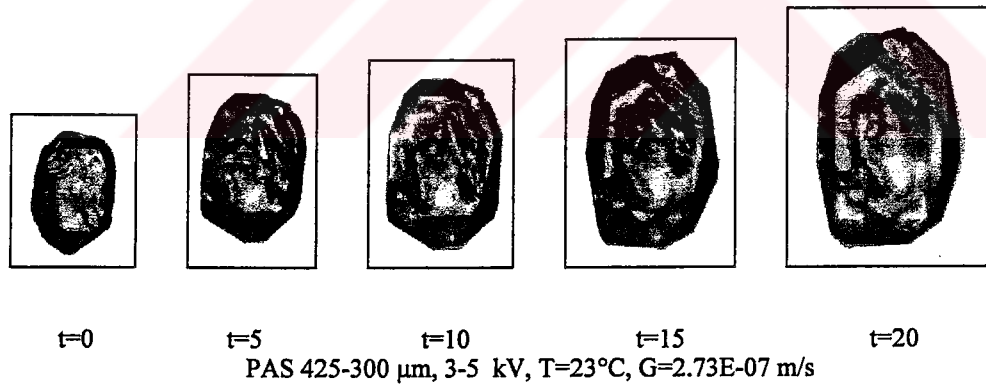
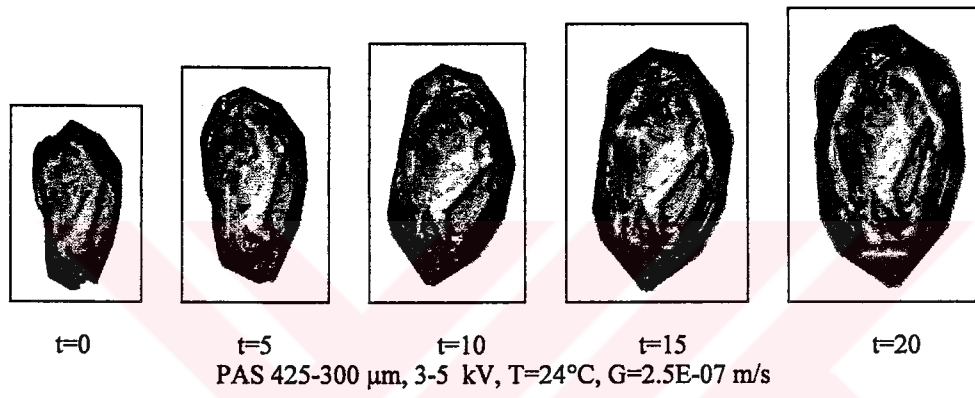
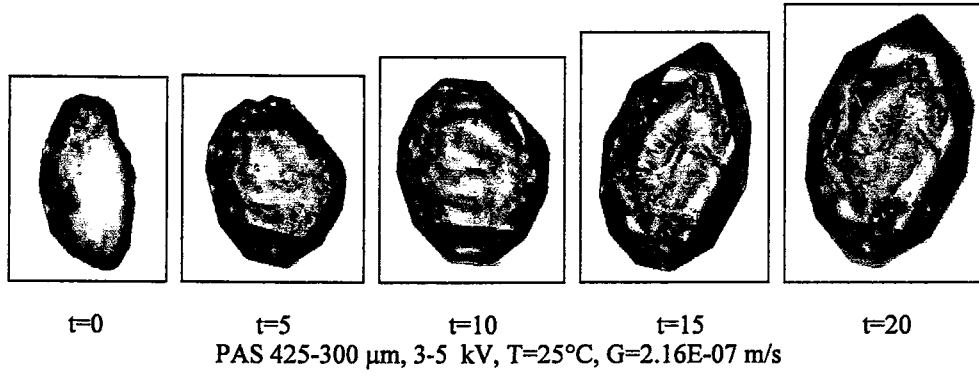
t=15



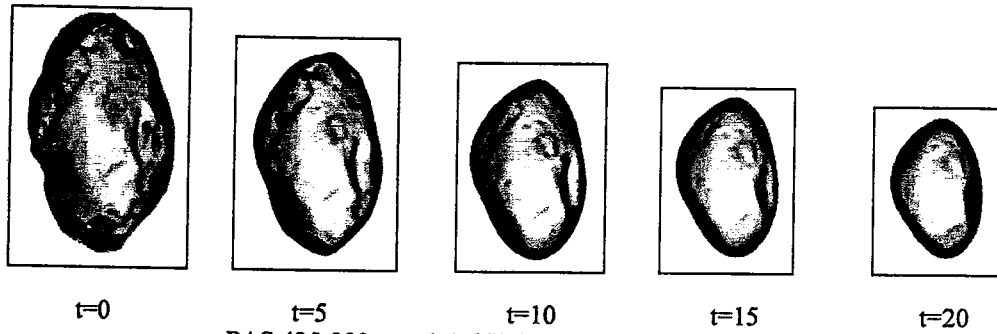
t=20

PAS 425-300 μm , 3-5 kV, T=26°C, G=1.68E-07 m/s

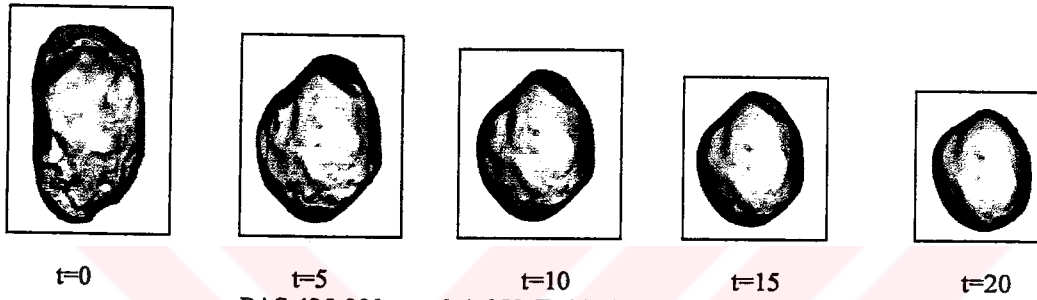
Şekil B.1.2'nin devamı



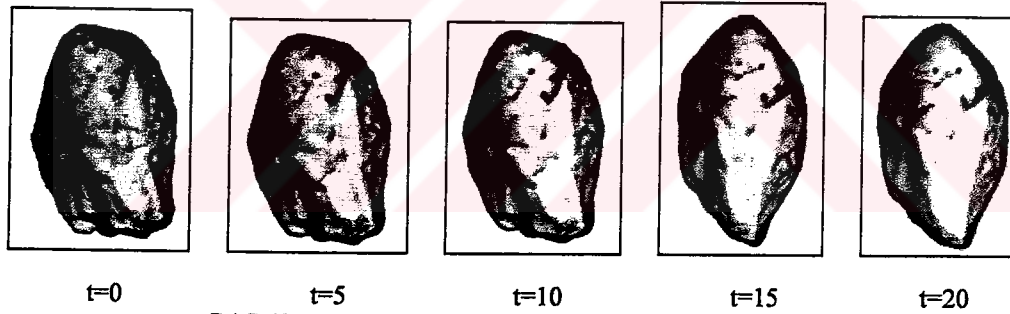
Şekil B.1.2'nin devamı



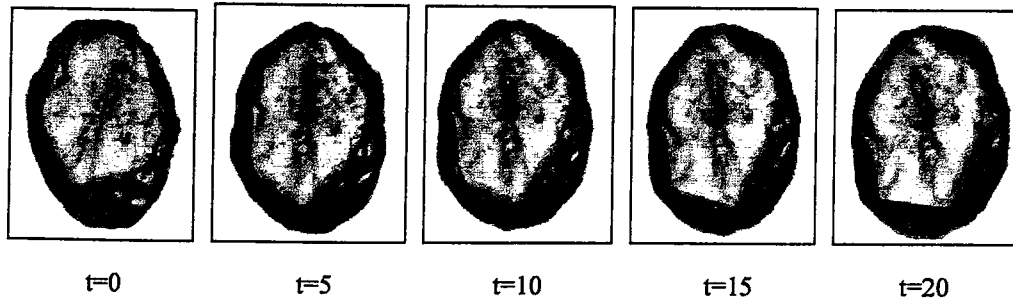
PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=33°C, G=-1.78E-07 m/s



PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=32°C, G=-1.1E-07 m/s

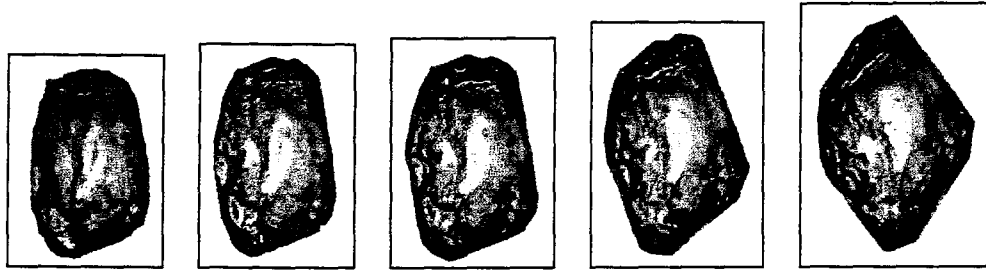


PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=31°C, G=-0.31E-07 m/s



PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=30°C, G=0.14E-07 m/s

Şekil B.1.3 0-1 kV'da ayrılmış -425+300 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

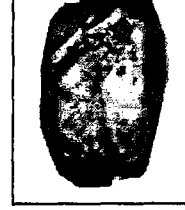
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=29°C, G=0.55E-07 m/s



t=0

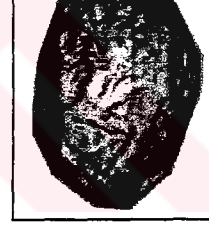
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=28°C, G=0.97E-07 m/s



t=0

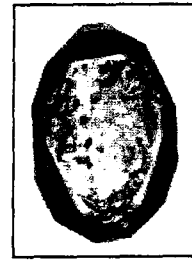
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=27°C, G=1.42E-07 m/s



t=0

t=5

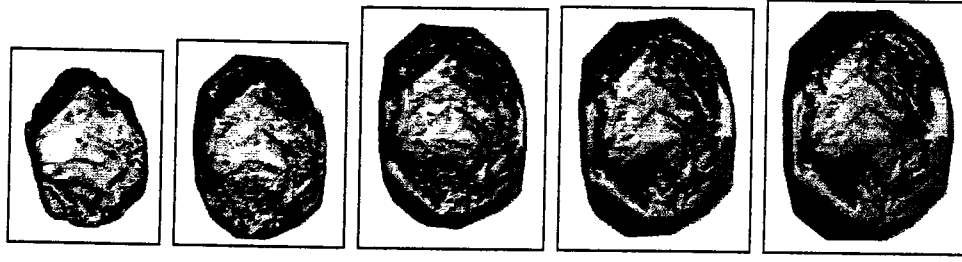
t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=26°C, G=1.8E-07 m/s

Şekil B.1.3'ün devamı



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=25°C, G=2.19E-07 m/s



t=0

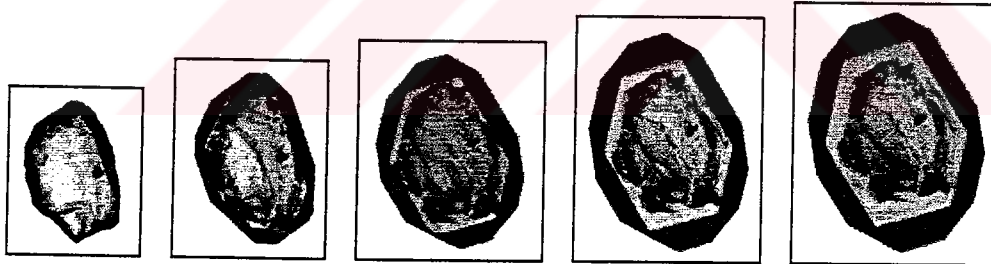
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=24°C, G=2.49E-07 m/s



t=0

t=5

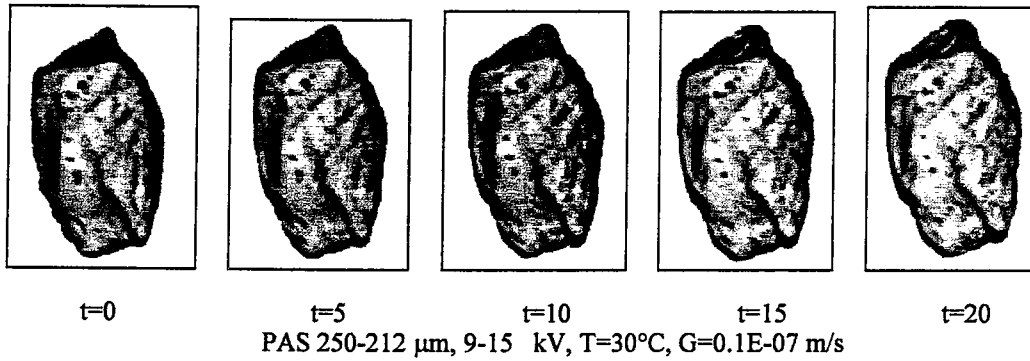
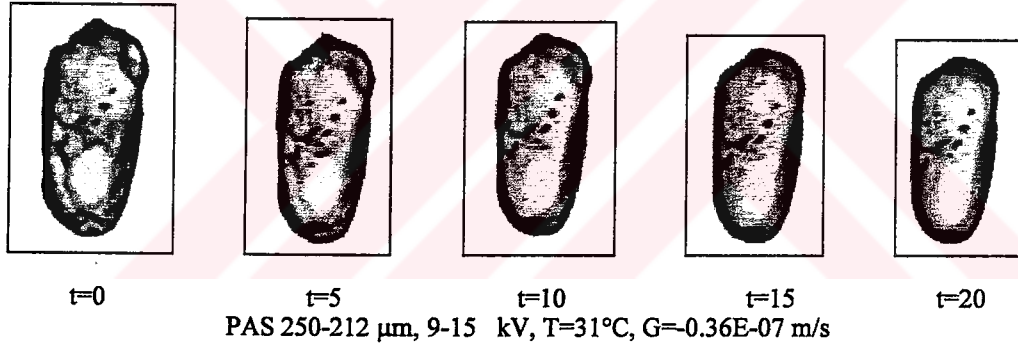
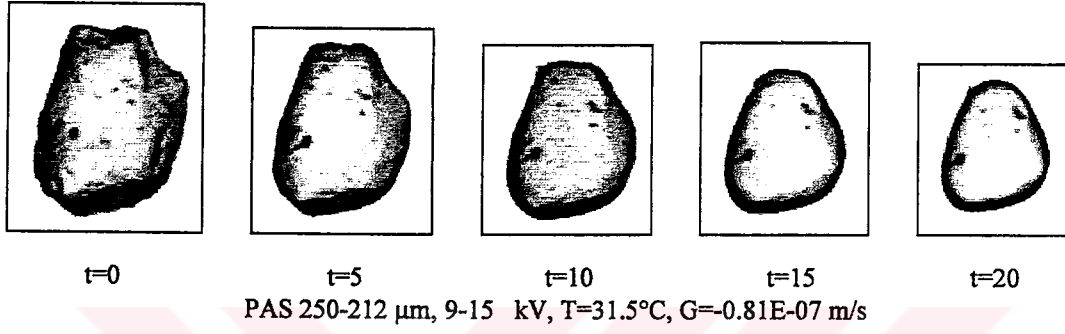
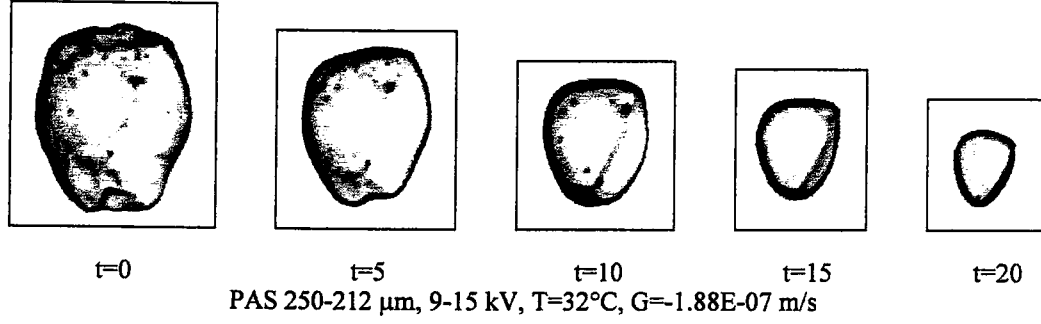
t=10

t=15

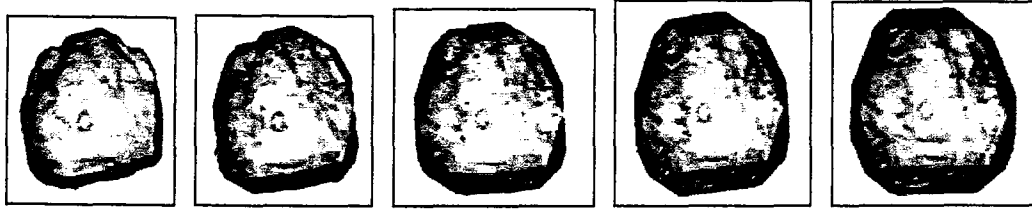
t=20

PAS 425-300 μm , 0-1 kV, T=23°C, G=2.85E-07 m/s

Şekil B.1.3'ün devamı



Şekil B.1.4 9-15 kV'da ayrılmış -250+212 μm boyutlu potasyum şapı aş kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

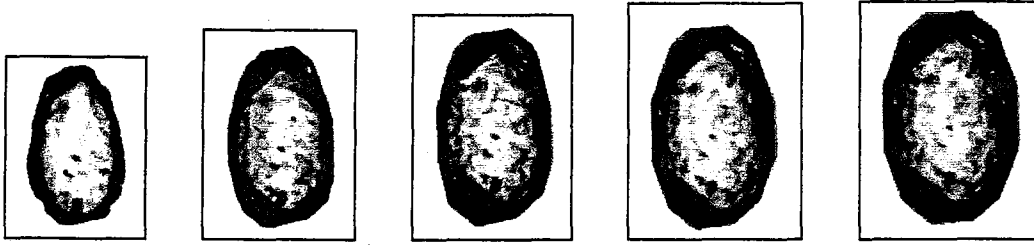
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=29°C, G=0.55E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=28°C, G=0.95E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=27°C, G=1.41E-07 m/s



t=0

t=5

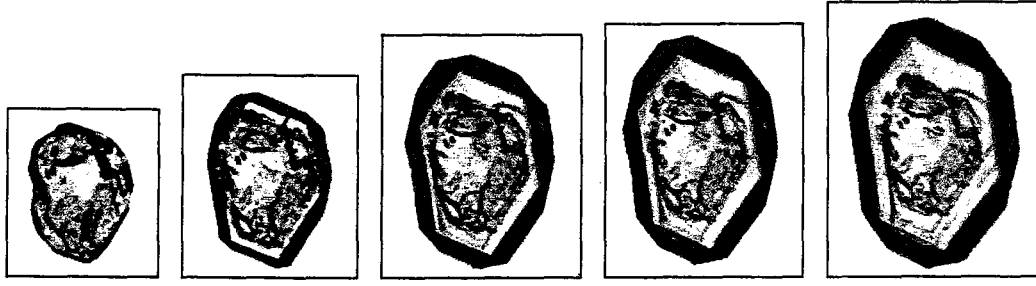
t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=26°C, G=1.68E-07 m/s

Şekil B.1.4'ün devamı



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=25°C, G=1,9E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=24°C, G=2.34E-07 m/s



t=0

t=5

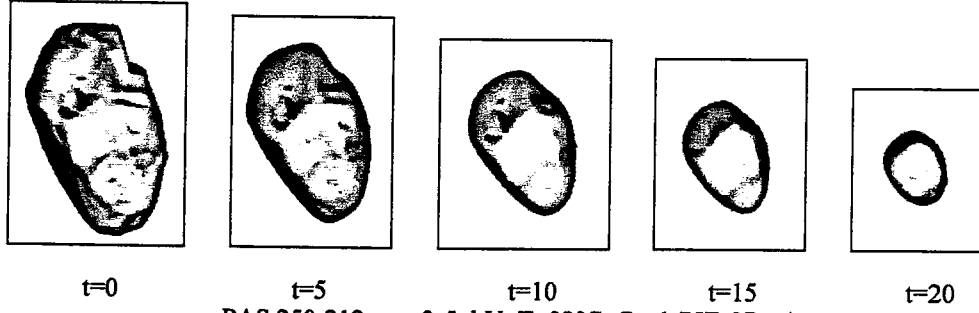
t=10

t=15

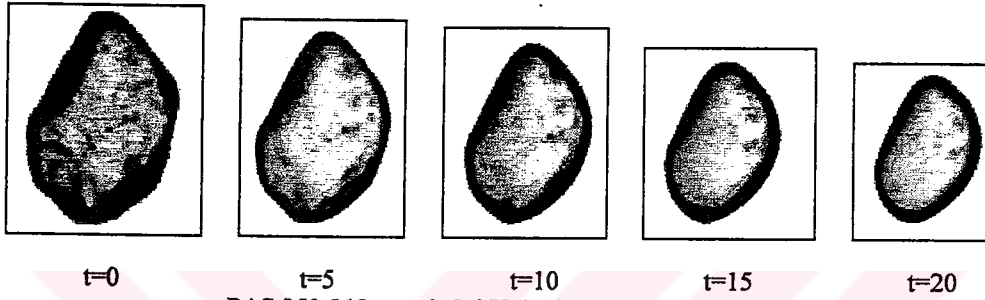
t=20

PAS 250-212 μm , 9-15 kV, T=23°C, G=2.46E-07 m/s

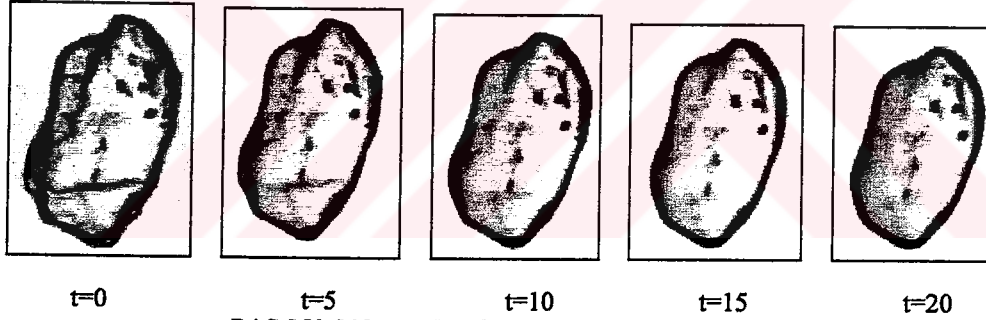
Şekil B.1.4'ün devamı



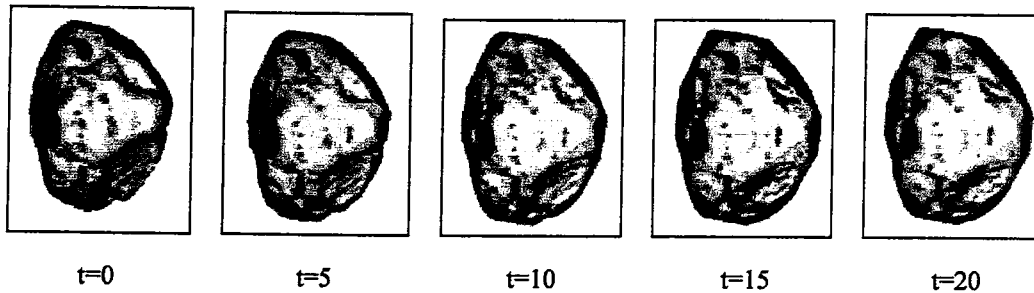
PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=32°C, G=-1.75E-07 m/s



PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=31.5°C, G=-0.8E-07 m/s

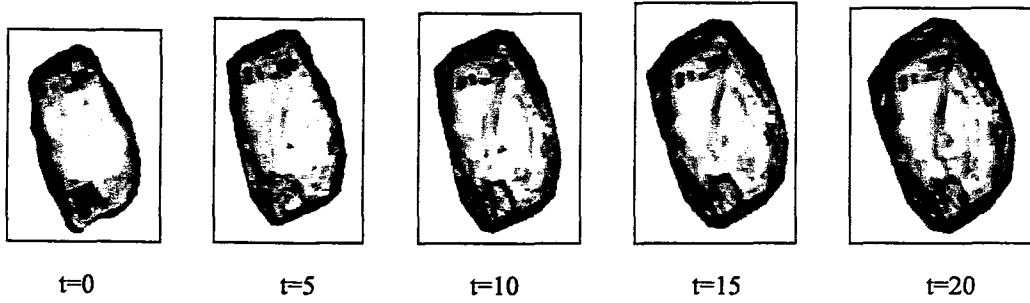


PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=31°C, G=-0.35E-07 m/s

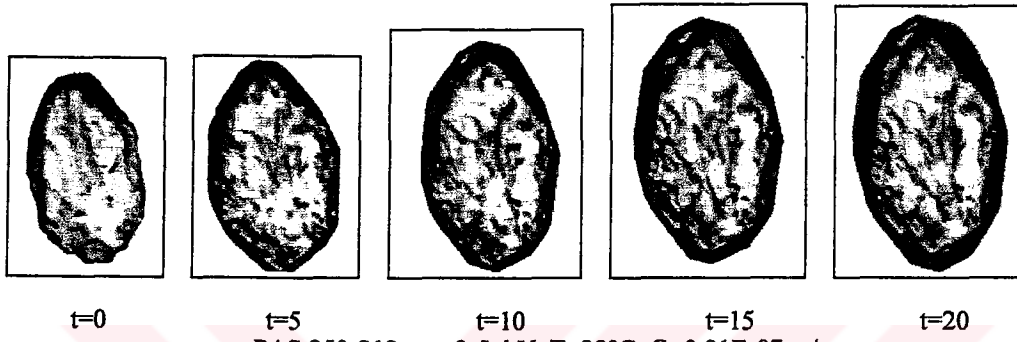


PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=30°C, G=0.12E-07 m/s

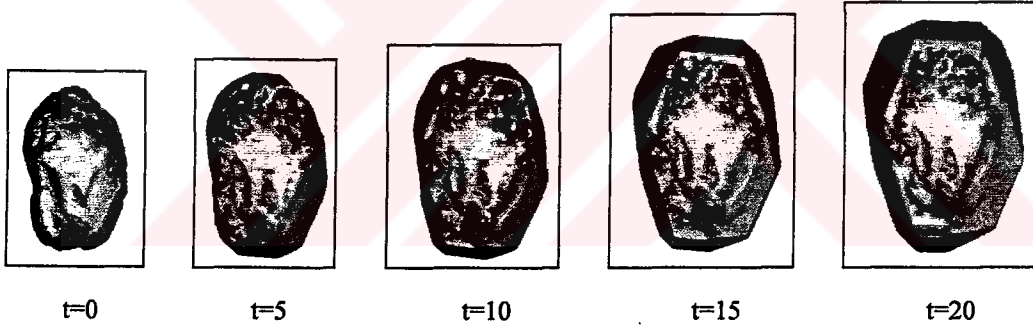
Şekil B.1.5 3-5 kV'da ayrılmış -250+212 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



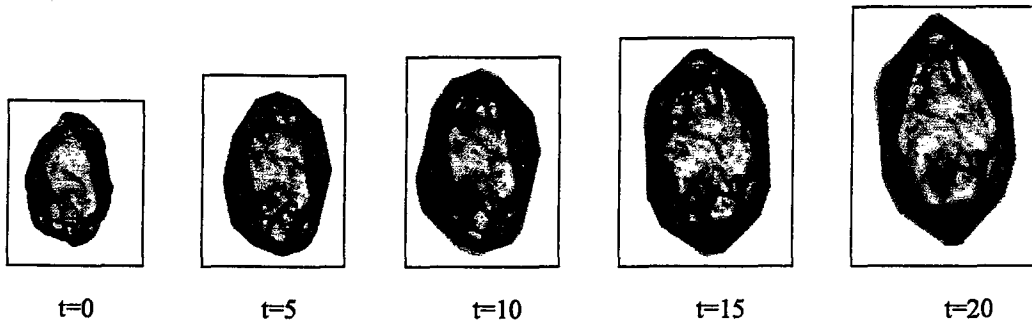
PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=29°C, G=0.56E-07 m/s



PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=28°C, G=0.91E-07 m/s

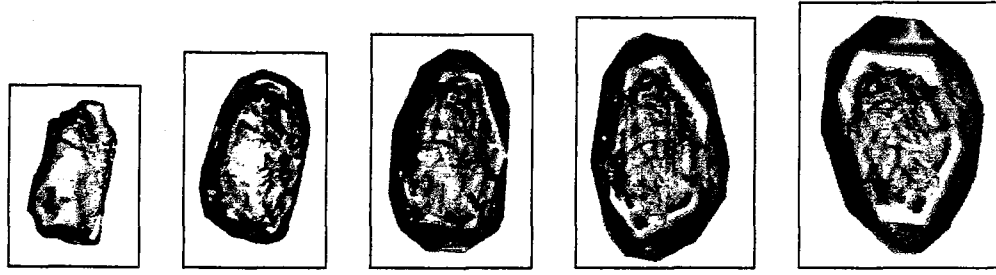


PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=27°C, G=1.38E-07 m/s



PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=26°C, G=1.59E-07 m/s

Şekil B.1.5'nin devamı



t=0

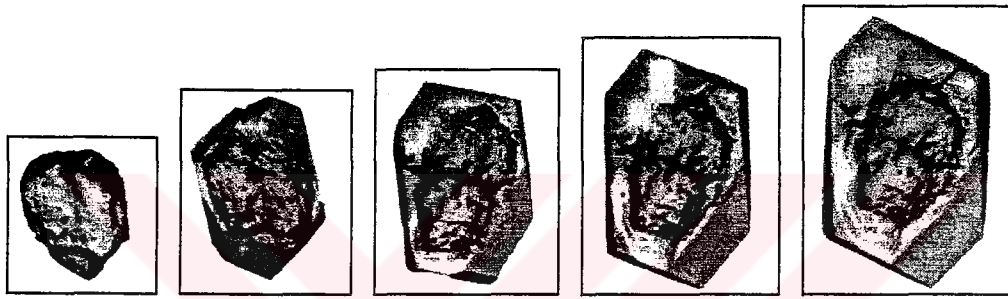
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=25°C, G=2E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=24°C, G=2.37E-07 m/s



t=0

t=5

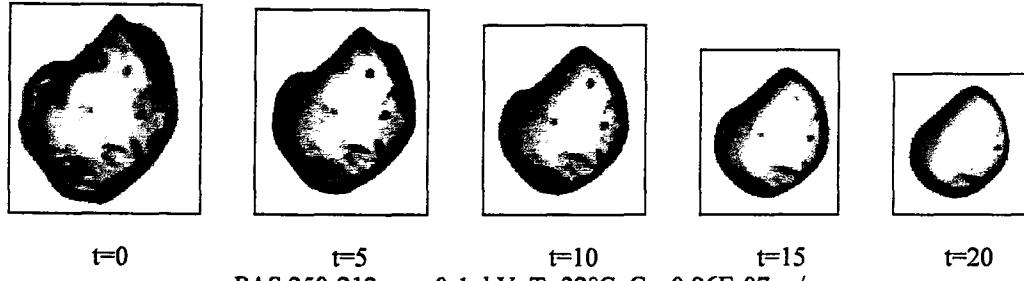
t=10

t=15

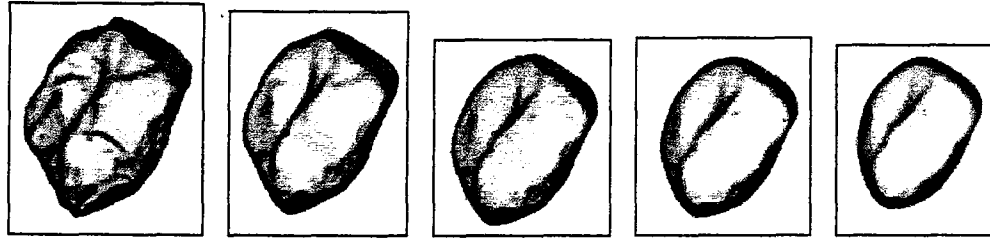
t=20

PAS 250-212 μm , 3-5 kV, T=23°C, G=2.73E-07 m/s

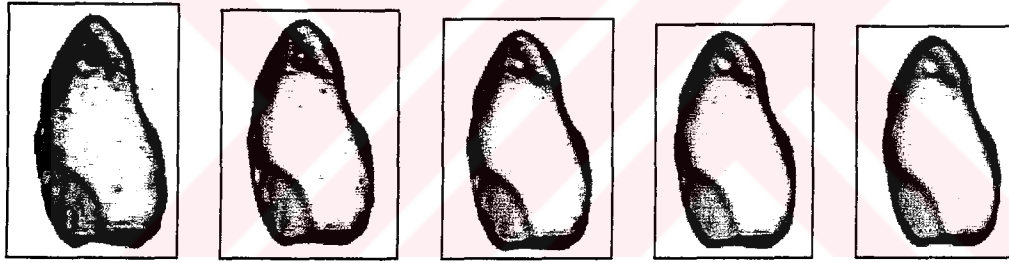
Şekil B.1.5'nin devamı



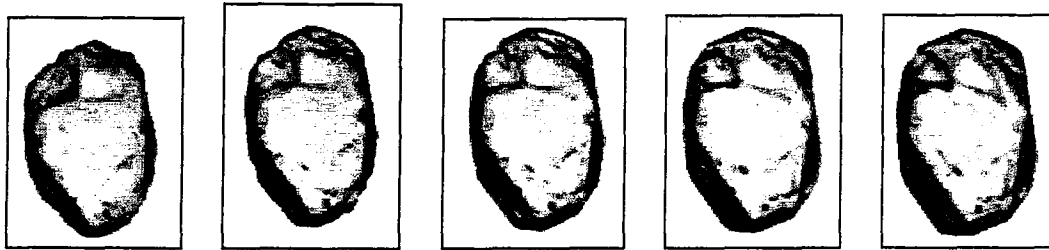
PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=32°C, G=-0.96E-07 m/s



PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=31.5°C, G=-0.63E-07 m/s

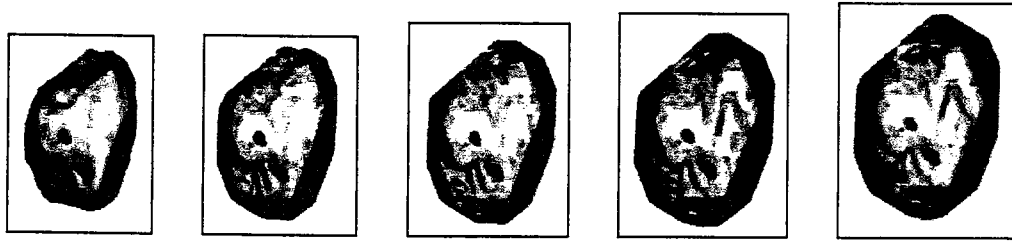


PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=31°C, G=-0.21E-07 m/s



PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=30°C, G=0.22E-07 m/s

Şekil B.1.6 0-1 kV'da ayrılmış -250+212 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=29°C, G=0.65E-07 m/s



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=28°C, G=1.04E-07 m/s



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=27°C, G=1.44E-07 m/s



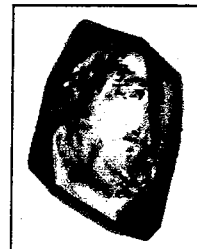
t=0



t=5



t=10



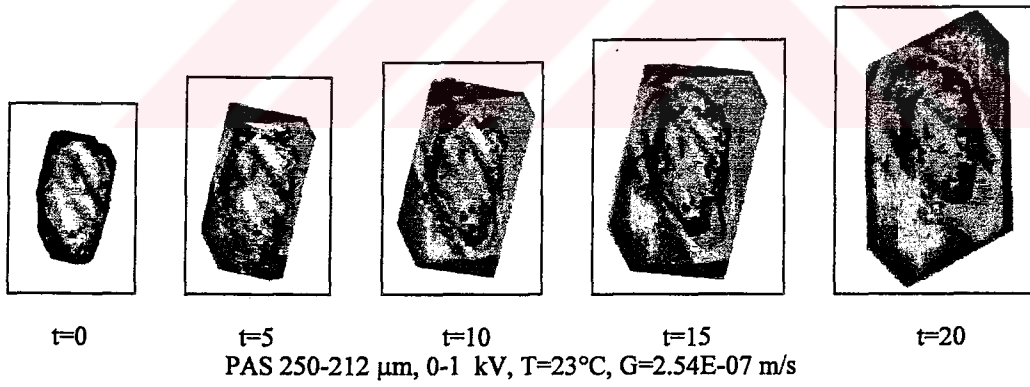
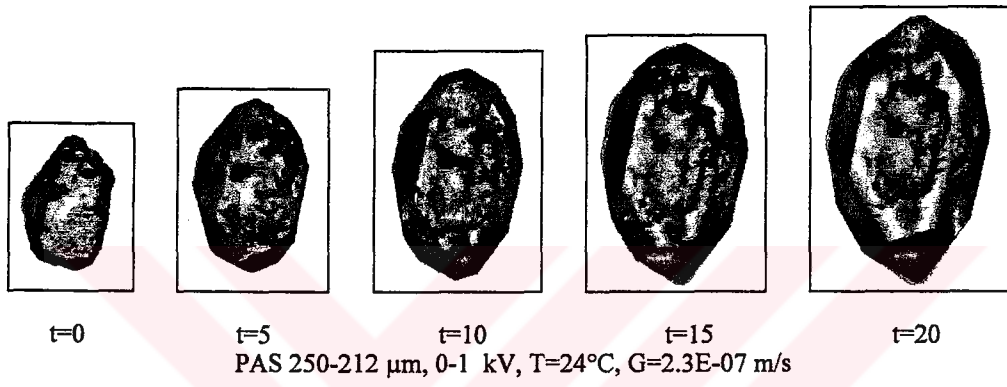
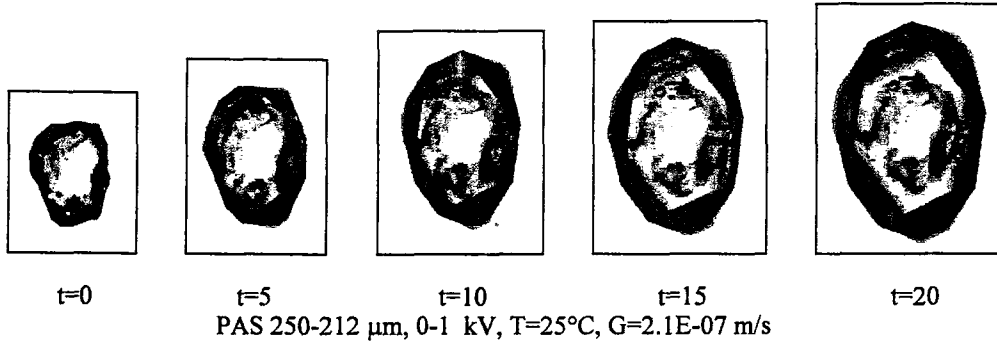
t=15



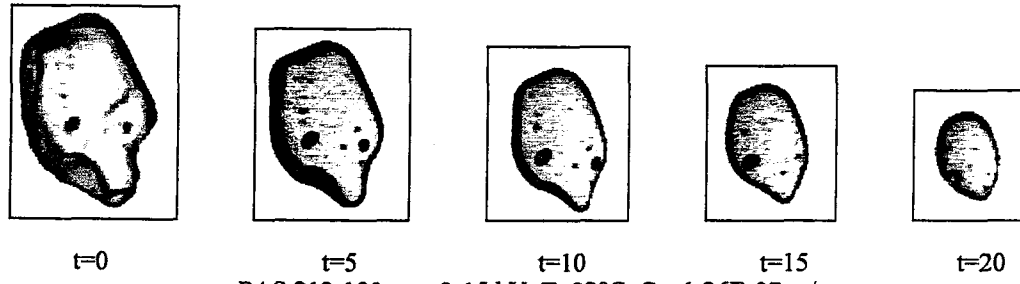
t=20

PAS 250-212 μm , 0-1 kV, T=26°C, G=1.88E-07 m/s

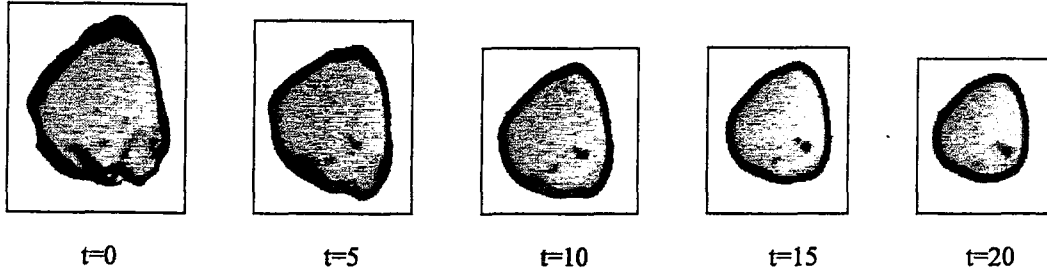
Şekil B.1.6'nın devamı



Şekil B.1.6'nın devamı



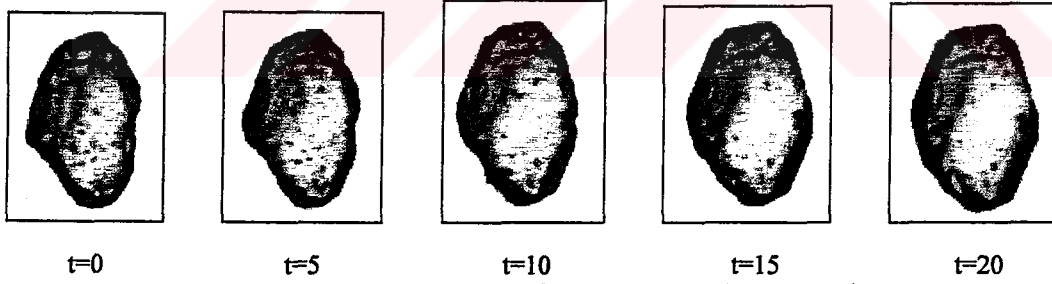
PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=32°C, G=-1.26E-07 m/s



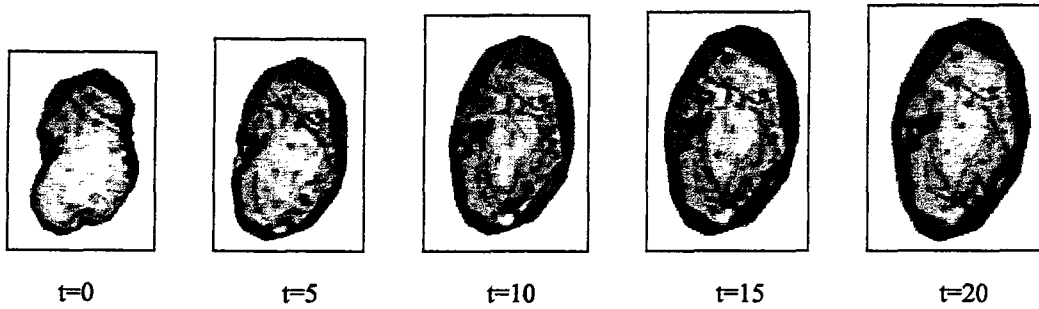
PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=31.5°C, G=-0.78E-07 m/s



PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=31°C, G=-0.29E-07 m/s

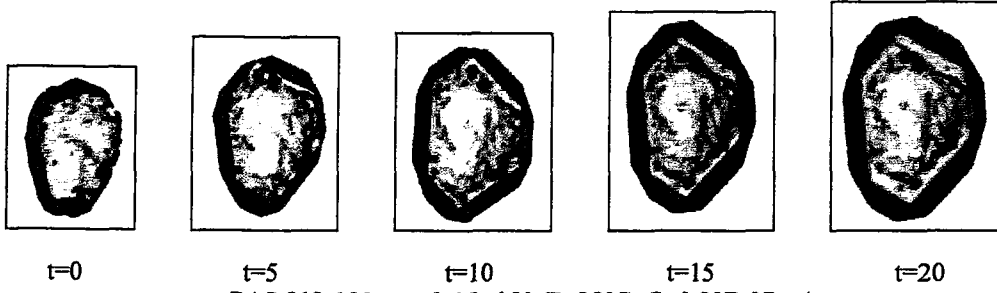


PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=30°C, G=0.21E-07 m/s

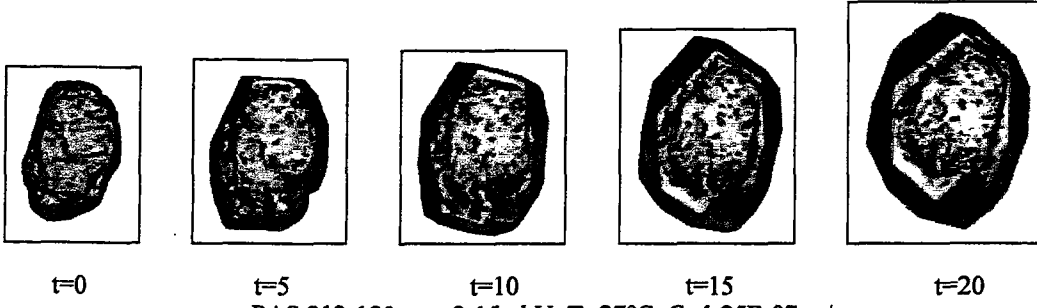


PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=29°C, G=0.63E-07 m/s

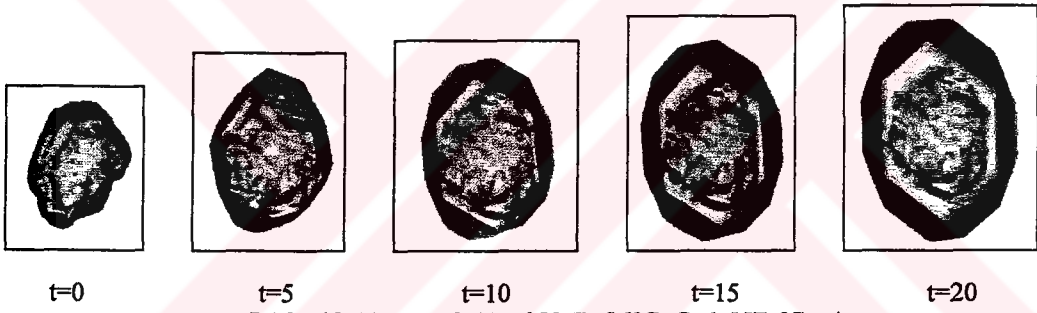
Şekil B.1.7 9-15 kV'da ayrılmış -212+180 μm boyutlu potasyum şapı aş kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



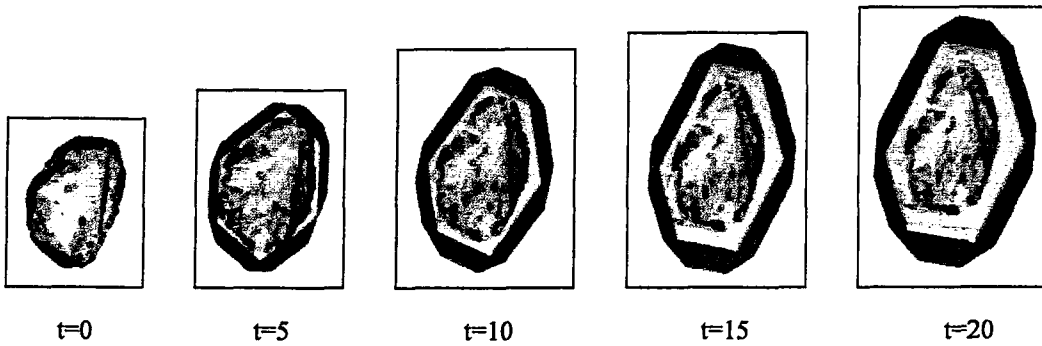
PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=28°C, G=0.99E-07 m/s



PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=27°C, G=1.25E-07 m/s

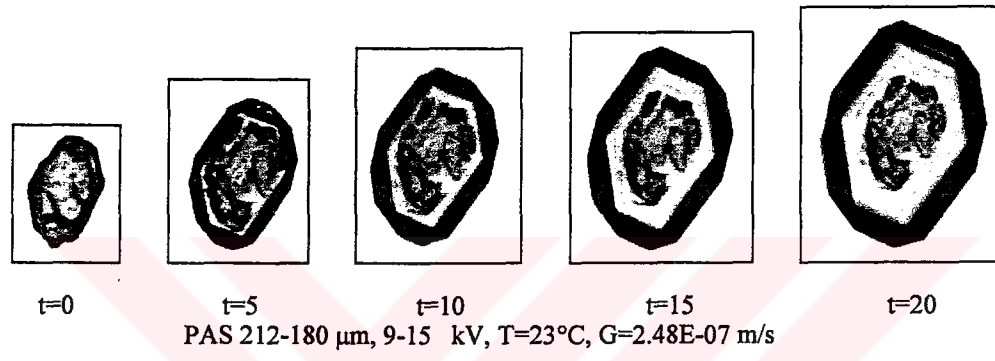
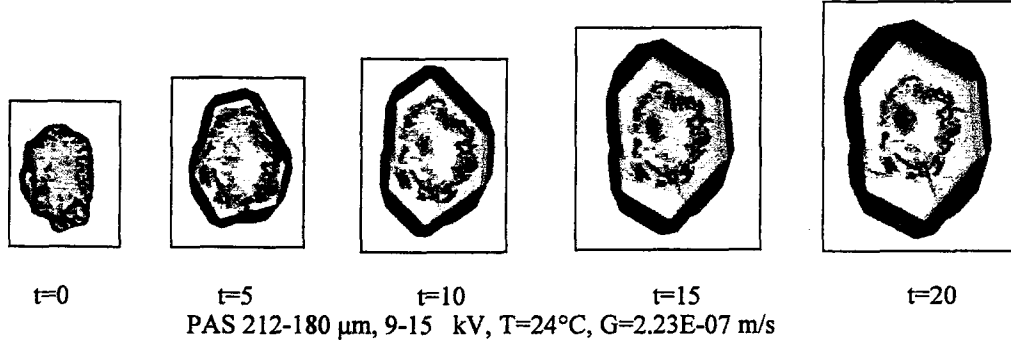


PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=26°C, G=1.55E-07 m/s

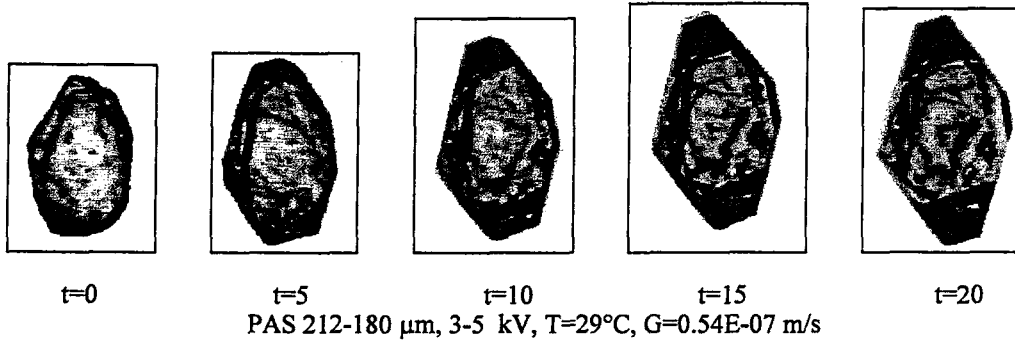
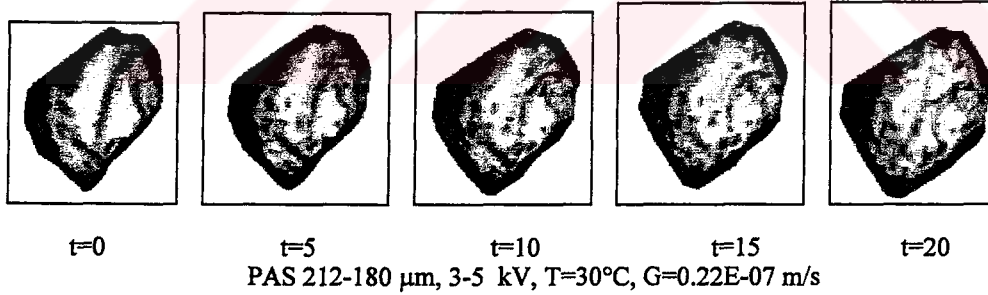
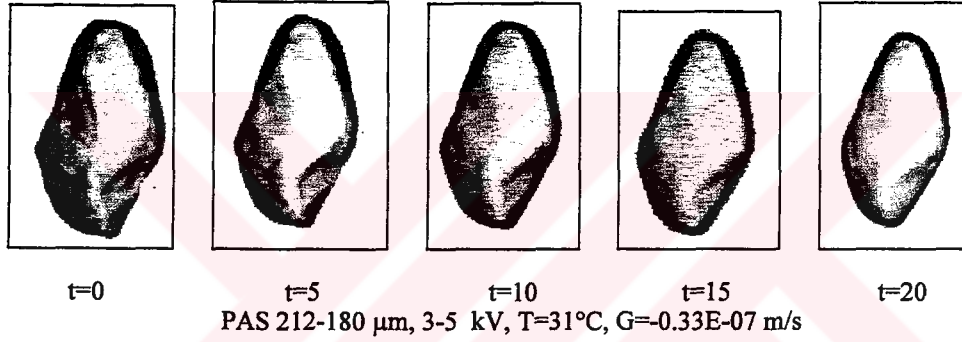
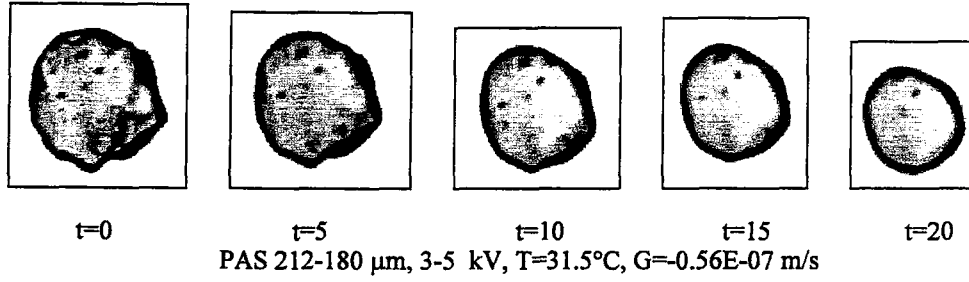
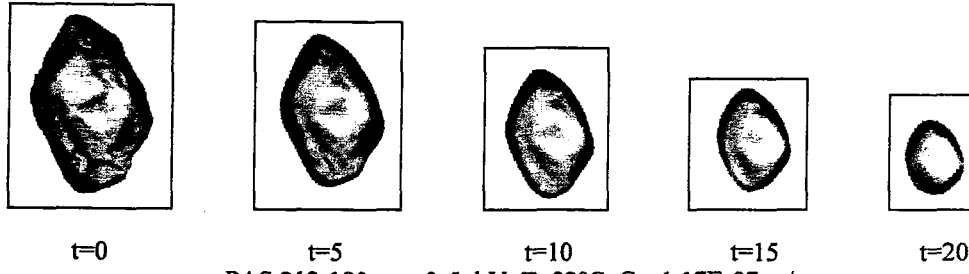


PAS 212-180 μm , 9-15 kV, T=25°C, G=1.83E-07 m/s

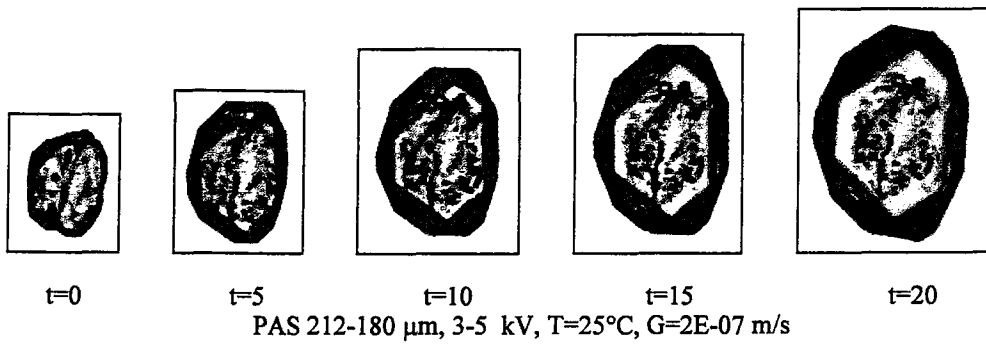
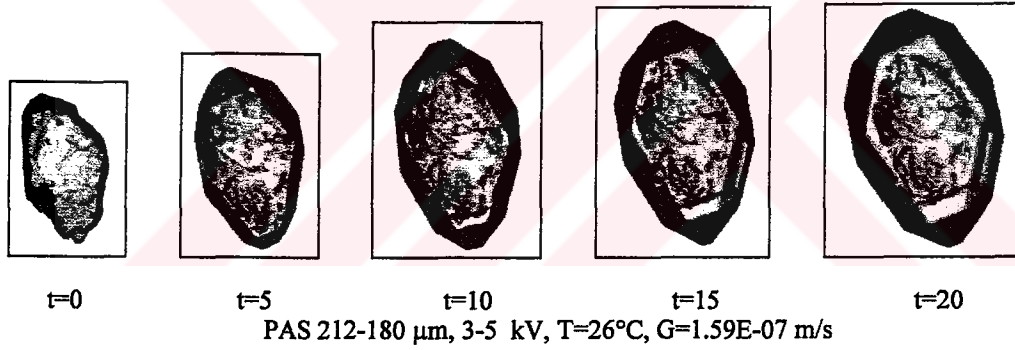
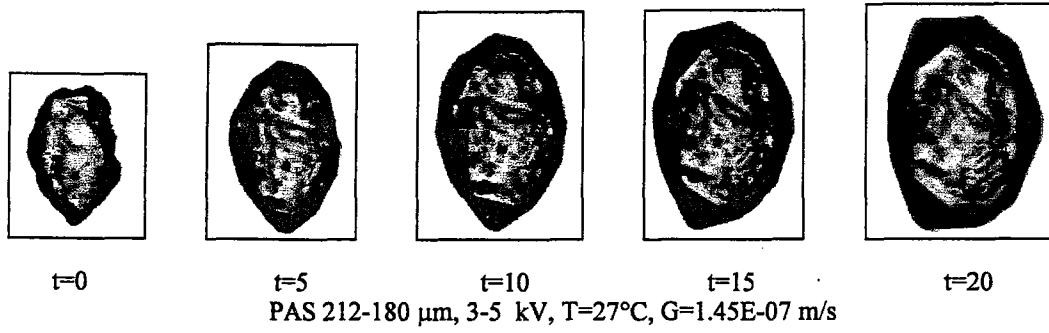
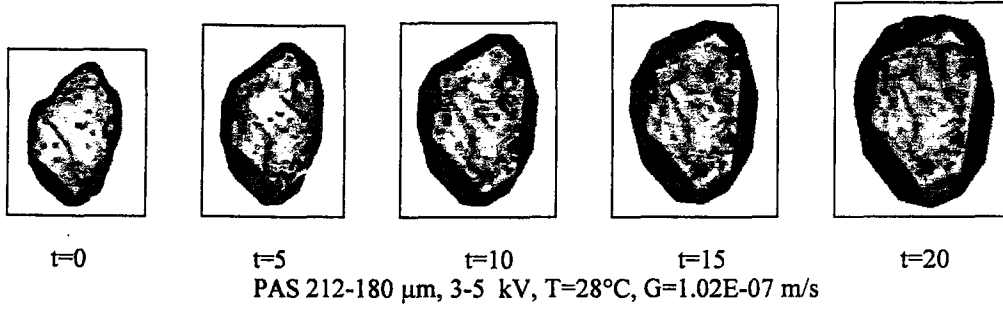
Şekil B.1.7'nin devamı



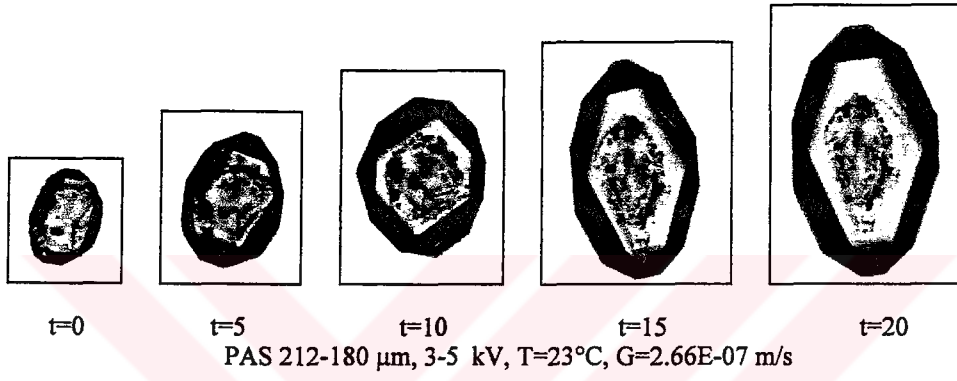
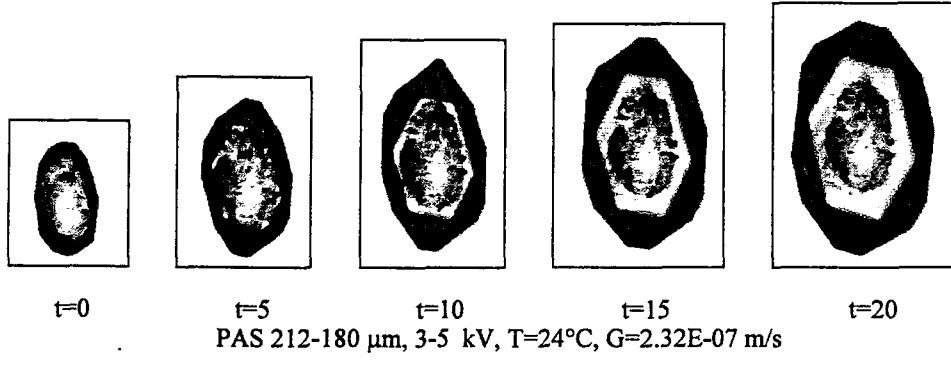
Şekil B.1.7'nin devamı



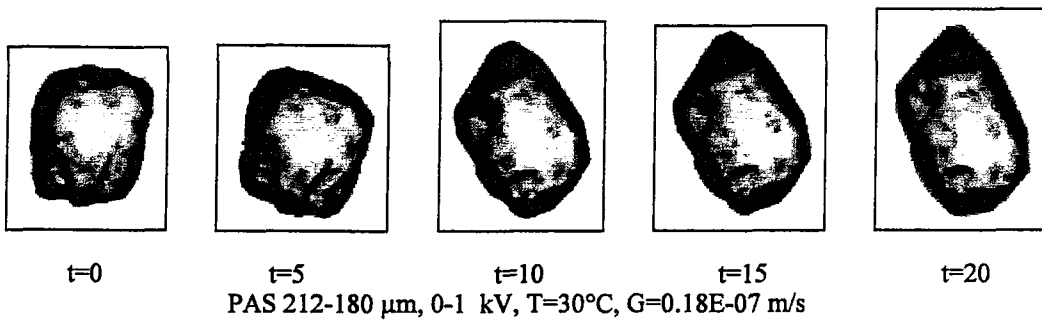
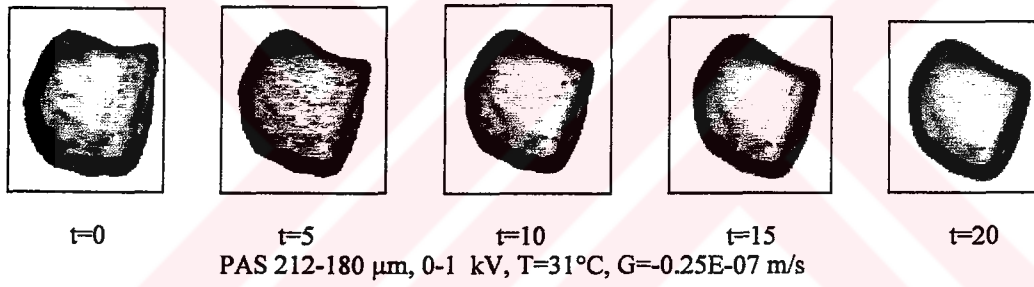
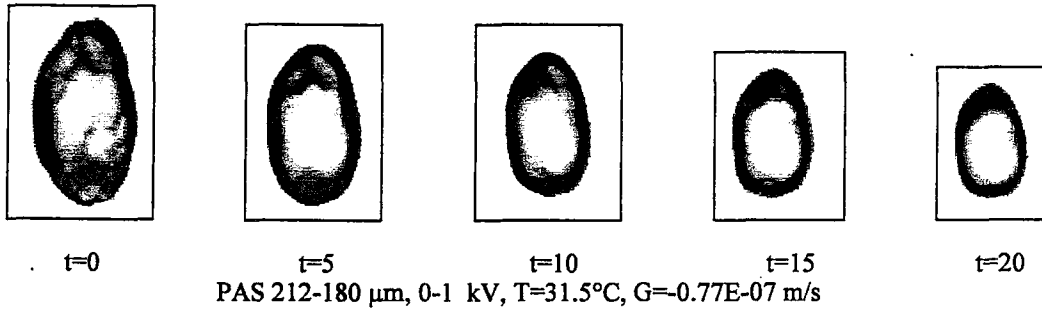
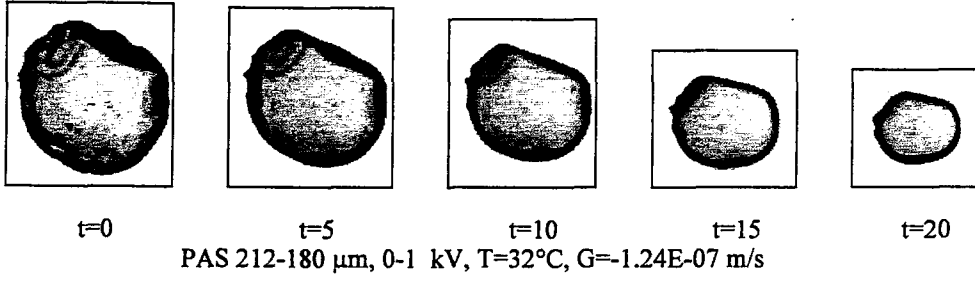
Şekil B.1.8 3-5 kV'da ayrılmış -212+180 μm boyutlu potasyum şapı aş kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



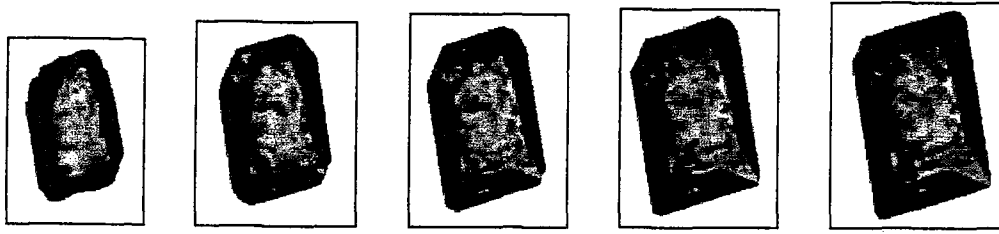
Şekil B.1.8'nin devamı



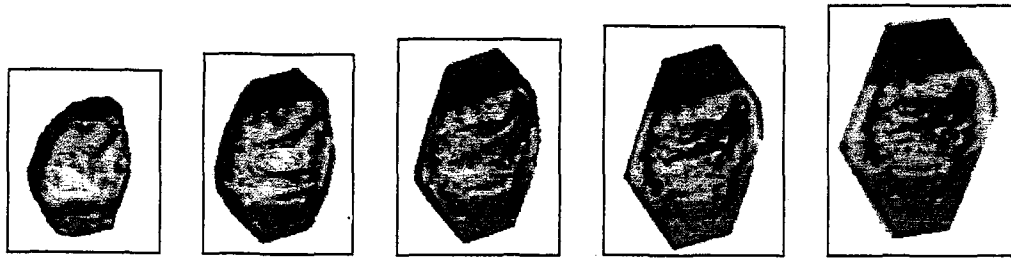
Şekil B.1.8'nin devamı



Şekil B.1.9 0-1 kV'da ayrılmış -212+180 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



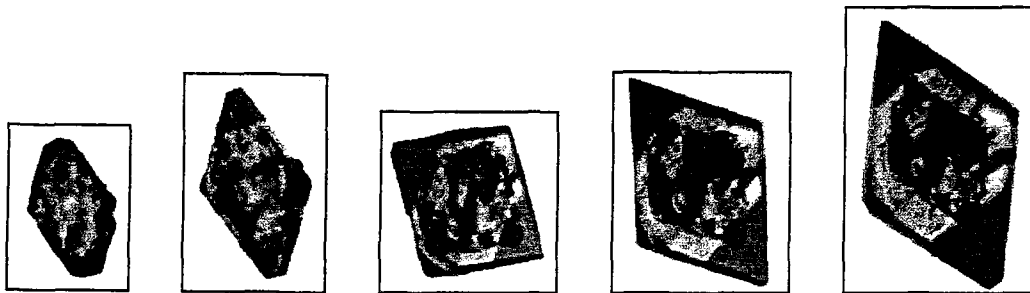
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PAS 212-180 μm , 0-1 kV, T=29°C, G=0.68E-07 m/s



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PAS 212-180 μm , 0-1 kV, T=28°C, G=0.93E-07 m/s

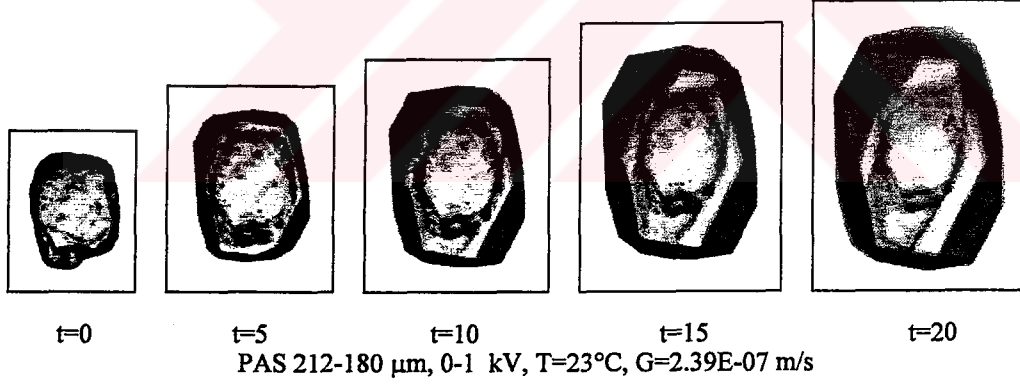
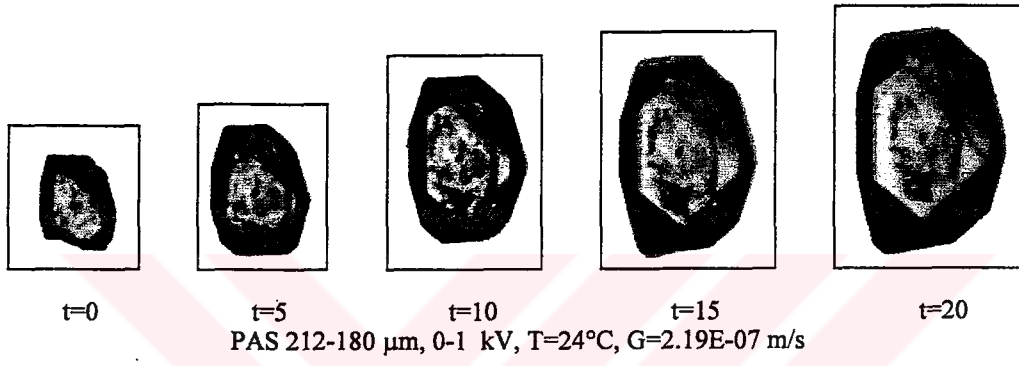
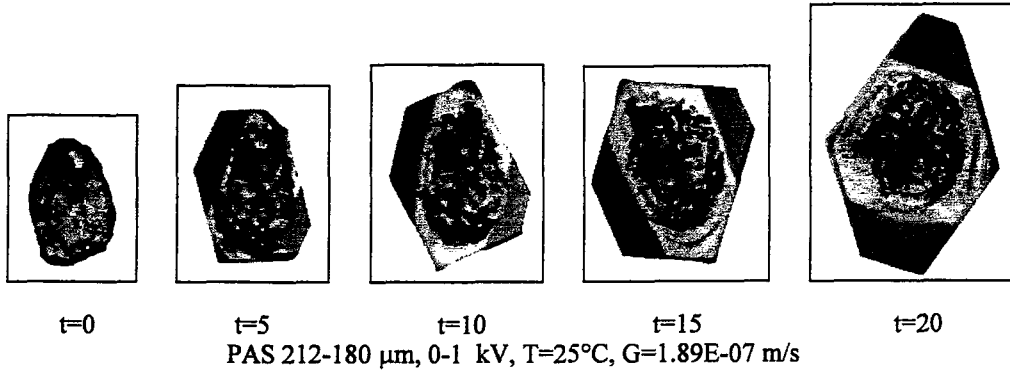


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PAS 212-180 μm , 0-1 kV, T=27°C, G=1.3E-07 m/s



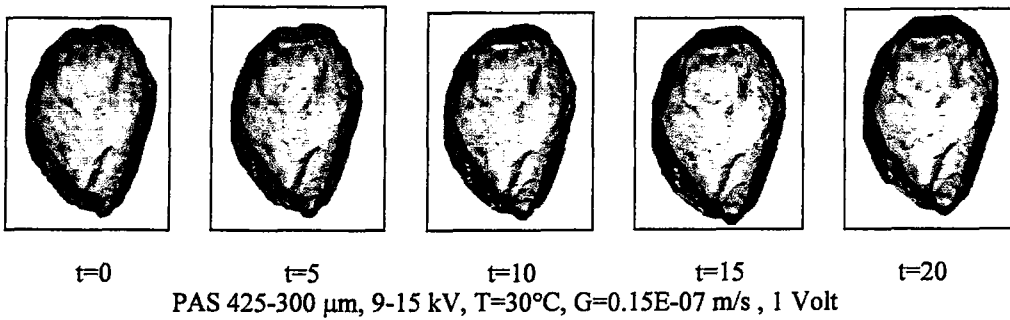
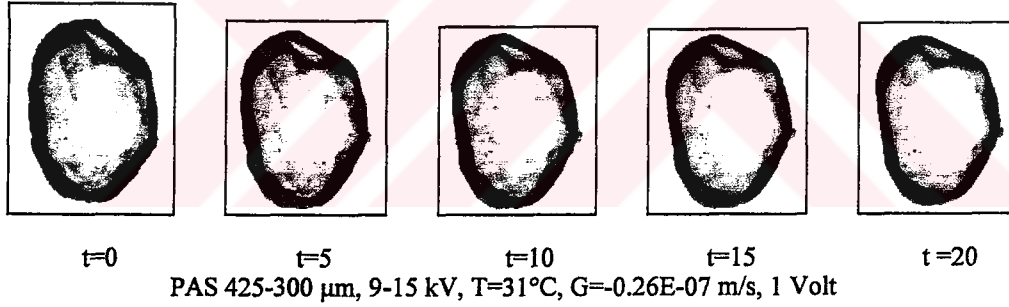
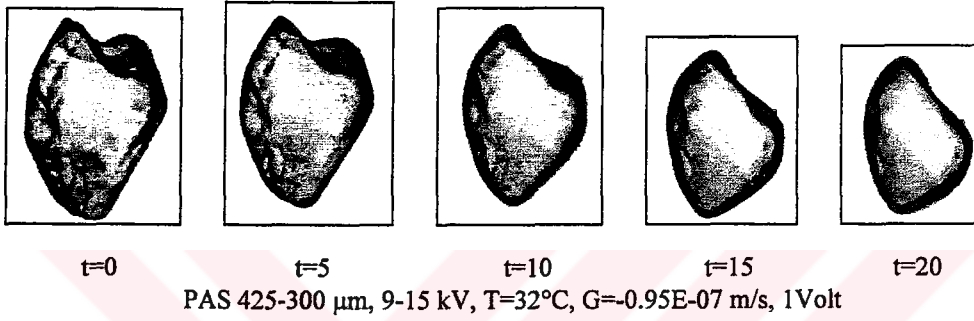
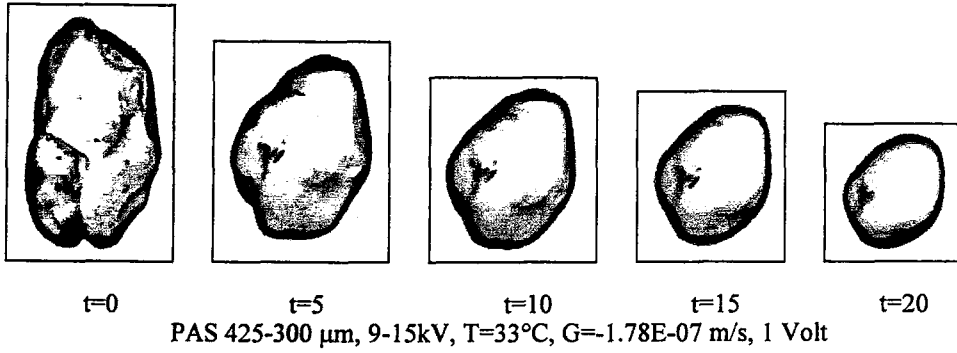
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PAS 212-180 μm , 0-1 kV, T=26°C, G=1.64E-07 m/s

Şekil B.1.9'un devamı

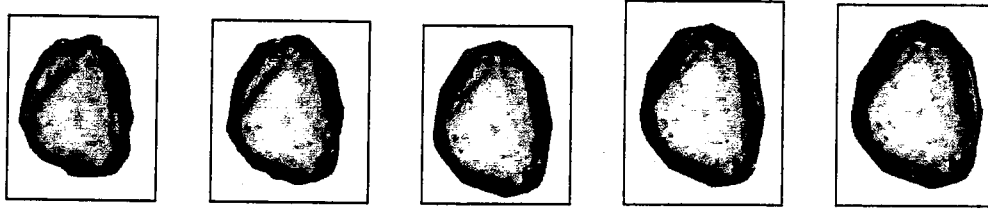


Şekil B.1.9'un devamı

**EK B-2 FARKLI BOYUTLU DÜŞÜK VE YÜKSEK YÜZEY YÜKLÜ
POTASYUM ŞAPI (PAS) AŞI KRİSTALLERİNİN 1 VOLT DC
GERİLİM ALTINDA ÇÖZÜNME VE BÜYÜMESİNİN TEK KRİSTAL
ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN RESİMLERİ.**



Şekil B.2.1 9-15 kV'da ayrılmış -425+300 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

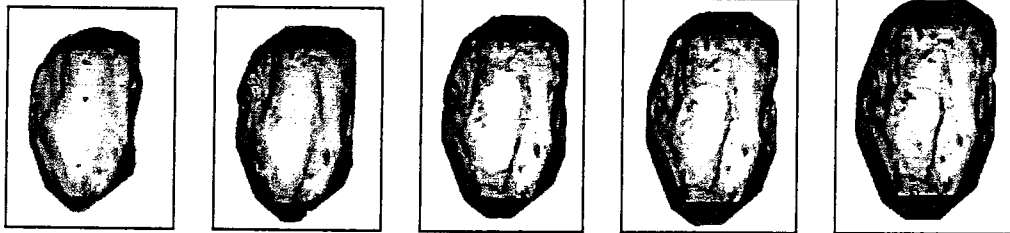
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=29°C, G=0.55E-07 m/s, 1 Volt



t=0

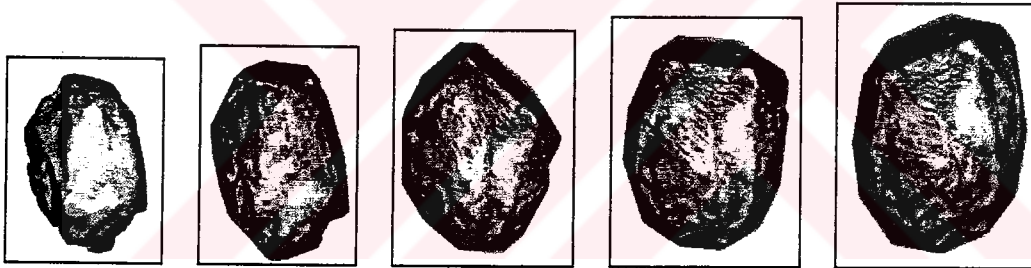
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=28°C, G=0.98E-07 m/s, 1 Volt



t=0

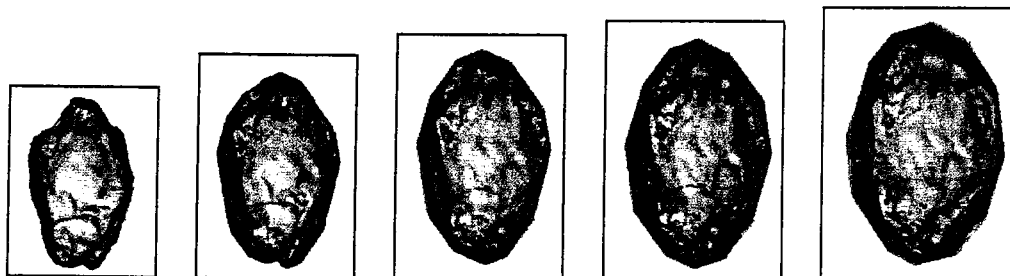
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=27°C, G=1.49E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

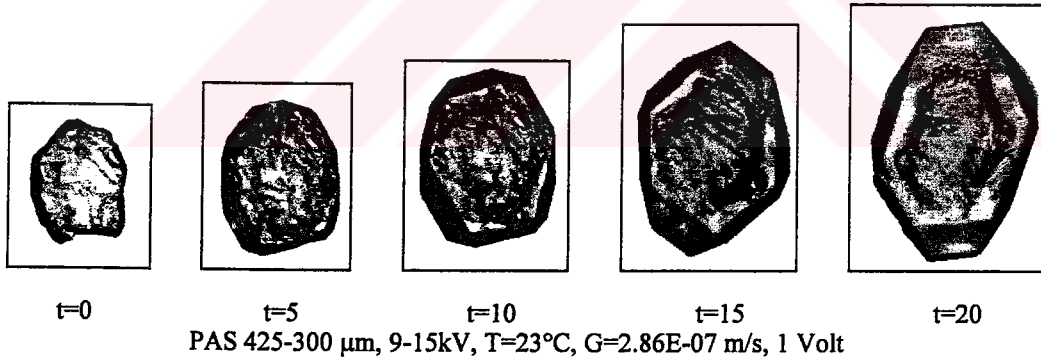
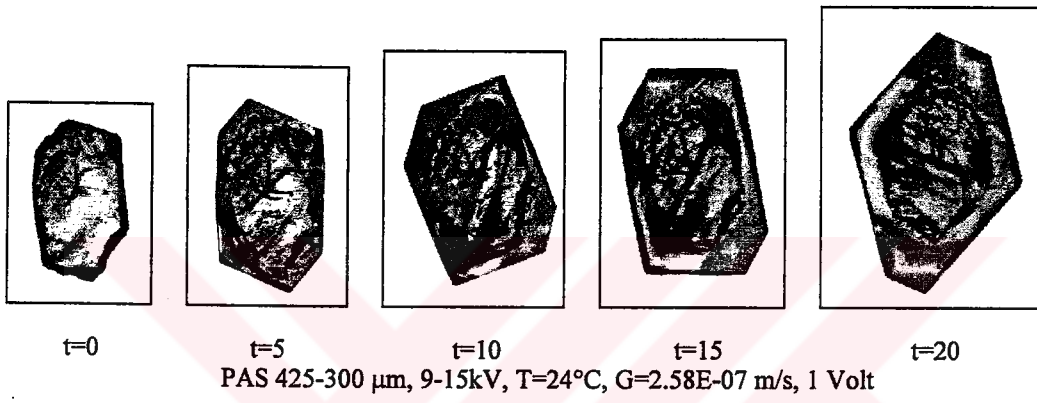
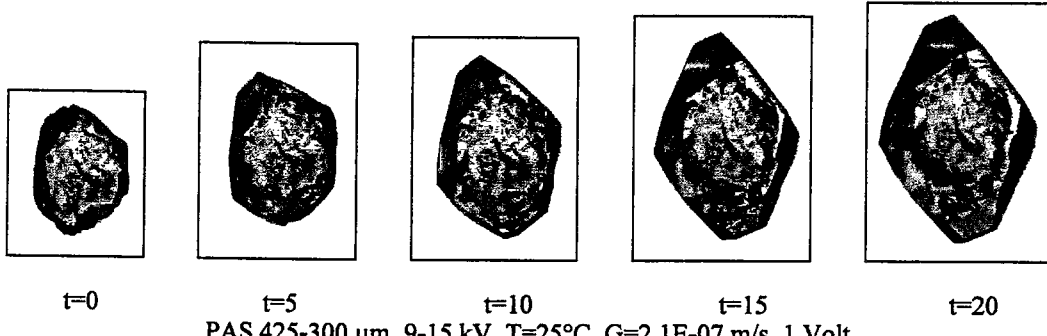
t=10

t=15

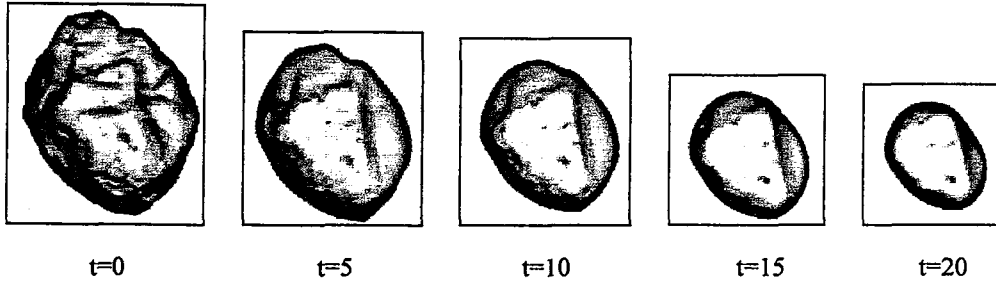
t=20

PAS 425-300 μm , 9-15 kV, T=26°C, G=1.92E-07 m/s, 1 Volt

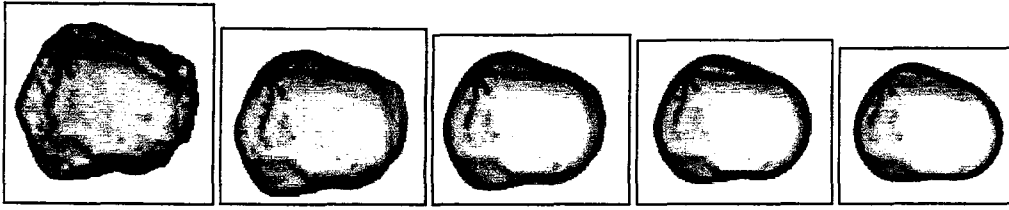
Şekil B.2.1'nin devamı



Şekil B.2.1'nin devamı



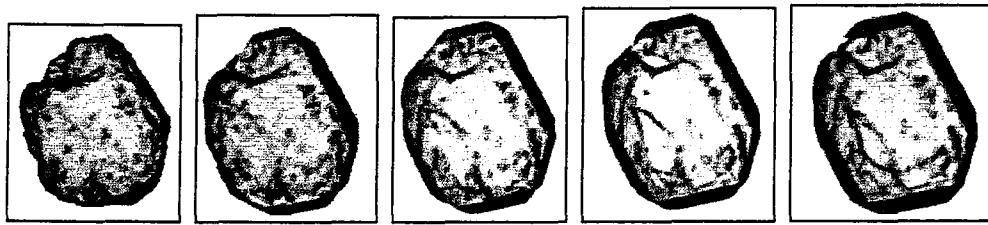
PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=32°C, G=-1.26E-07 m/s, 1 Volt



PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=31.5°C, G=-0.58E-07 m/s, 1 Volt

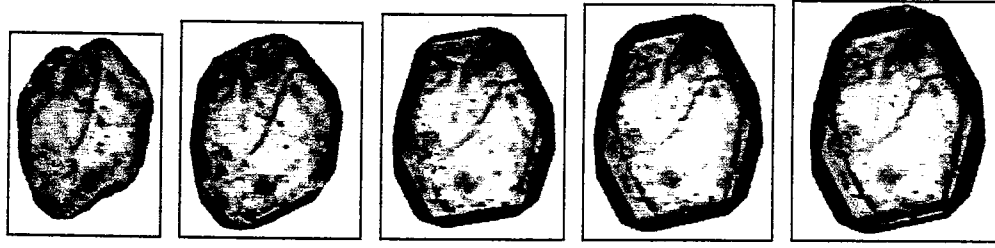


PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=31°C, G=-0.38E-07 m/s, 1 Volt



PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=30°C, G=0.39E-07 m/s, 1 Volt

Şekil B.2.2 9-15 kV'da ayrılmış -250+212 μm boyutlu potasyum şapı aş kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

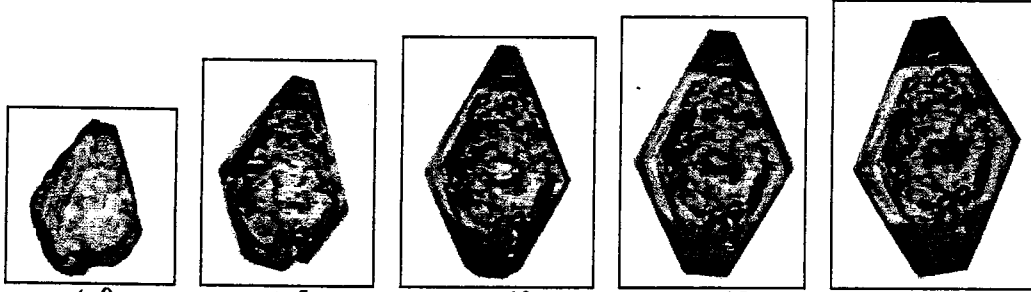
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=29°C, G=0.88E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=28°C, G=1.23E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=27°C, G=1.41E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

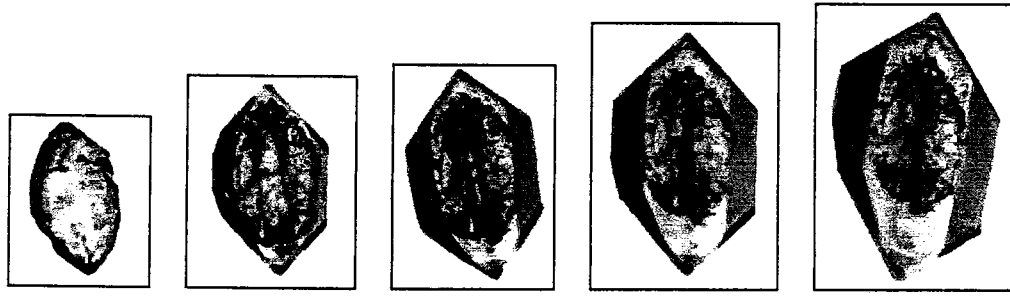
t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=26°C, G=1.69E-07 m/s, 1 Volt

Şekil B.2.2'nin devamı



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=25°C, G=2.1E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=24°C, G=2.34E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

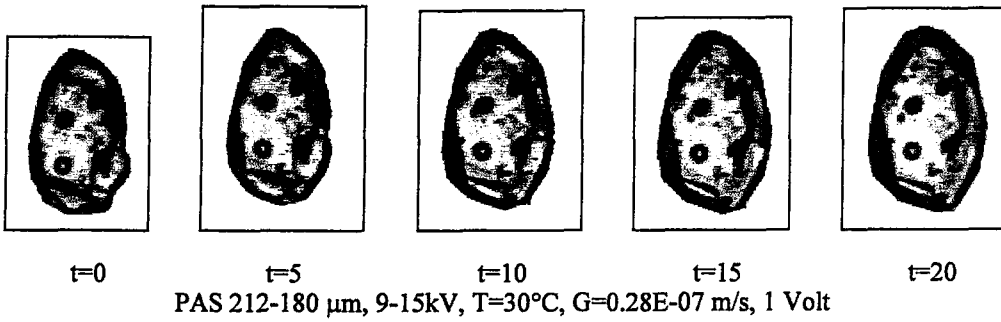
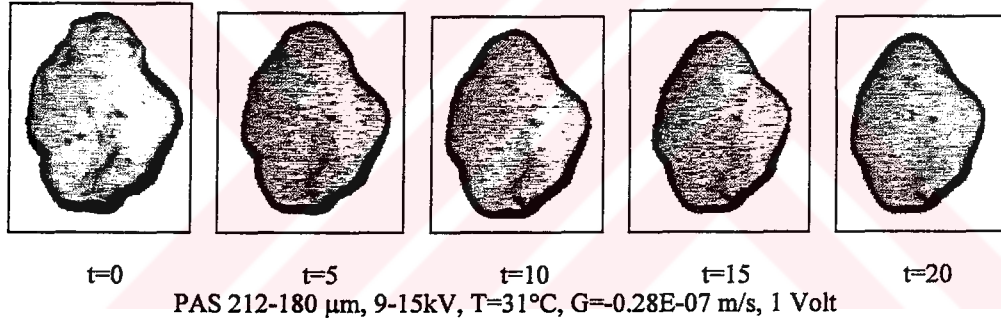
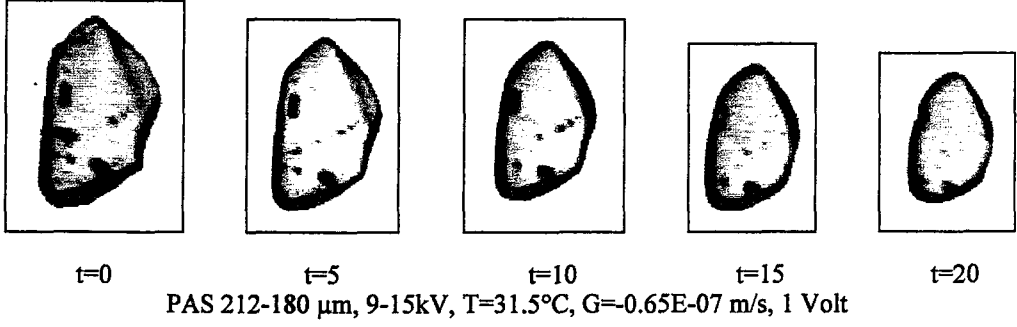
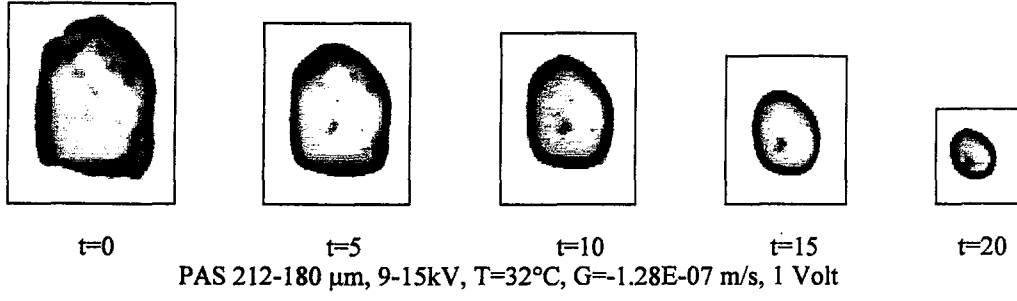
t=10

t=15

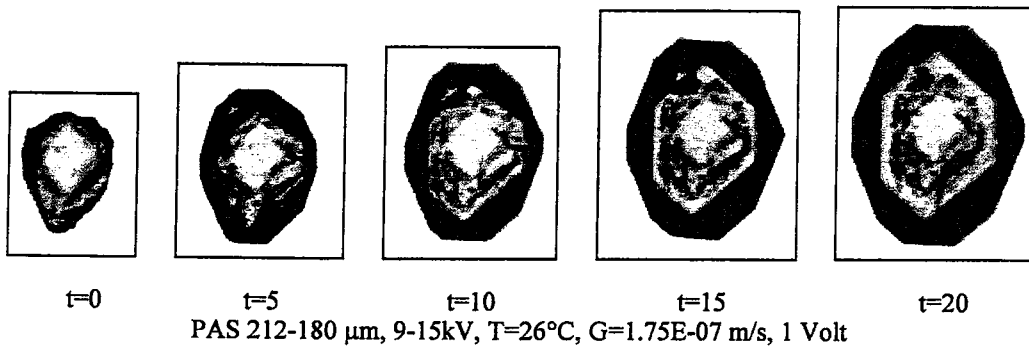
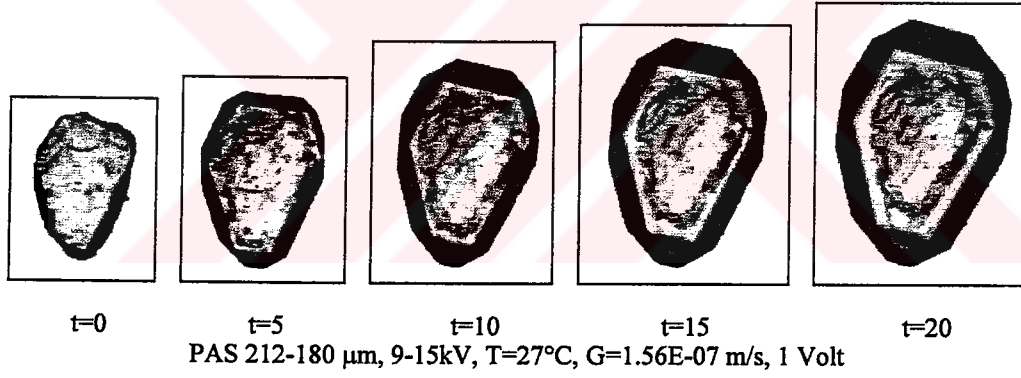
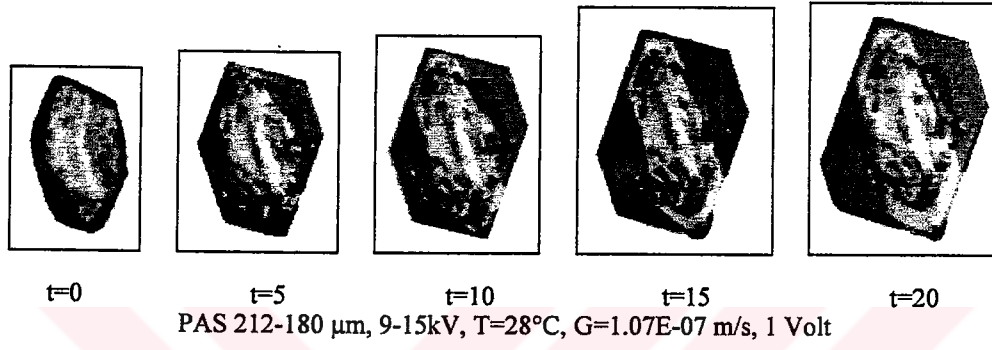
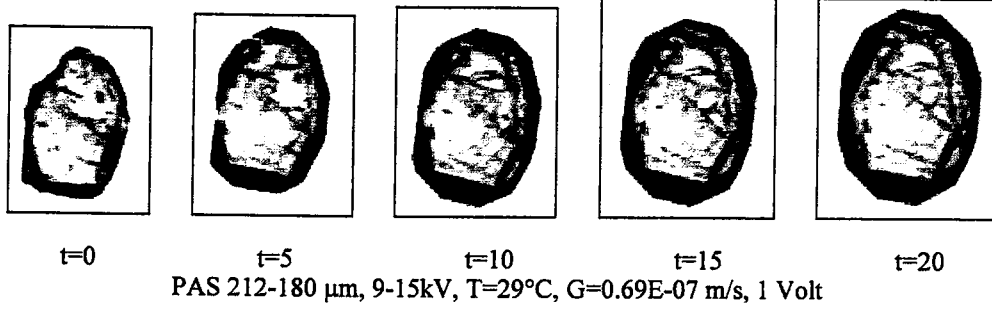
t=20

PAS 250-212 μm , 9-15kV, T=23°C, G=2.61E-07 m/s, 1 Volt

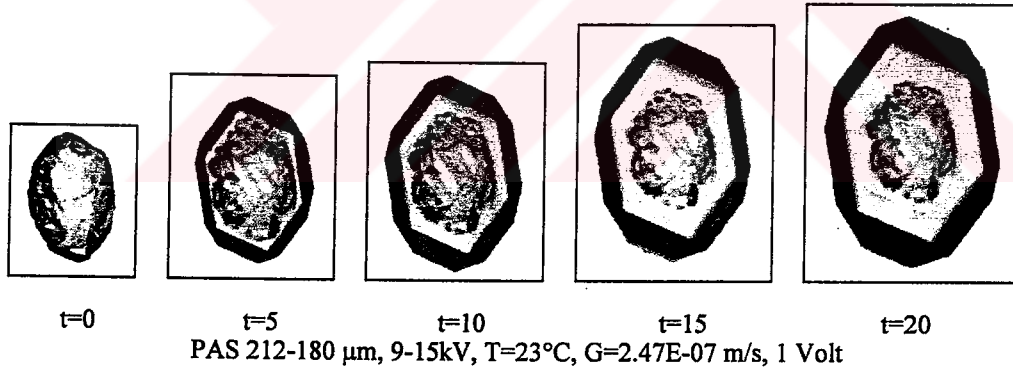
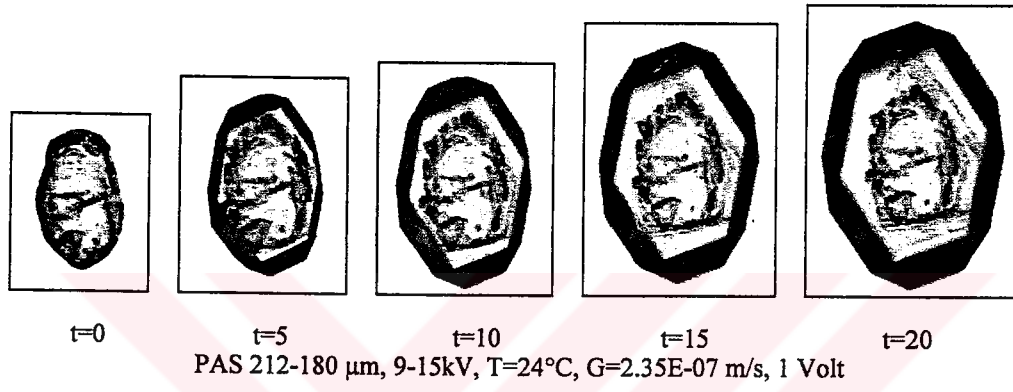
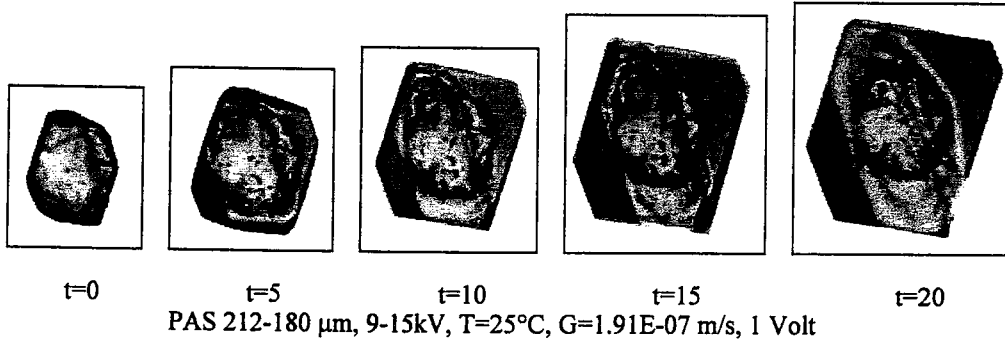
Şekil B.2.2'nin devamı



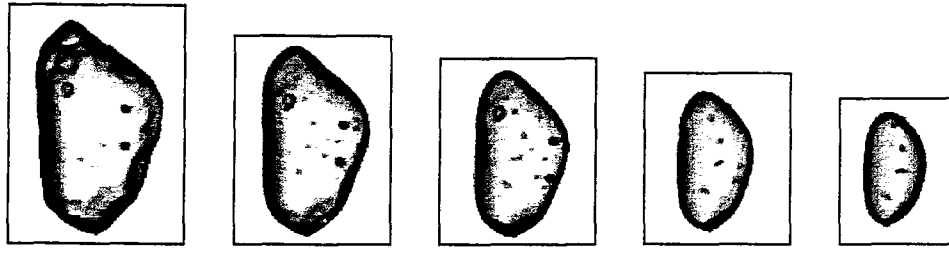
Şekil B.2.3 9-15 kV'da ayrılmış -212+180 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



Şekil B.2.3'nün devamı



Şekil B.2.3'nün devamı



t=0

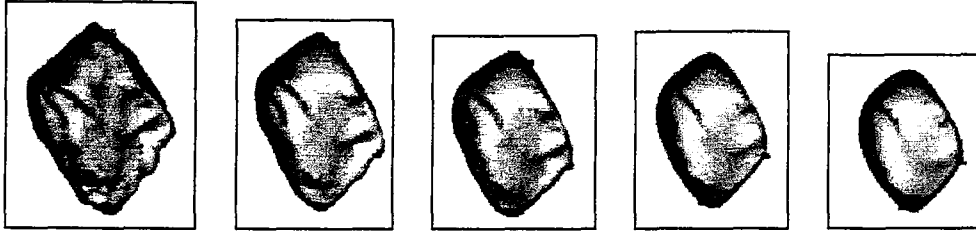
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=32°C, G=-1.2E-07 m/s, 1 Volt



t=0

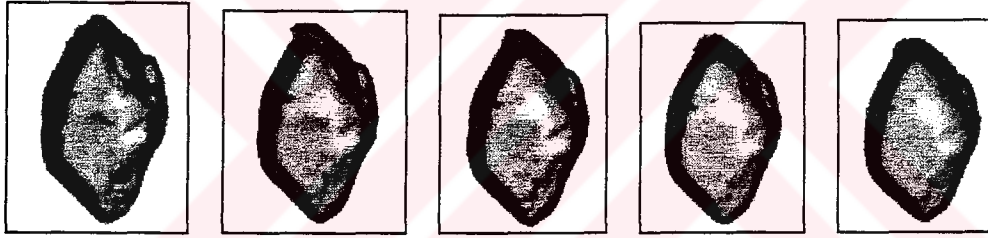
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=31.5°C, G=-0.59E-07 m/s, 1 Volt



t=0

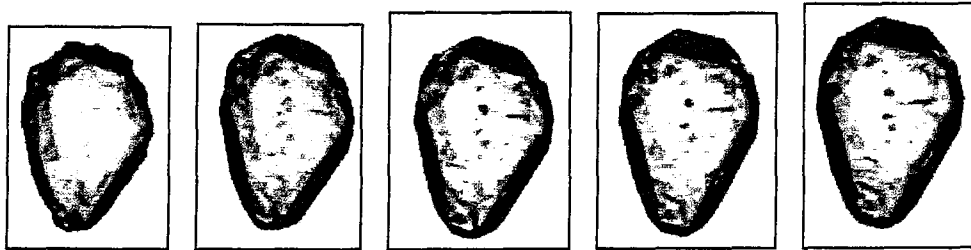
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=31°C, G=-0.25E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

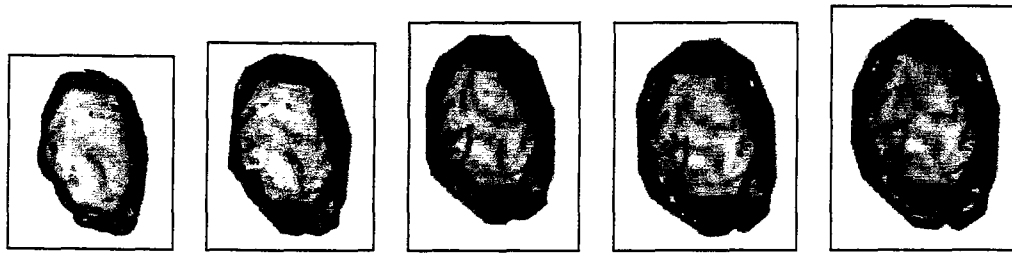
t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=30°C, G=0.26E-07 m/s, 1 Volt

Şekil B.2.4 0-1 kV'da ayrılmış -250+212 μm boyutlu potasyum şapı aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=29°C, G=0.68E-07 m/s, 1 Volt



t=0

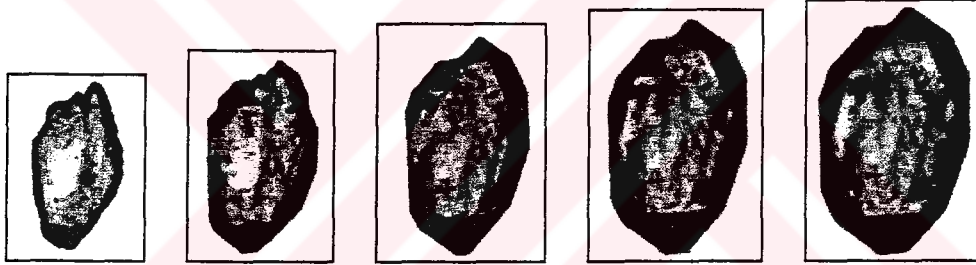
t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=28°C, G=0.96E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=27°C, G=1.37E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

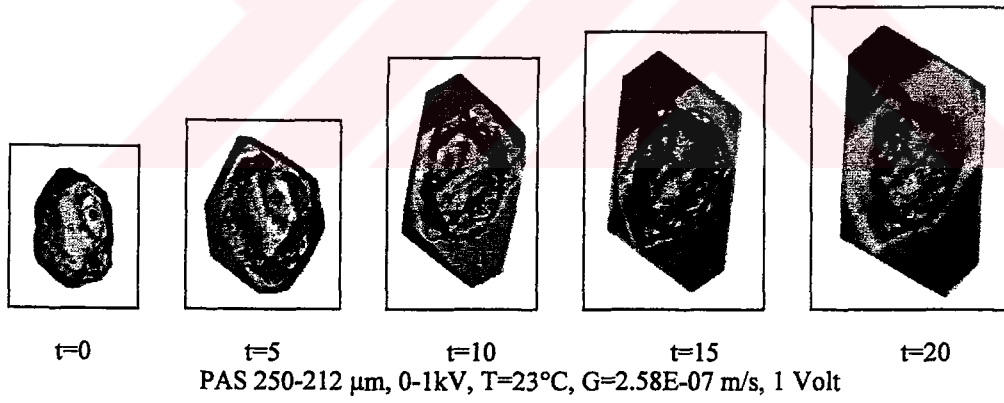
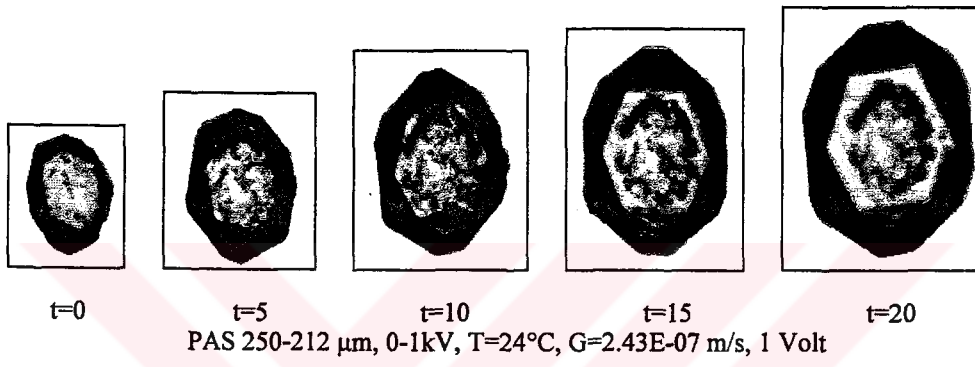
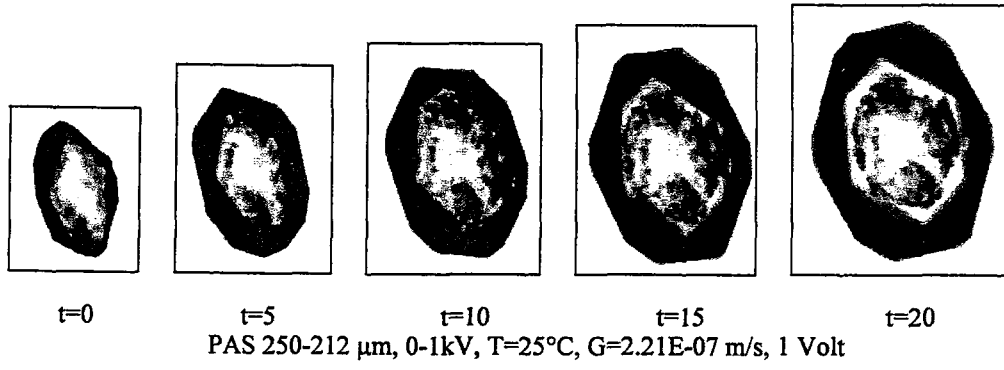
t=10

t=15

t=20

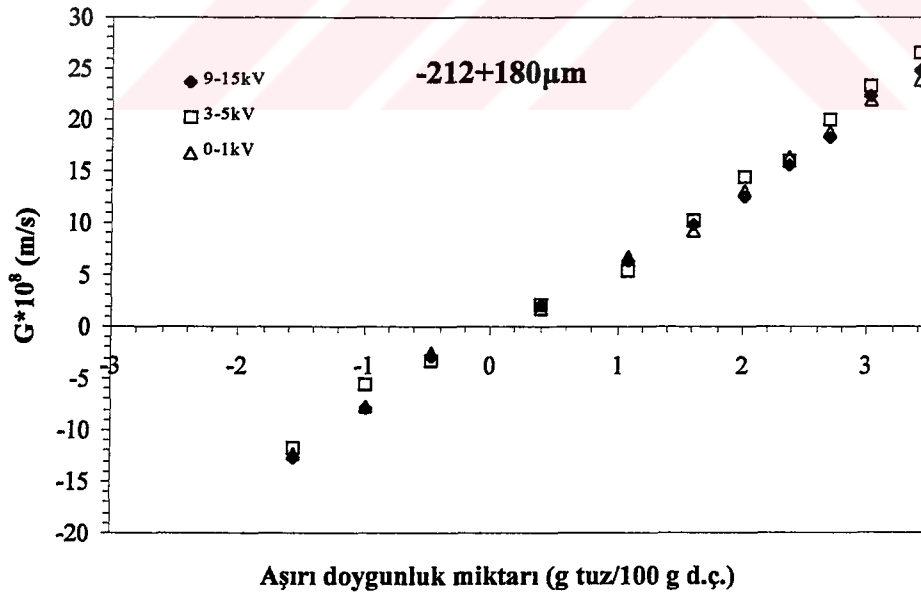
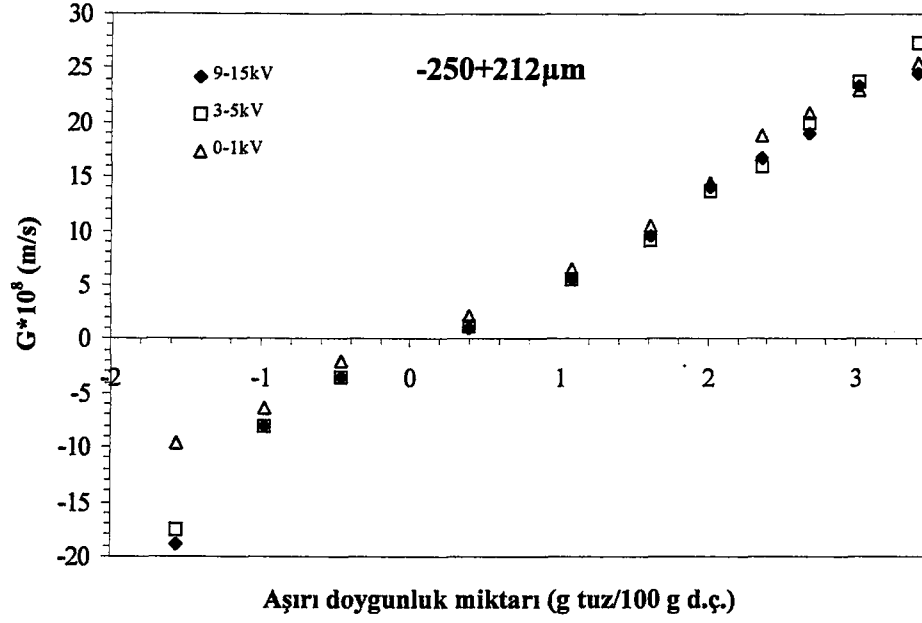
PAS 250-212 μm , 0-1kV, T=26°C, G=1.64E-07 m/s, 1 Volt

Şekil B.2.4'nün devamı

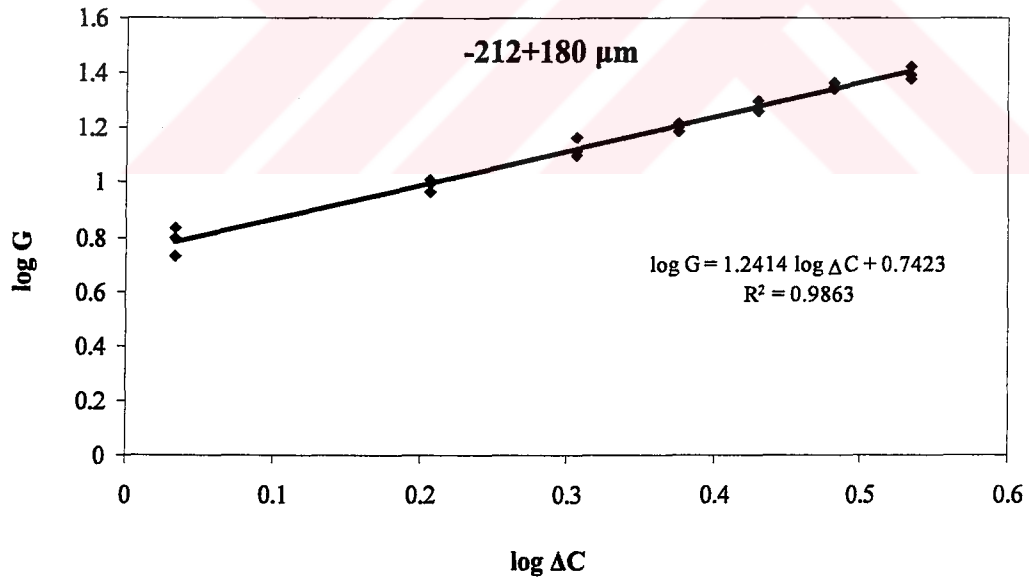
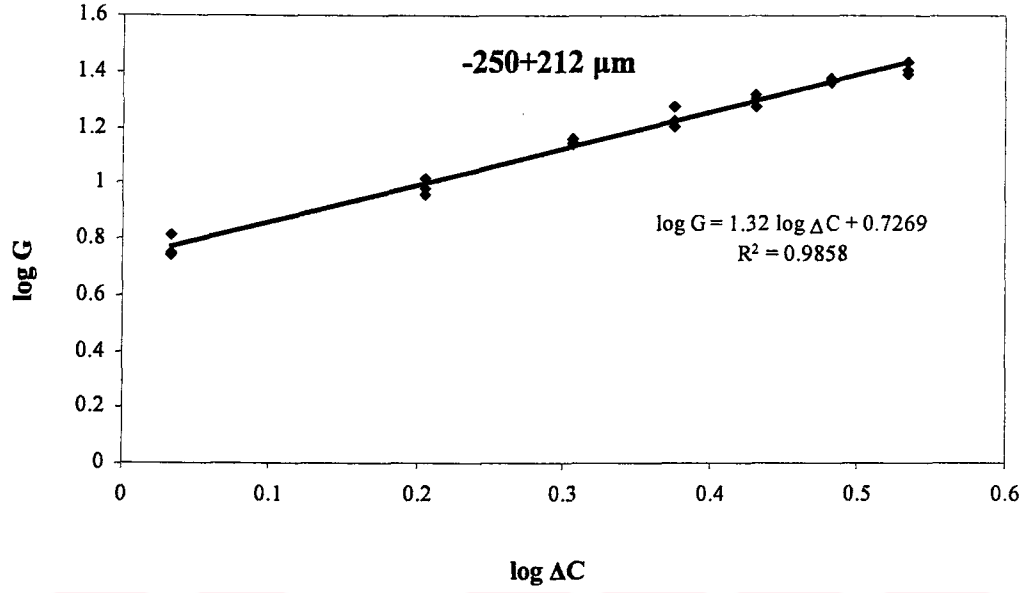


Şekil B.2.4'nün devamı

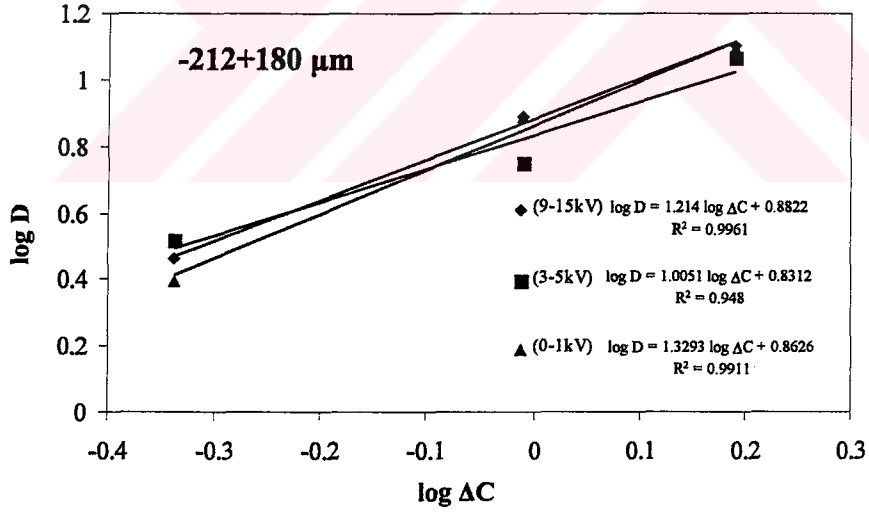
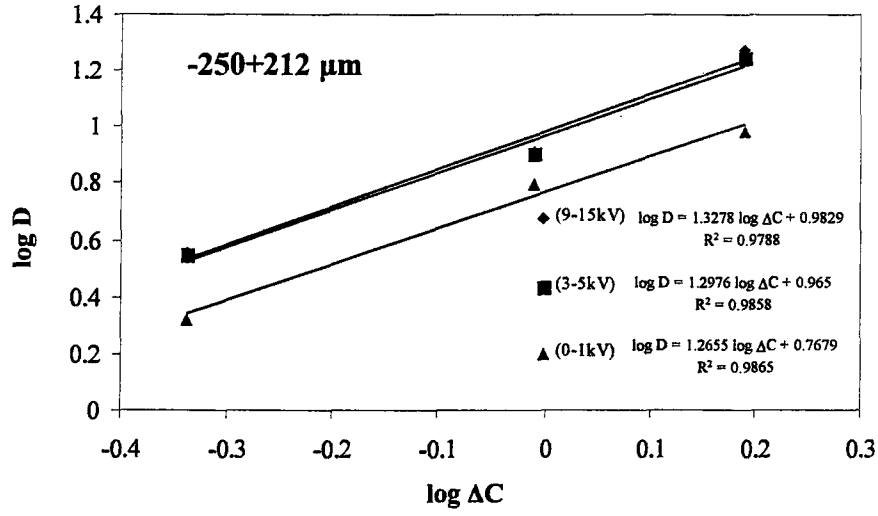
**EK C POTASYUM ŞAPI İLE TEK KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE YAPILAN
DENEYLERE AİT GRAFİKLER**



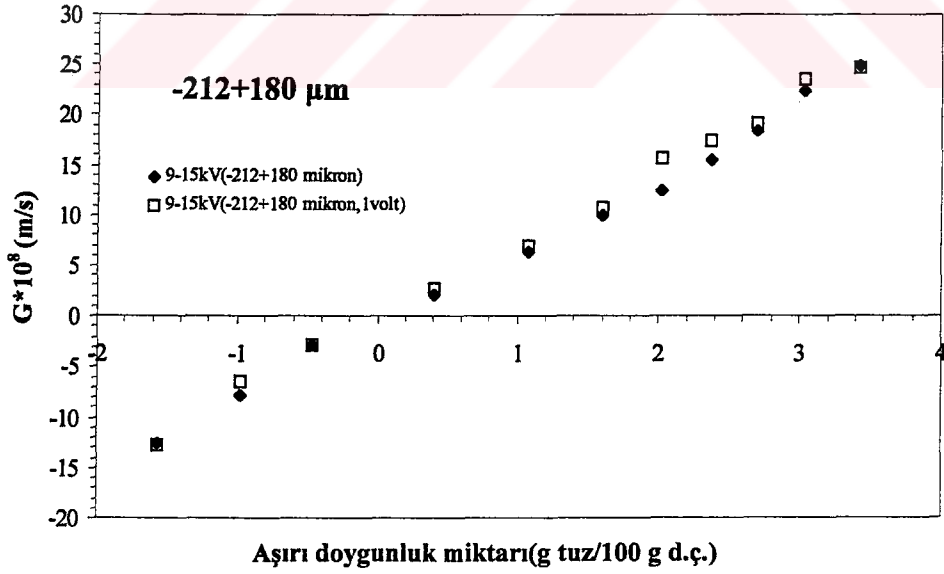
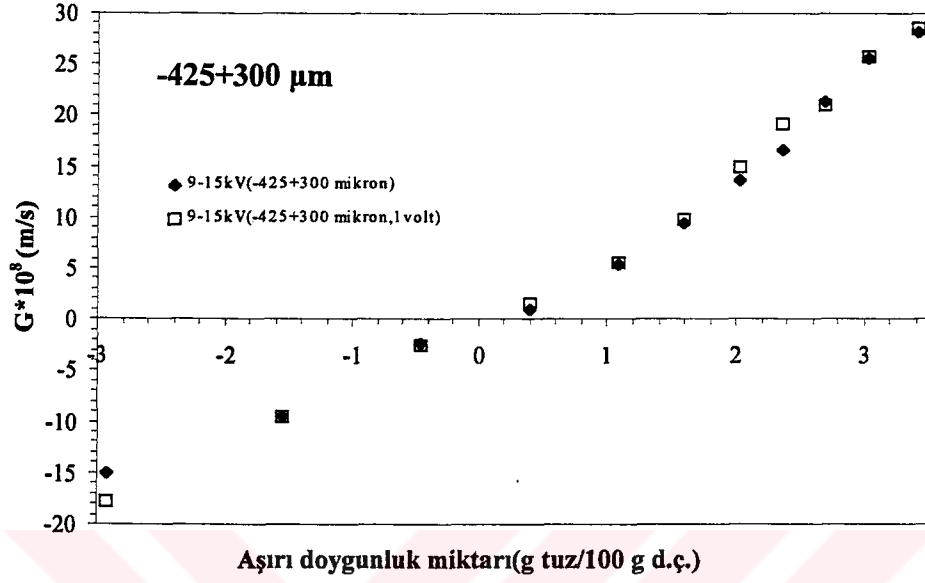
Şekil C.1 Yüzey yüklerine göre ayrılmış $-250+212$ ve $-212+180$ µm boyutlu potasyum şapı kristallerinin büyüme/çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimleri.



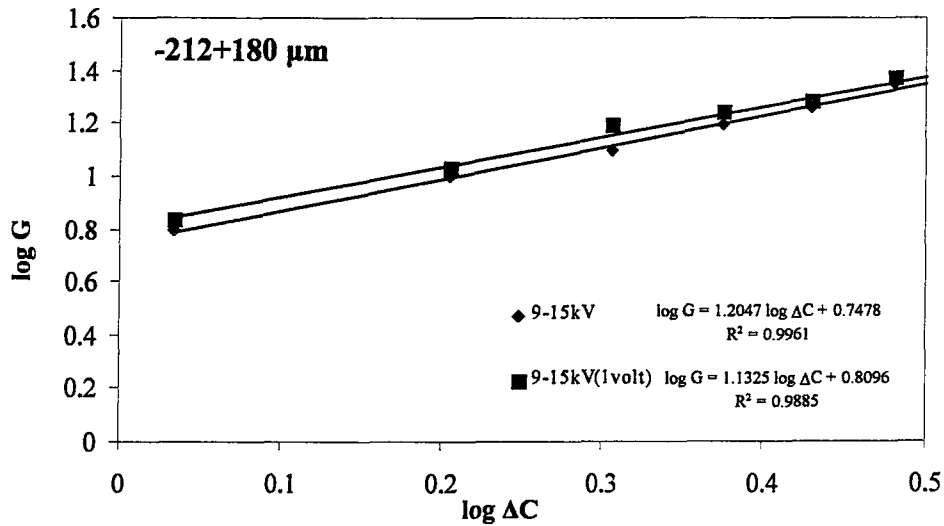
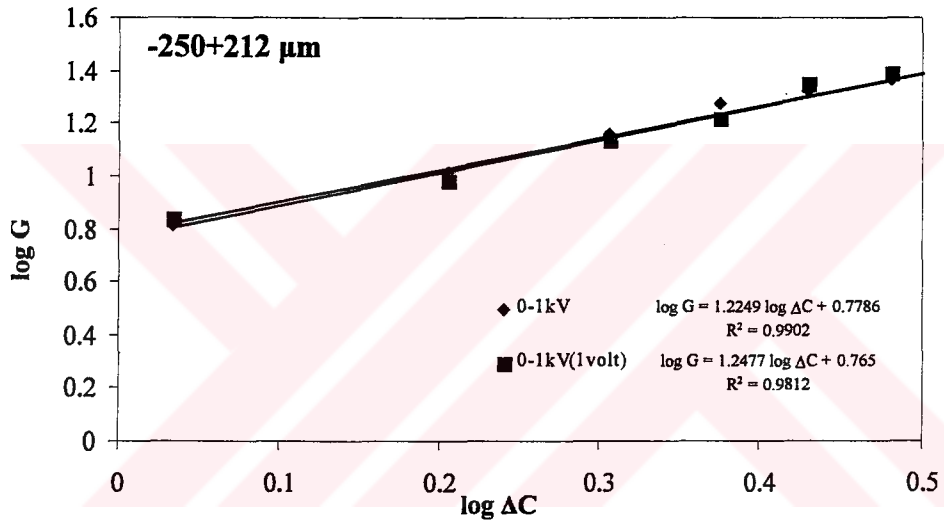
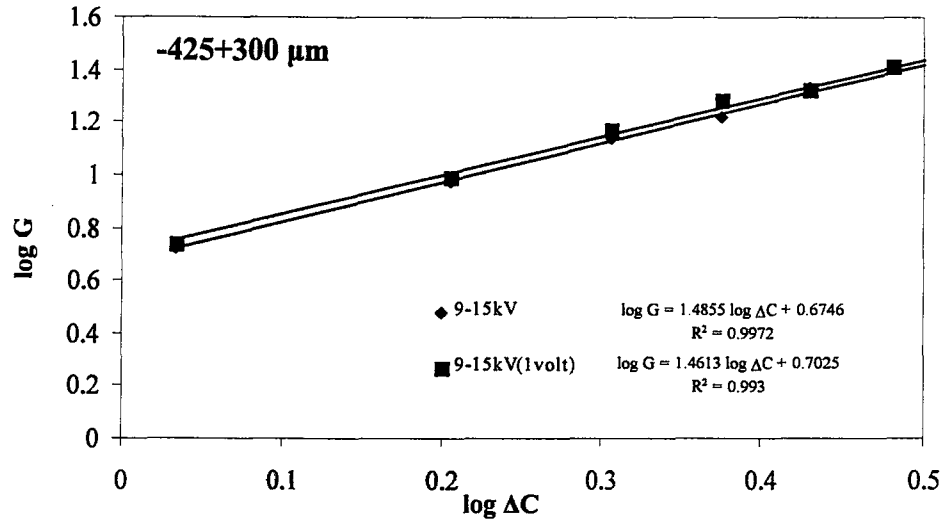
Şekil C.2 Yüzey yüklerine göre ayrılmış –250+212 ve –212+180 μm boyutlu potasyum şapı kristallerinin ortalama büyüme hızının aşırı doygunlukla logaritmik değişimi.



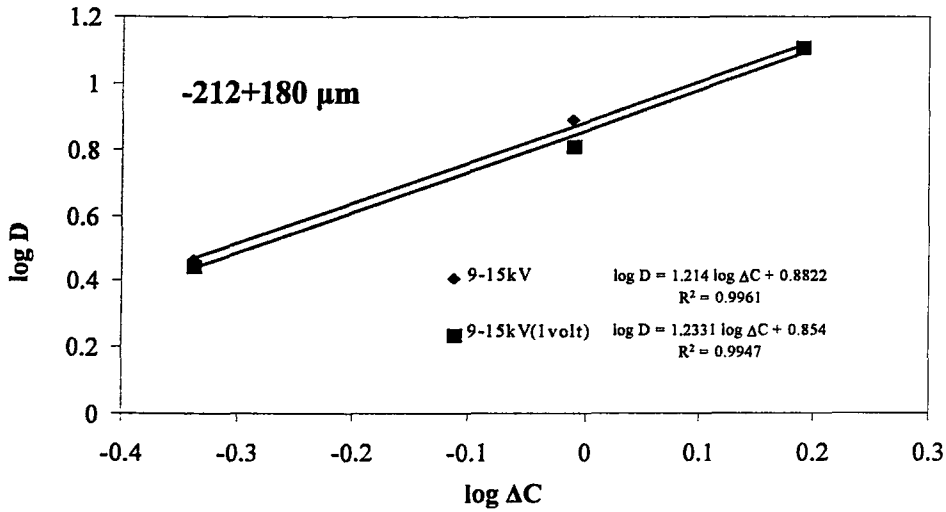
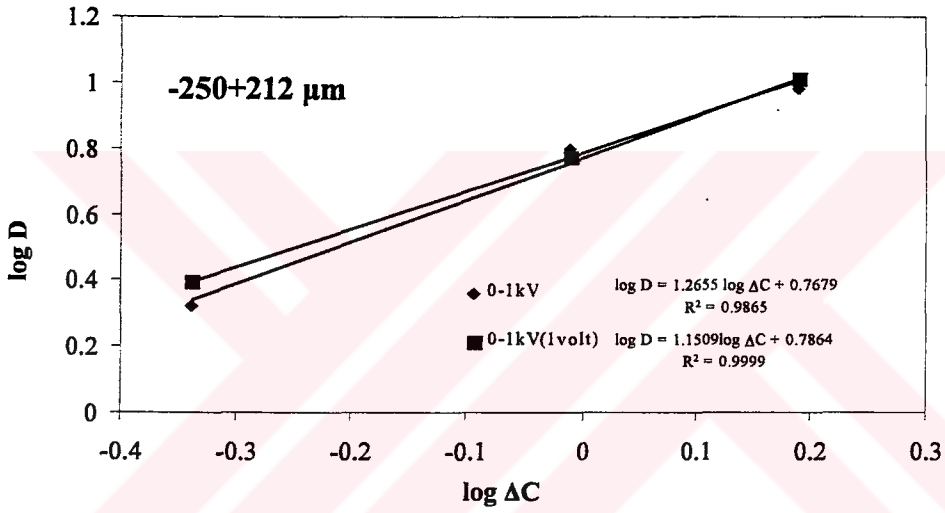
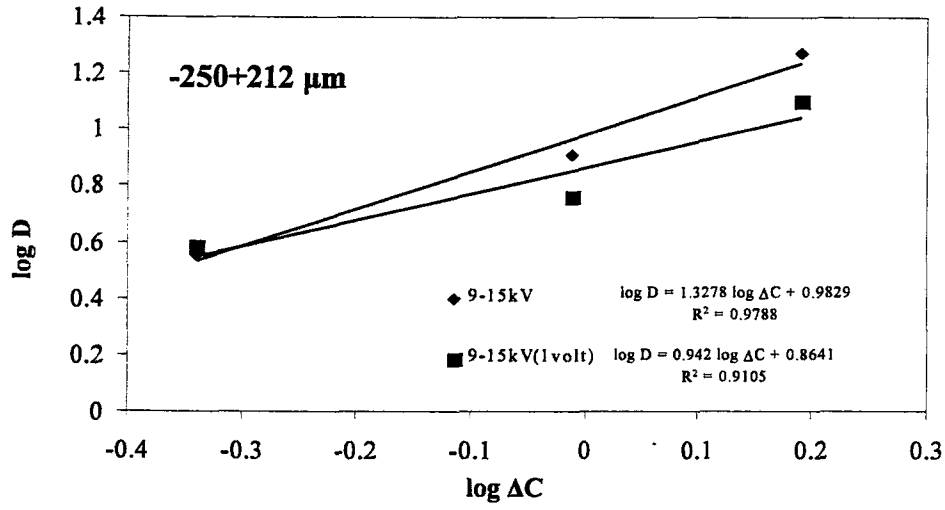
Şekil C.3 Yüzey yüklerine göre ayrılmış -250+212 ve -212+180 μm boyutlu potasyum şapı kristallerinin çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimleri.



Şekil C.4 -425+300 μm ve -212+180 μm boyutlu düşük yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin 1 Volt gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme/çözünme hızlarının aşırı doymulukla değişimleri.

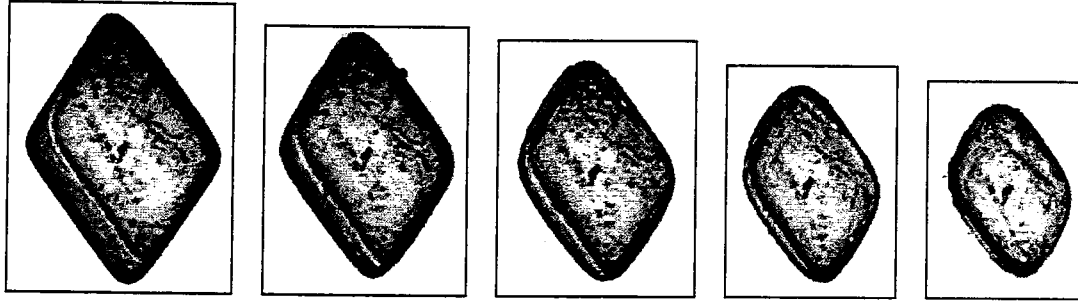


Şekil C.5 –425+300 μm ve –212+180 μm boyutlu düşük yüzey yüklü ve –250+212 μm boyutlu yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki büyüme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimleri.



Şekil C.6 -250+212 μm ve -212+180 μm boyutlu düşük yüzey yüklü ve -250+212 μm boyutlu yüksek yüzey yüklü potasyum şapı kristallerinin gerilimli ve gerilimsiz ortamdaki çözünme hızlarının aşırı doygunlukla logaritmik değişimleri.

**EK D-1 FARKLI YÜZEY YÜKLERİNE SAHİP OLAN FARKLI BOYUTLU
POTASYUM BİKROMAT(PB) AŞI KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL
ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN ÇÖZÜNME VE BÜYÜME
RESİMLERİ**



t=0

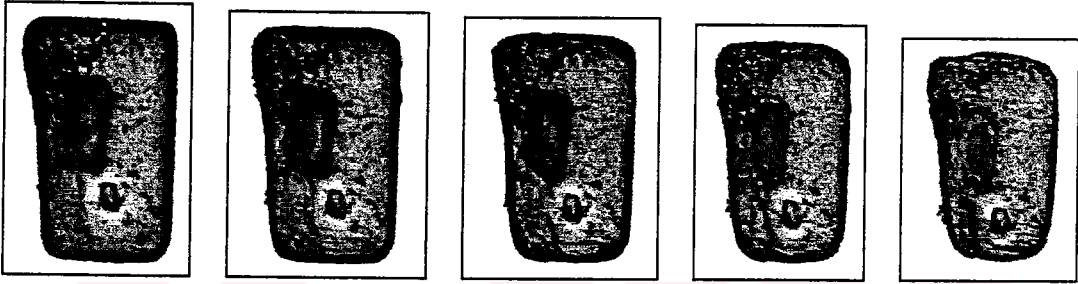
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=29°C, G=-1.63E-07 m/s



t=0

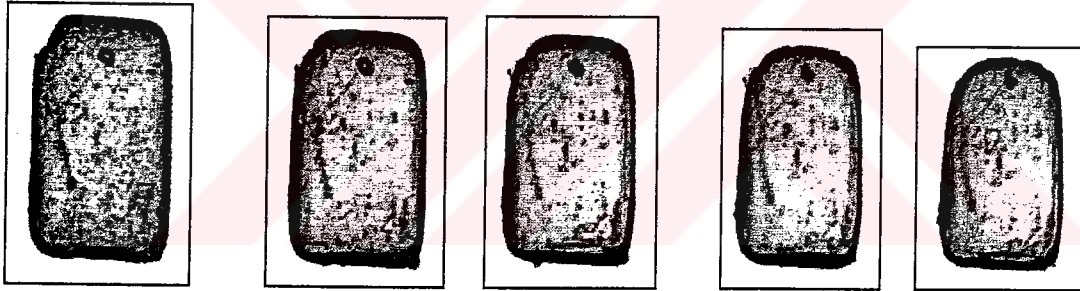
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=28.5°C, G=-1.10E-07 m/s



t=0

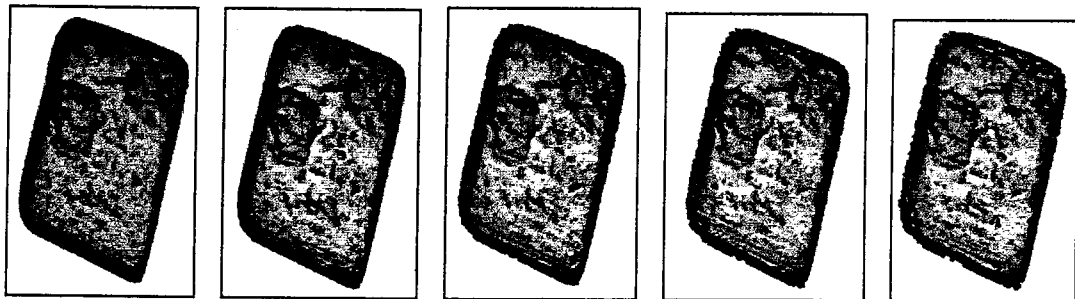
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=28°C, G=-0.9E-07 m/s



t=0

t=5

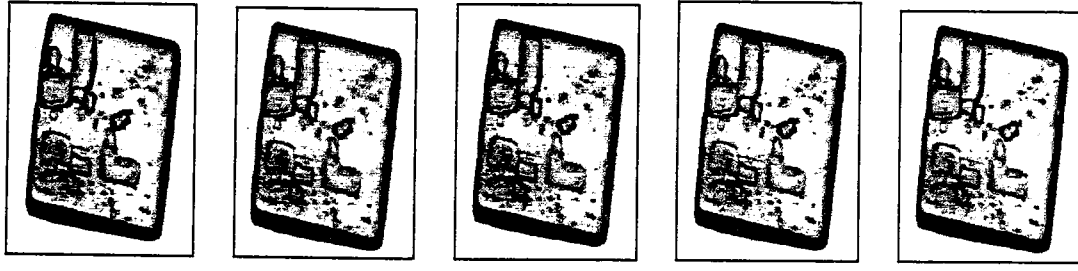
t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=27°C, G=-0.094E-07 m/s

Şekil D.1.1 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 μm boyutlu potasyum bikromat aş kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

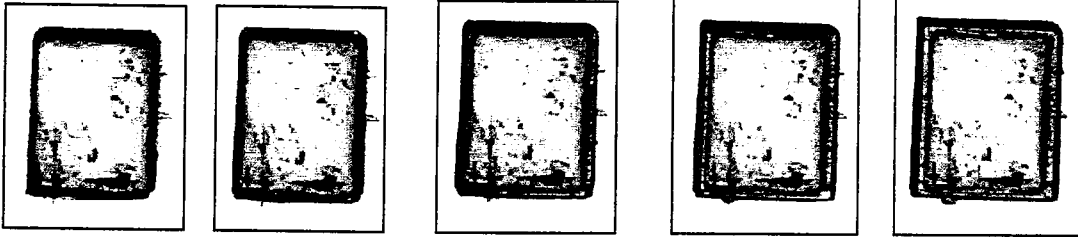
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=26°C, G=0 E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=25.5°C, G=0.63E-07 m/s



t=0

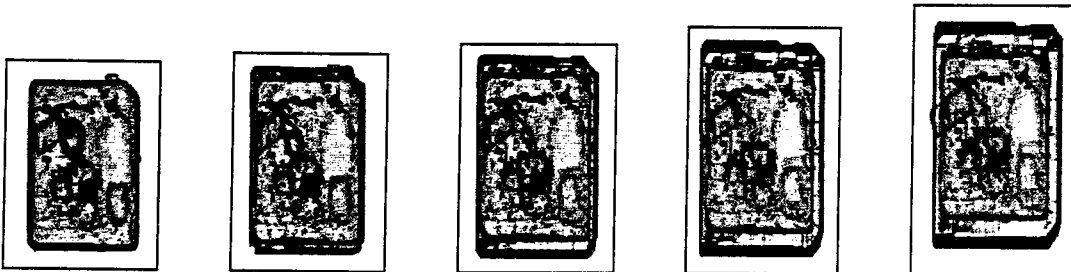
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=25°C, G=1.25E-07 m/s



t=0

t=5

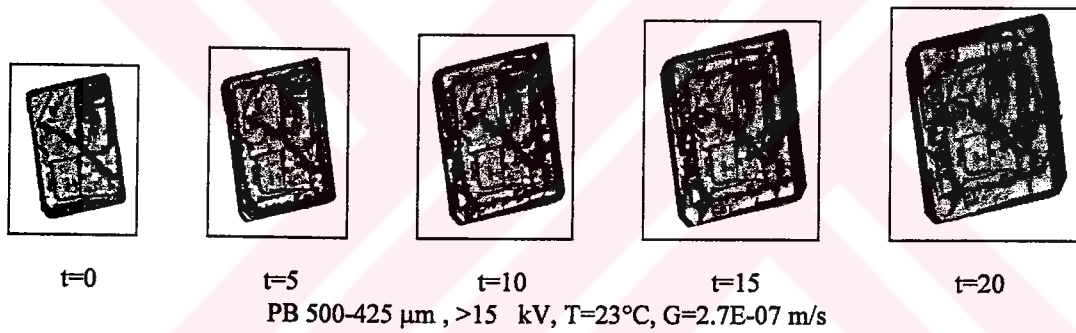
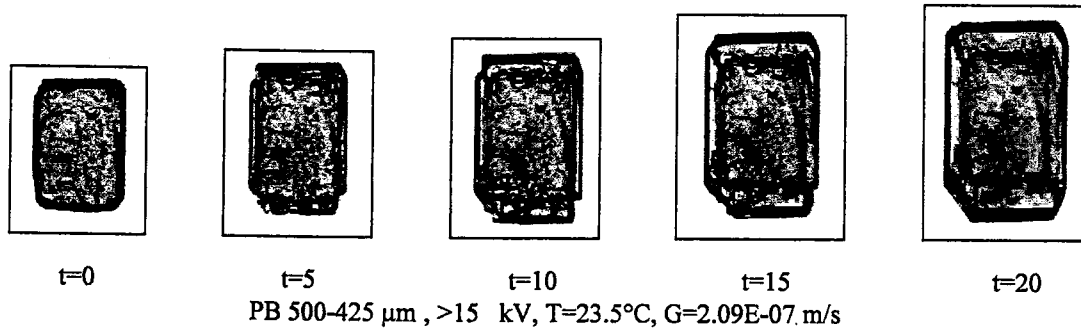
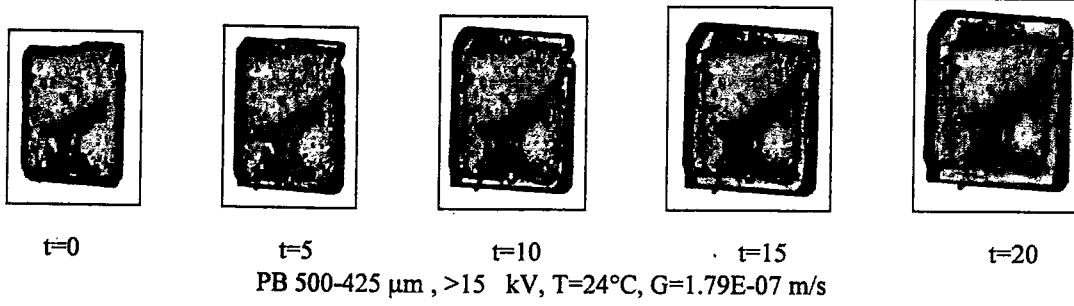
t=10

t=15

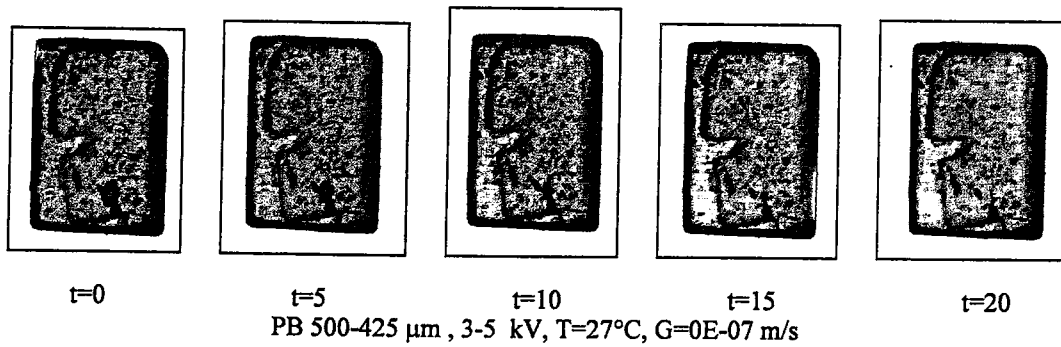
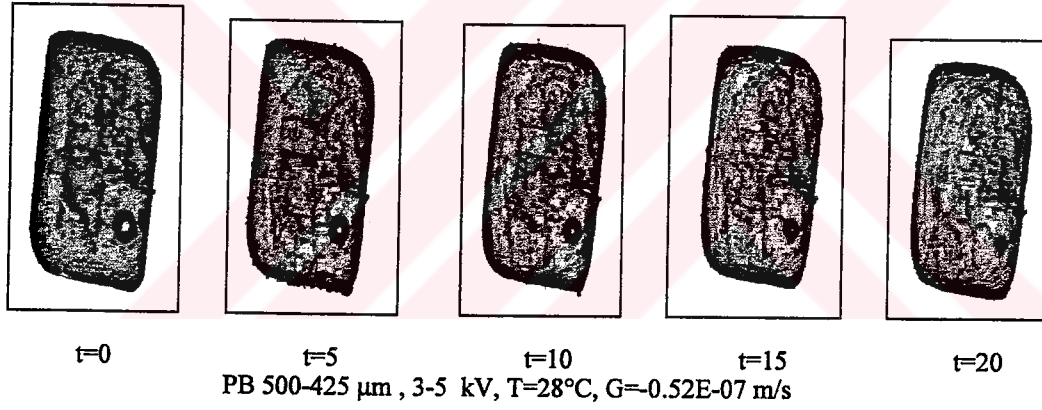
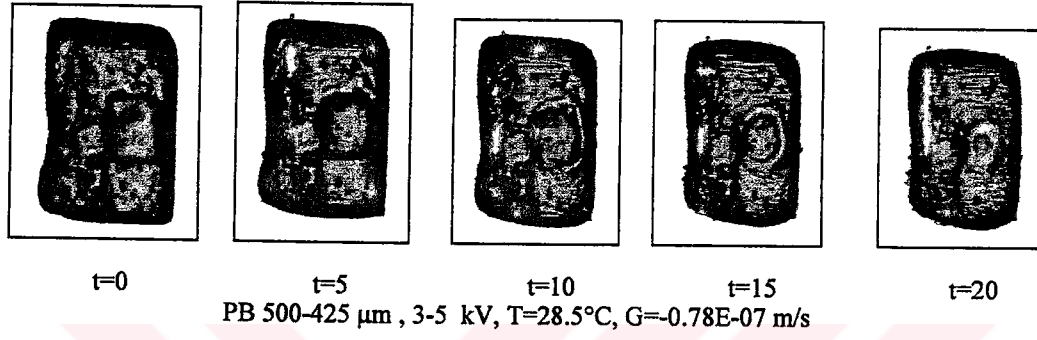
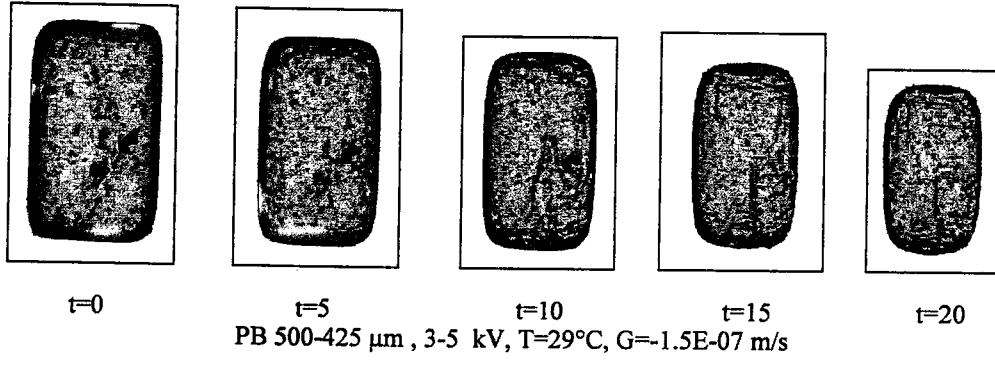
t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=24.5°C, G=1.41E-07 m/s

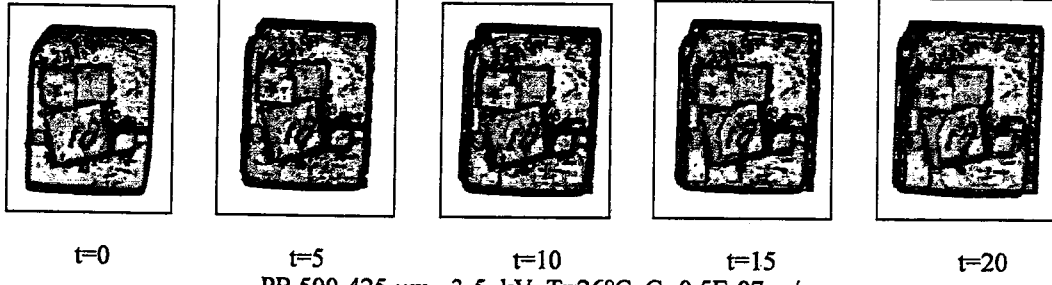
Şekil D.1.1'nin devamı



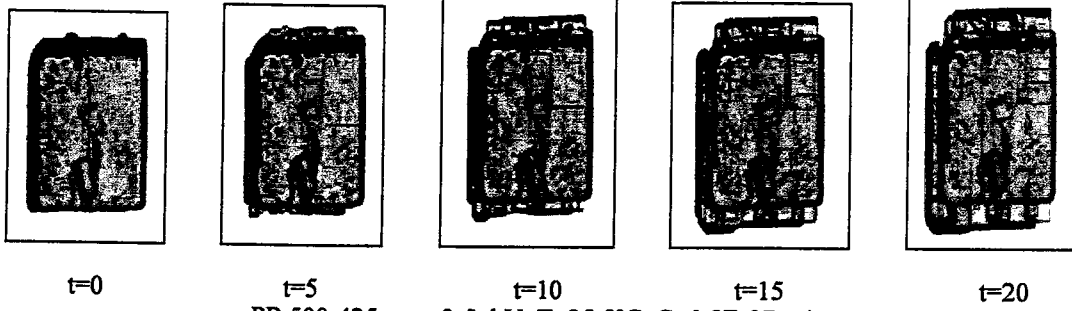
Şekil D.1.1'nin devamı



Şekil D.1.2 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



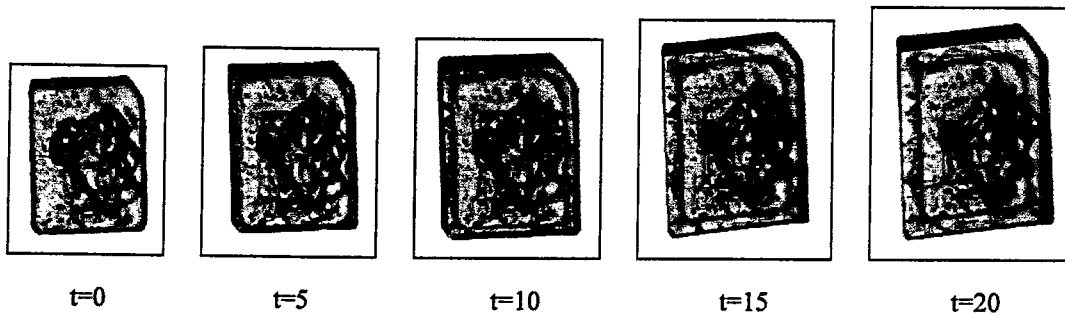
PB 500-425 μm , 3-5 kV, T=26°C, G=0.5E-07 m/s



PB 500-425 μm , 3-5 kV, T=25.5°C, G=0.8E-07 m/s

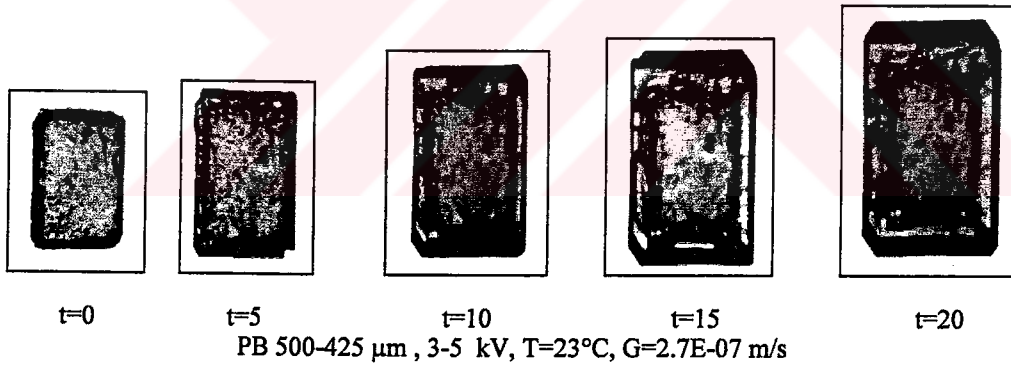
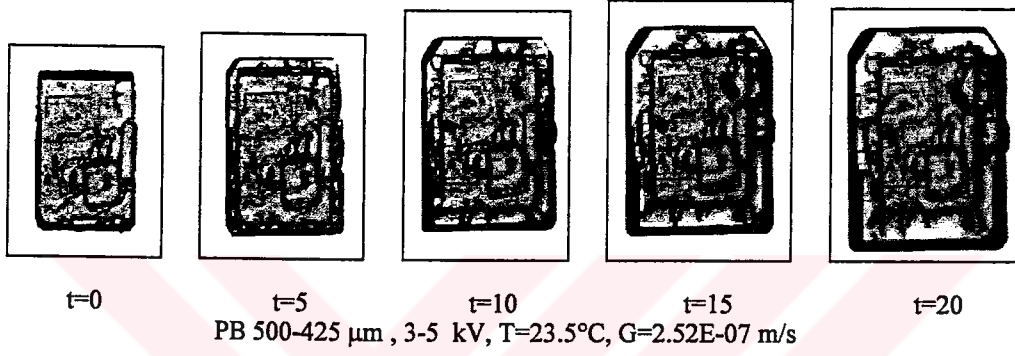
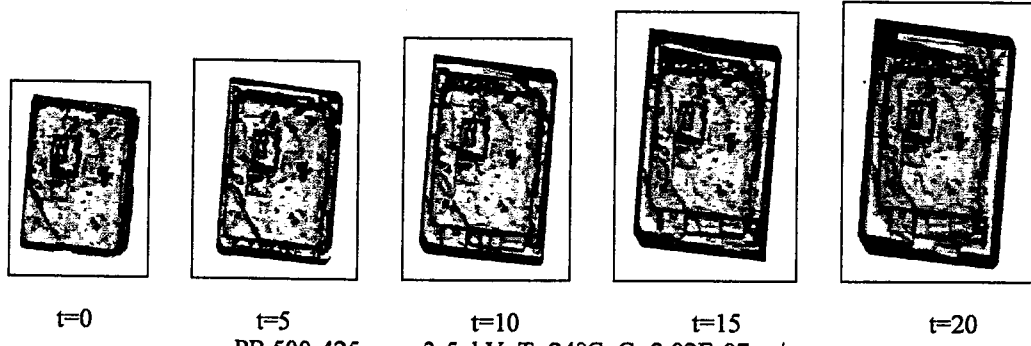


PB 500-425 μm , 3-5 kV, T=25°C, G=1.31E-07 m/s

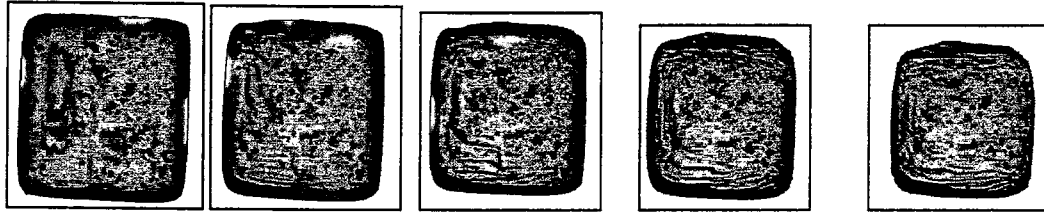


PB 500-425 μm , 3-5 kV, T=24.5°C, G=1.51E-07 m/s

Şekil D.1.2'nin devamı



Şekil D.1.2'nin devamı



t=0

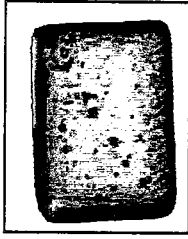
t=5

t=10

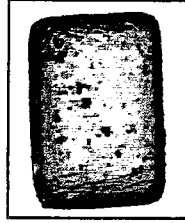
t=15

t=20

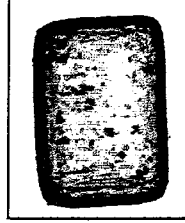
PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=29°C, G=-1.01E-07 m/s



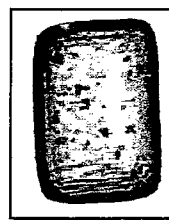
t=0



t=5



t=10

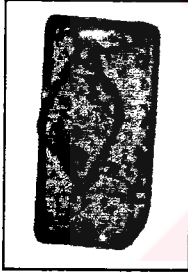


t=15



t=20

PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=28.5°C, G=-0.73E-07 m/s



t=0



t=5



t=10

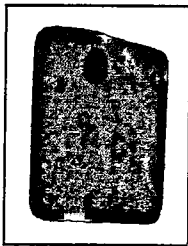


t=15



t=20

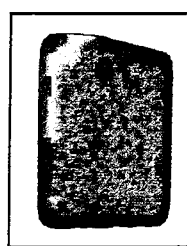
PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=28°C, G=-0.21E-07 m/s



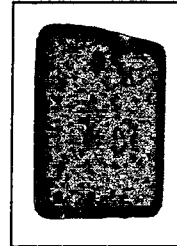
t=0



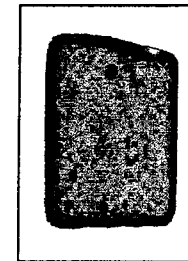
t=5



t=10



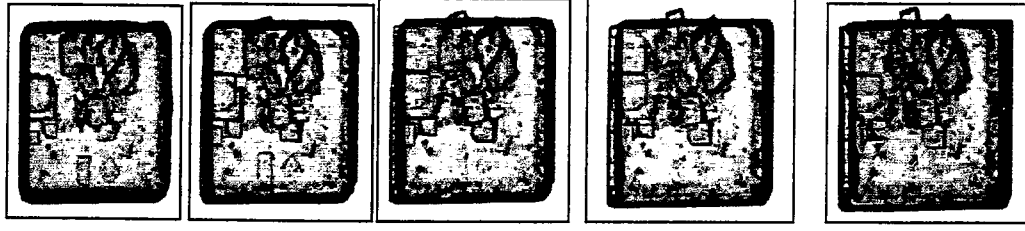
t=15



t=20

PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=27°C, G=0E-07 m/s

Şekil D.1.3 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

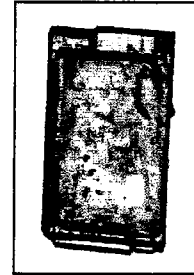
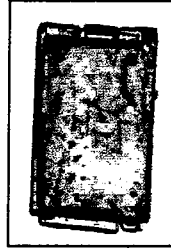
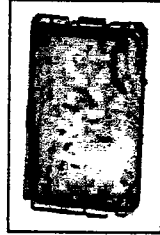
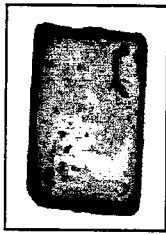
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=26°C, G=0.53E-07 m/s



t=0

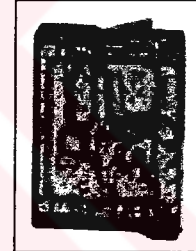
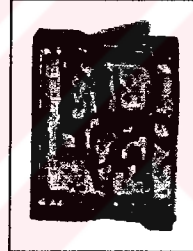
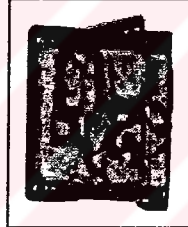
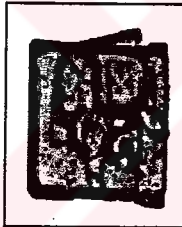
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=25.5°C, G=0.85E-07 m/s



t=0

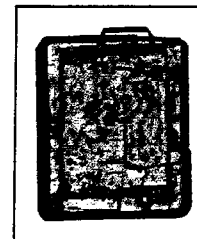
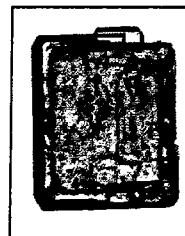
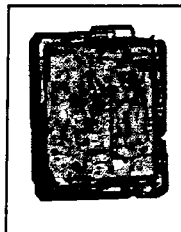
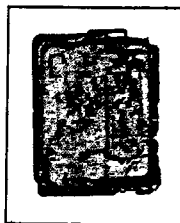
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=25°C, G=1.42E-07 m/s



t=0

t=5

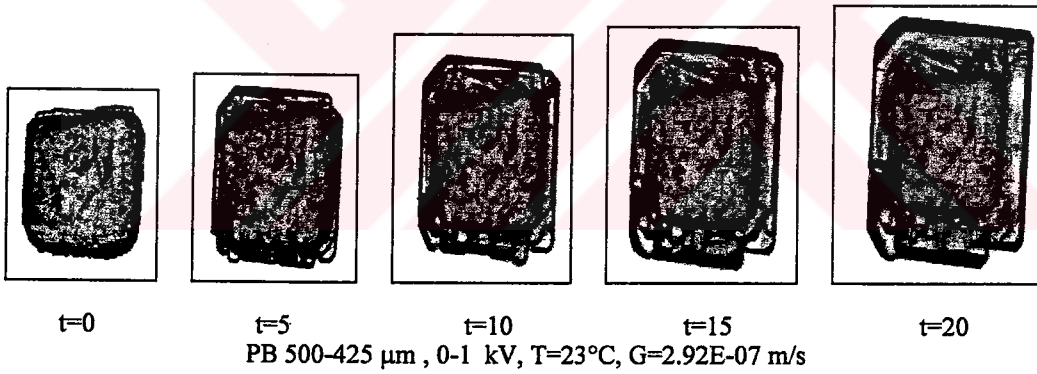
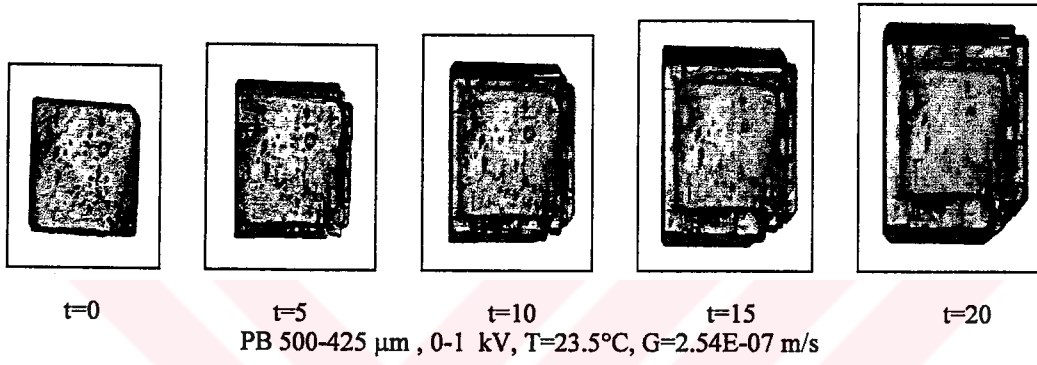
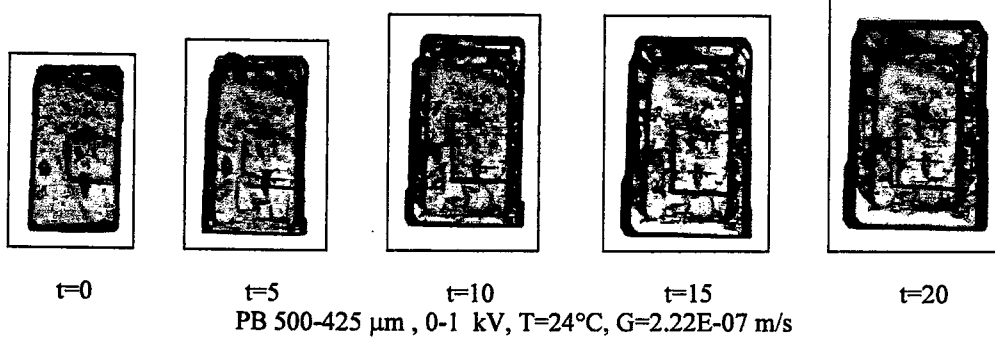
t=10

t=15

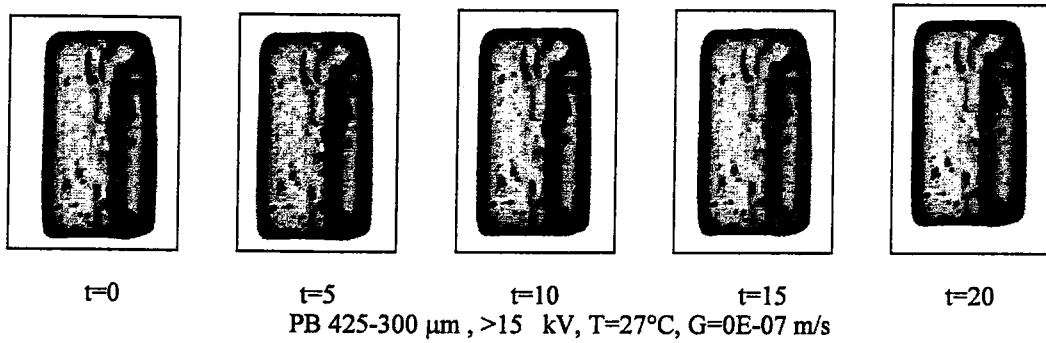
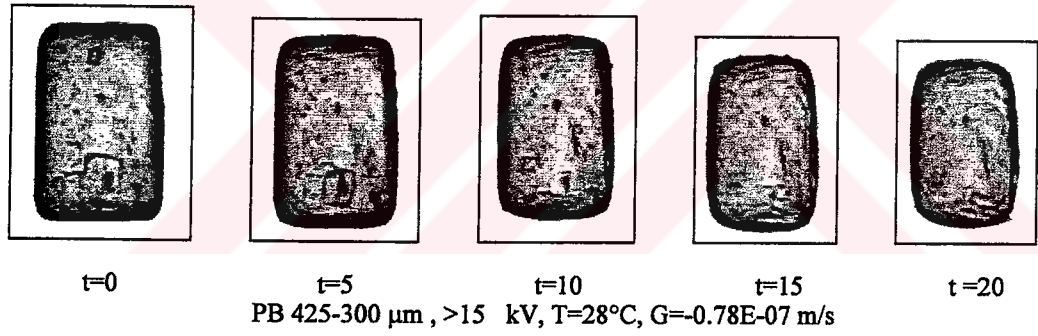
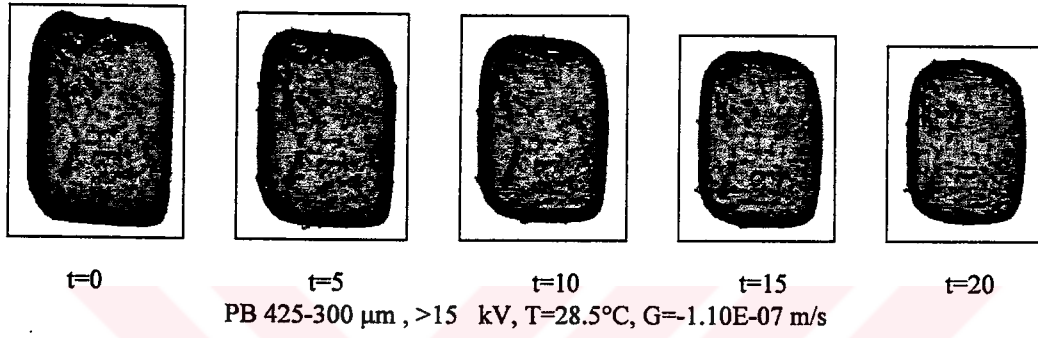
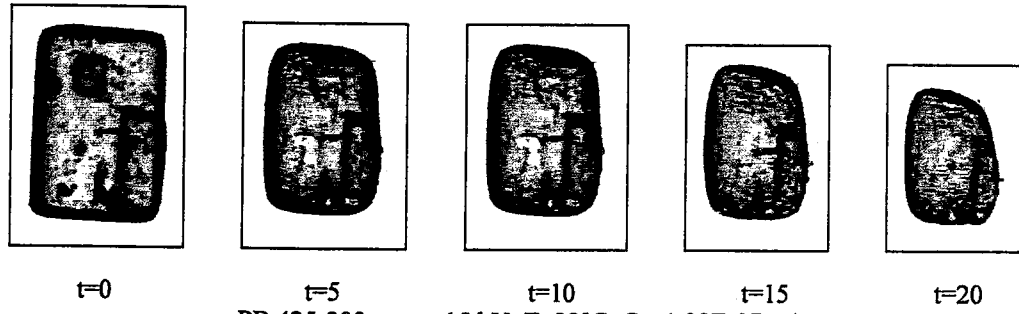
t=20

PB 500-425 μm , 0-1 kV, T=24.5°C, G=1.54E-07 m/s

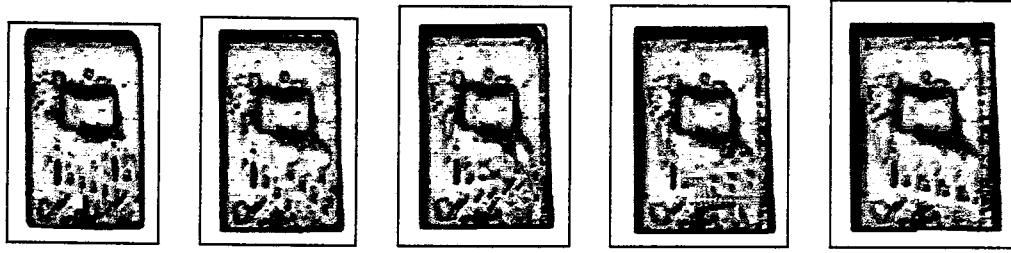
Şekil D.1.3'nün devamı



Şekil D.1.3'nün devamı



Şekil D.1.4 15 kV'a kadar ayrılmamış -424+300 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

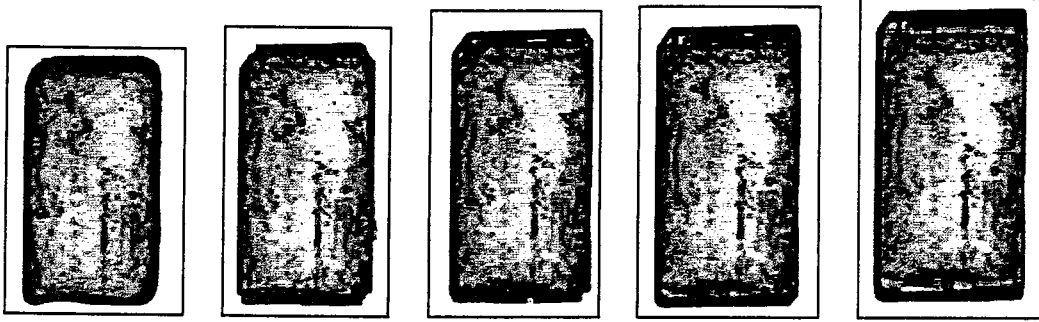
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , >15 kV, T=26°C, G=0.54E-07 m/s



t=0

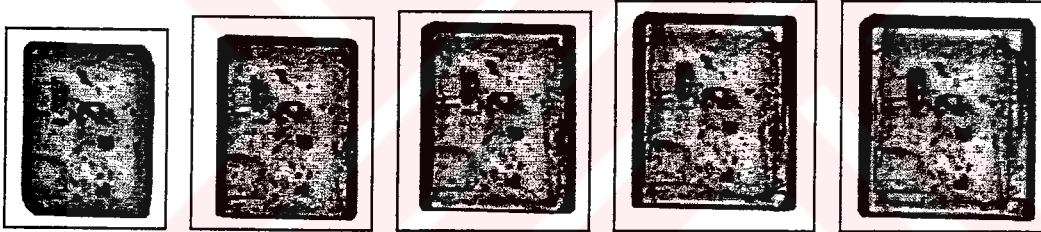
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , >15 kV, T=25.5°C, G=0.71E-07 m/s



t=0

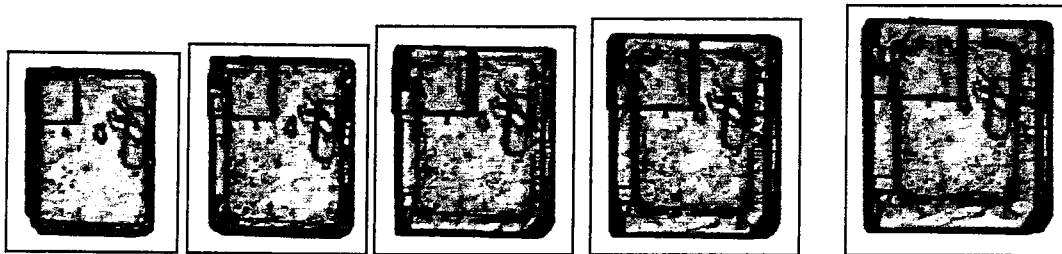
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , >15 kV, T=25°C, G=1.07E-07 m/s



t=0

t=5

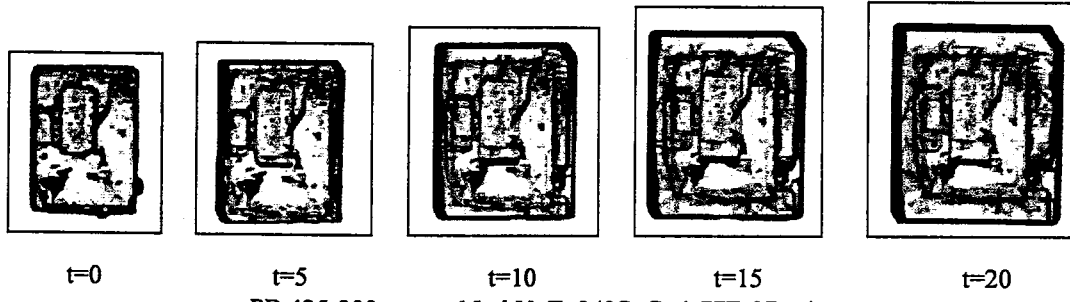
t=10

t=15

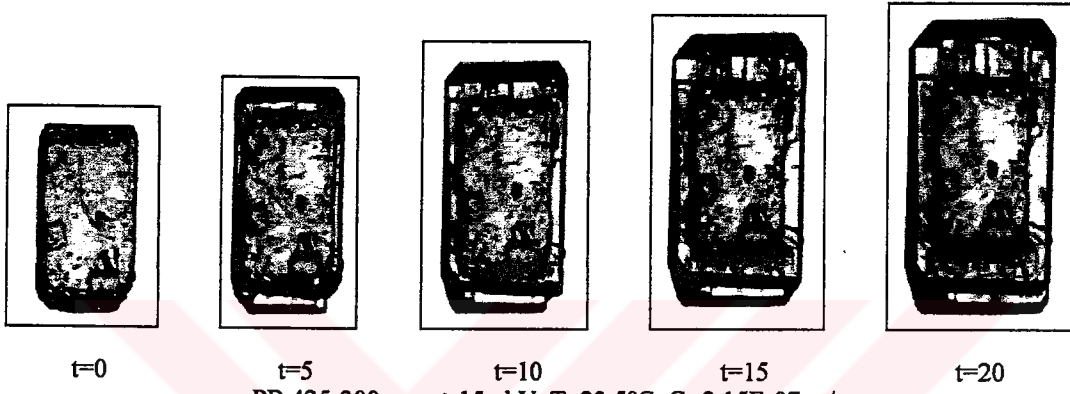
t=20

PB 425-300 μm , >15 kV, T=24.5°C, G=1.57E-07 m/s

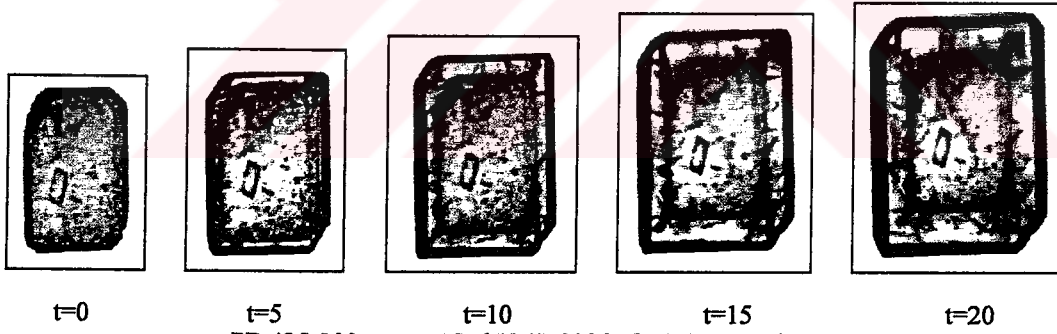
Şekil D.1.4'ün devamı



PB 425-300 μm , >15 kV, T=24°C, G=1.77E-07 m/s

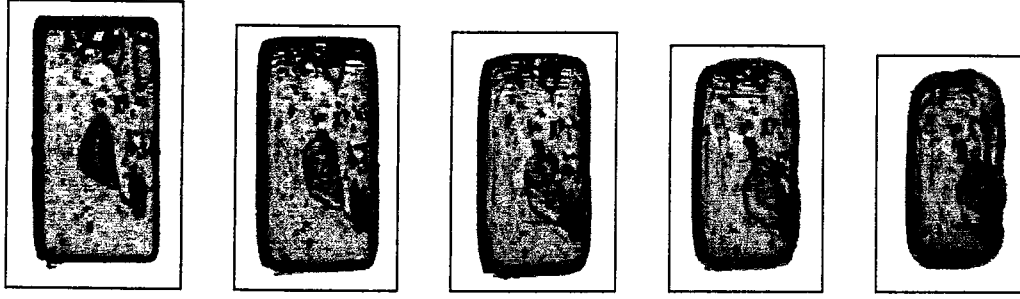


PB 425-300 μm , >15 kV, T=23.5°C, G=2.15E-07 m/s



PB 425-300 μm , >15 kV, T=23°C, G=2.4E-07 m/s

Şekil D.1.4'ün devamı



t=0

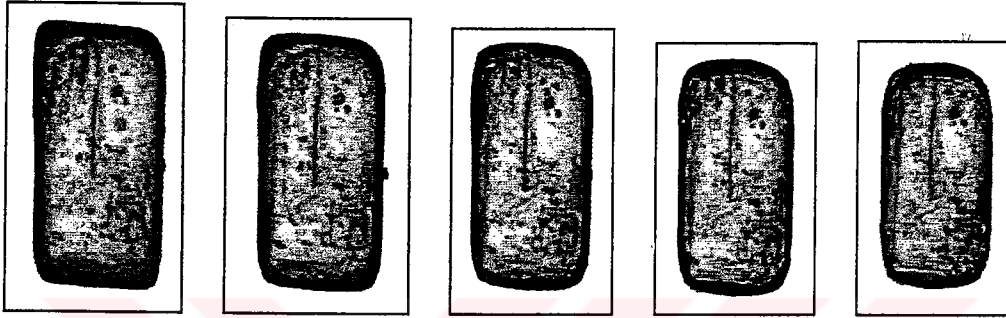
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=29°C, G=-1.22E-07 m/s



t=0

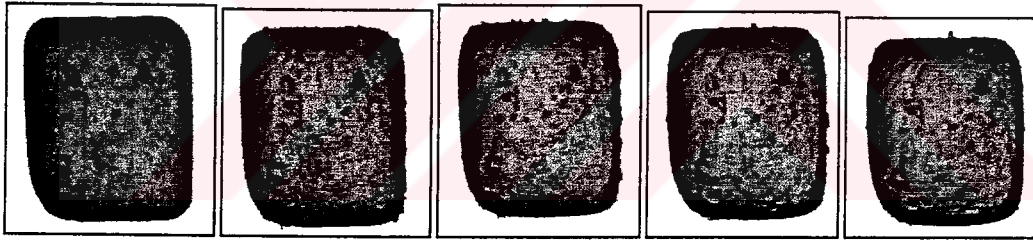
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=28.5°C, G=-0.92E-07 m/s



t=0

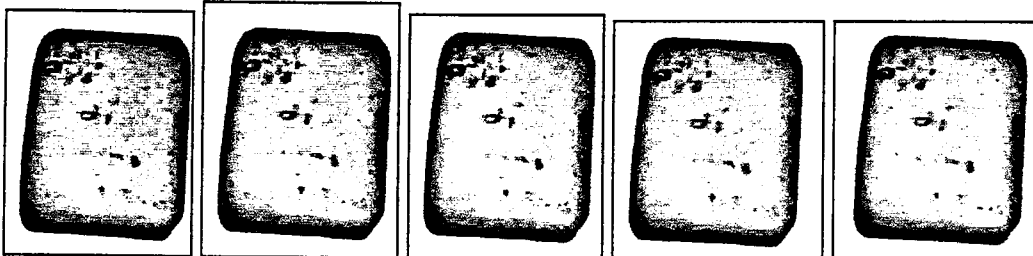
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=28°C, G=-0.42E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=27°C, G=0 m/s

Şekil D.1.5 3-5 kV'da ayrılmış -425+300 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

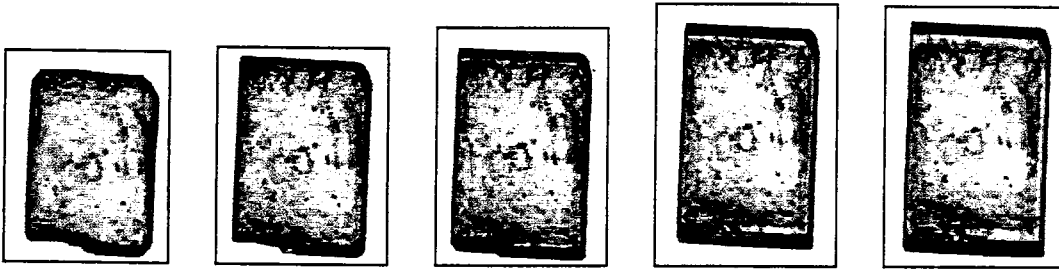
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=26°C, G=057E-07 m/s



t=0

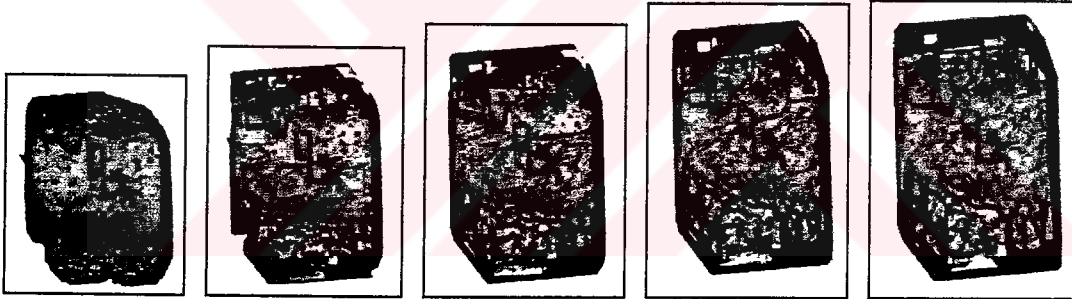
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=25.5°C, G=0.82E-07 m/s



t=0

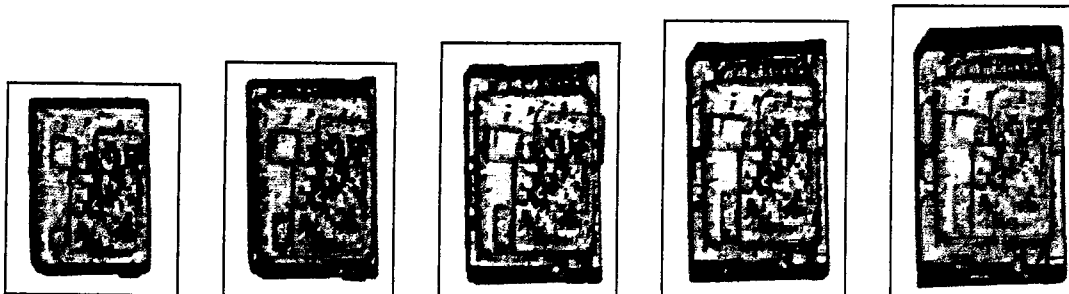
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=25°C, G=1.25E-07 m/s



t=0

t=5

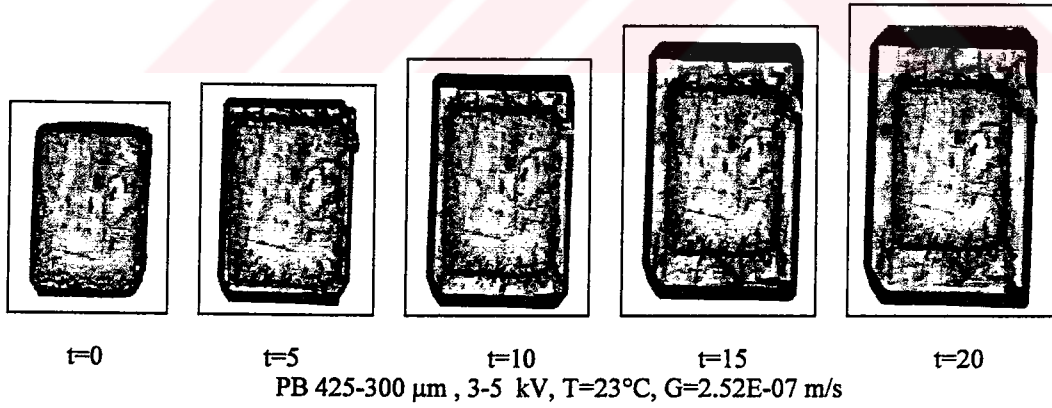
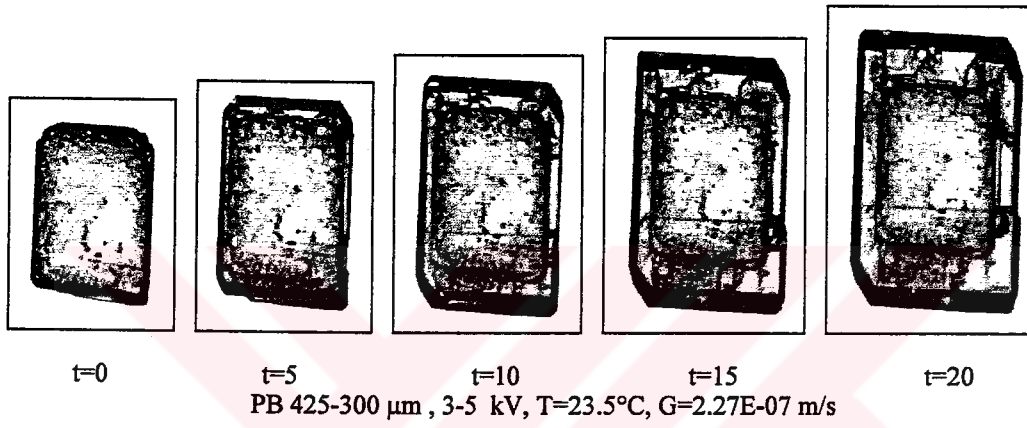
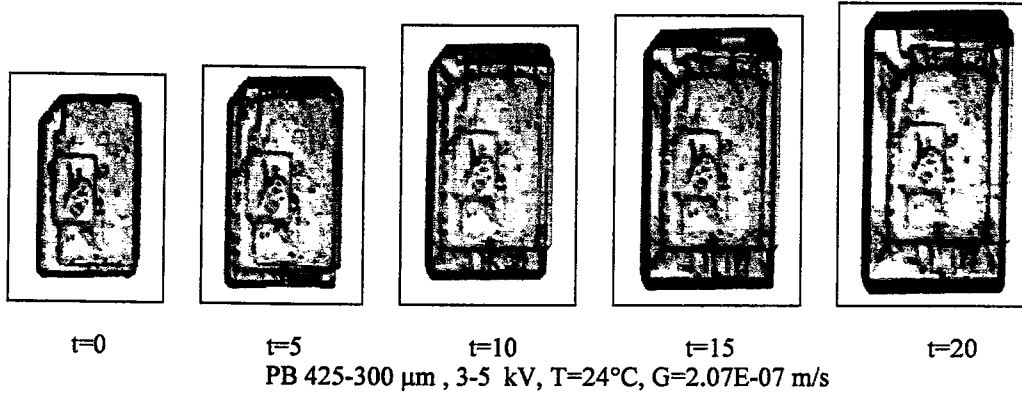
t=10

t=15

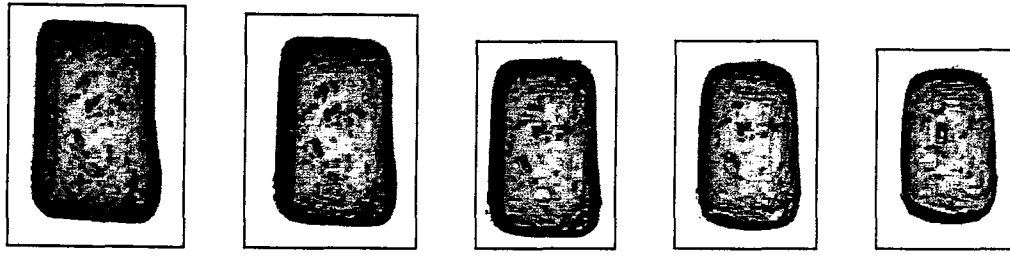
t=20

PB 425-300 μm , 3-5 kV, T=24.5°C, G=1.62E-07 m/s

Şekil D.1.5'nin devamı



Şekil D.1.5'nin devamı



t=0

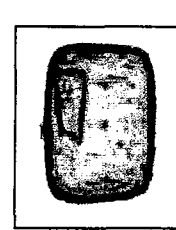
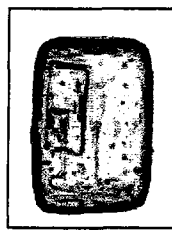
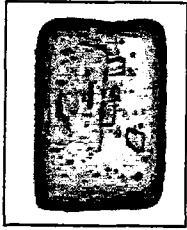
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=29°C, G=-1.2E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=28.5°C, G=-0.93E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=28°C, G=-0.37E-07 m/s



t=0

t=5

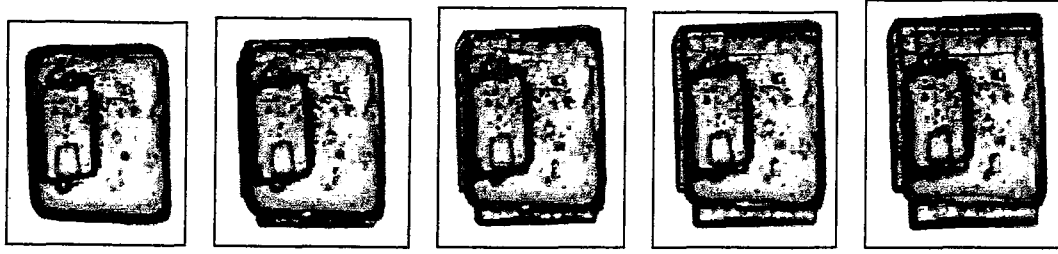
t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=27°C, G=0.05E-07 m/s

Şekil D.1.6 0-1 kV'da ayrılmış -425+300 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

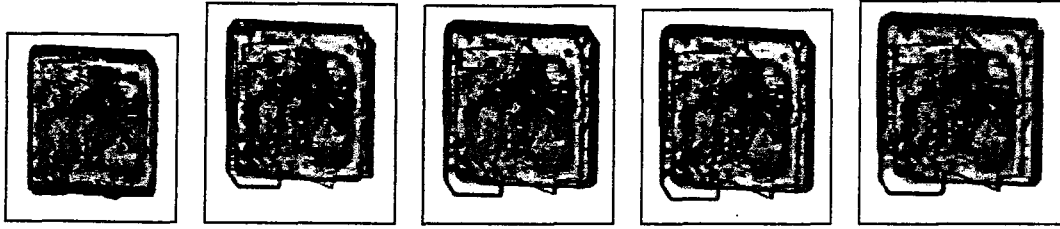
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=26°C, G=0.59E-07 m/s



t=0

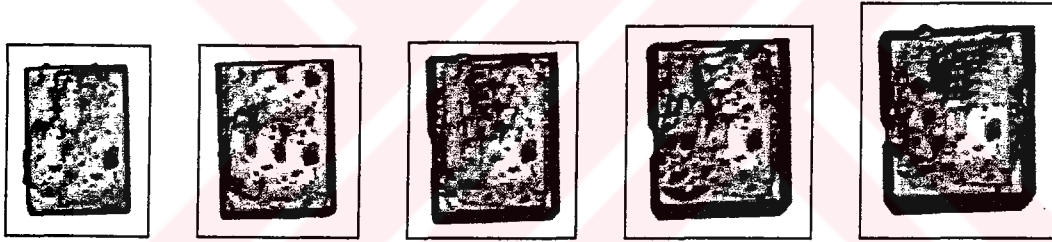
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=25.5°C, G=0.87E-07 m/s



t=0

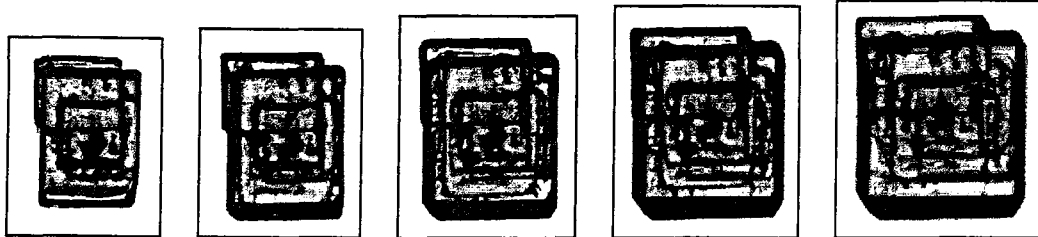
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=25°C, G=1.3E-07 m/s



t=0

t=5

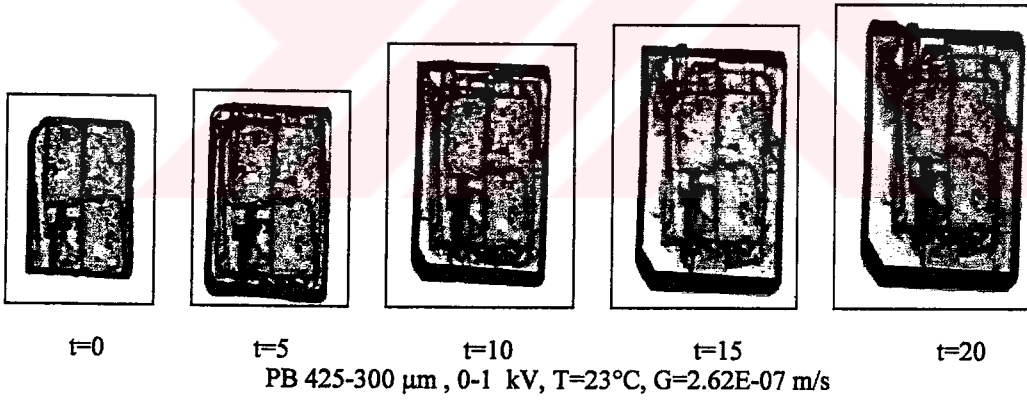
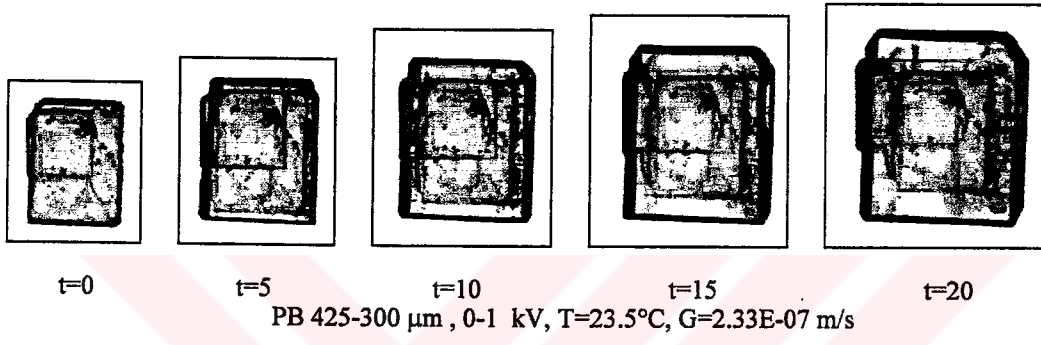
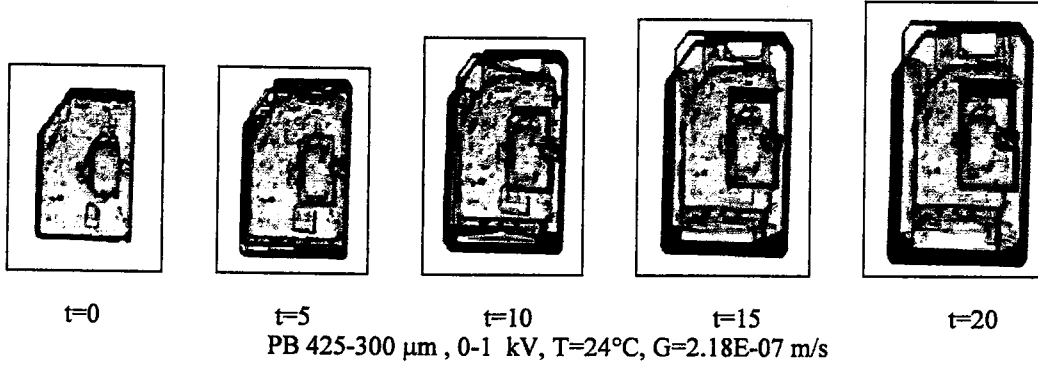
t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , 0-1 kV, T=24.5°C, G=1.89E-07 m/s

Şekil D.1.6'nın devamı



Şekil D.1.6'nın devamı



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=28°C, G=-1.25E-07 m/s



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=27.5 °C, G=-0.26E-07 m/s



t=0



t=5



t=10



t=15

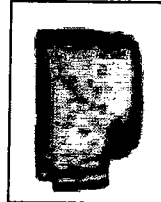


t=20

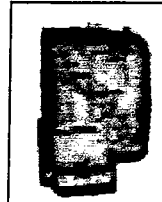
PB 180-150 μm , >15 kV, T=27°C, G=0E-07 m/s



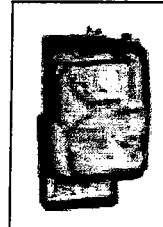
t=0



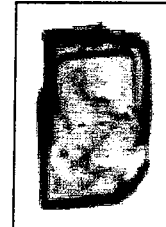
t=5



t=10



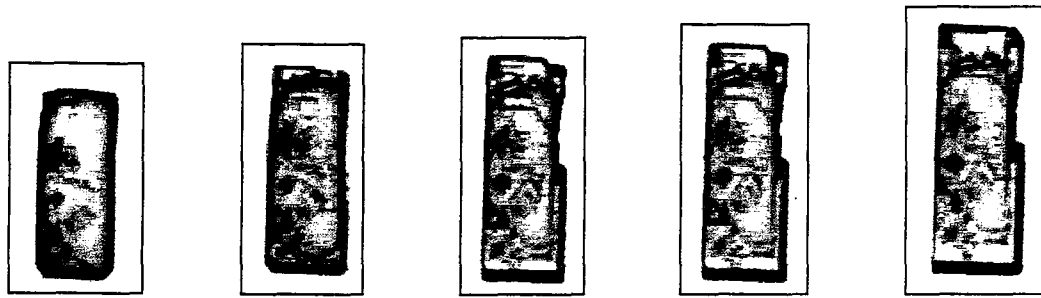
t=15



t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=26°C, G=0.28E-07 m/s

Şekil D.1.7 15 kV'a kadar ayrılmamış -180+150 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

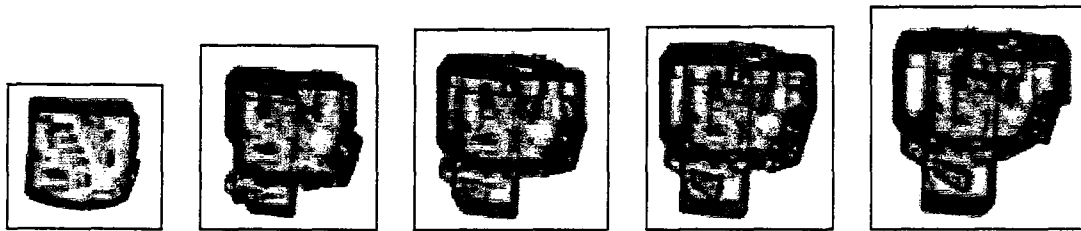
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=25.5°C, G=0.41E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=25°C, G=0.79E-07 m/s



t=0

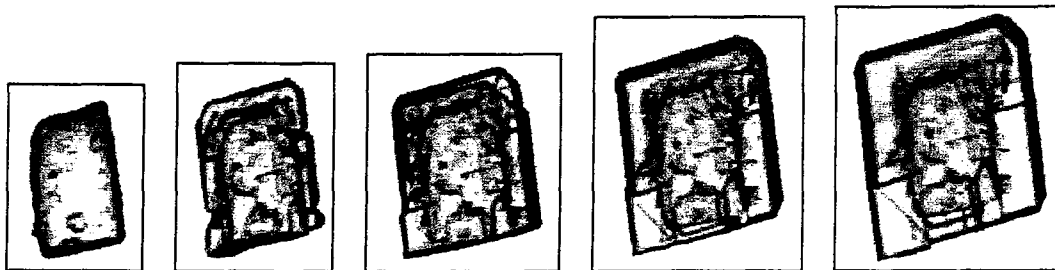
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=24.5°C, G=1.19E-07 m/s



t=0

t=5

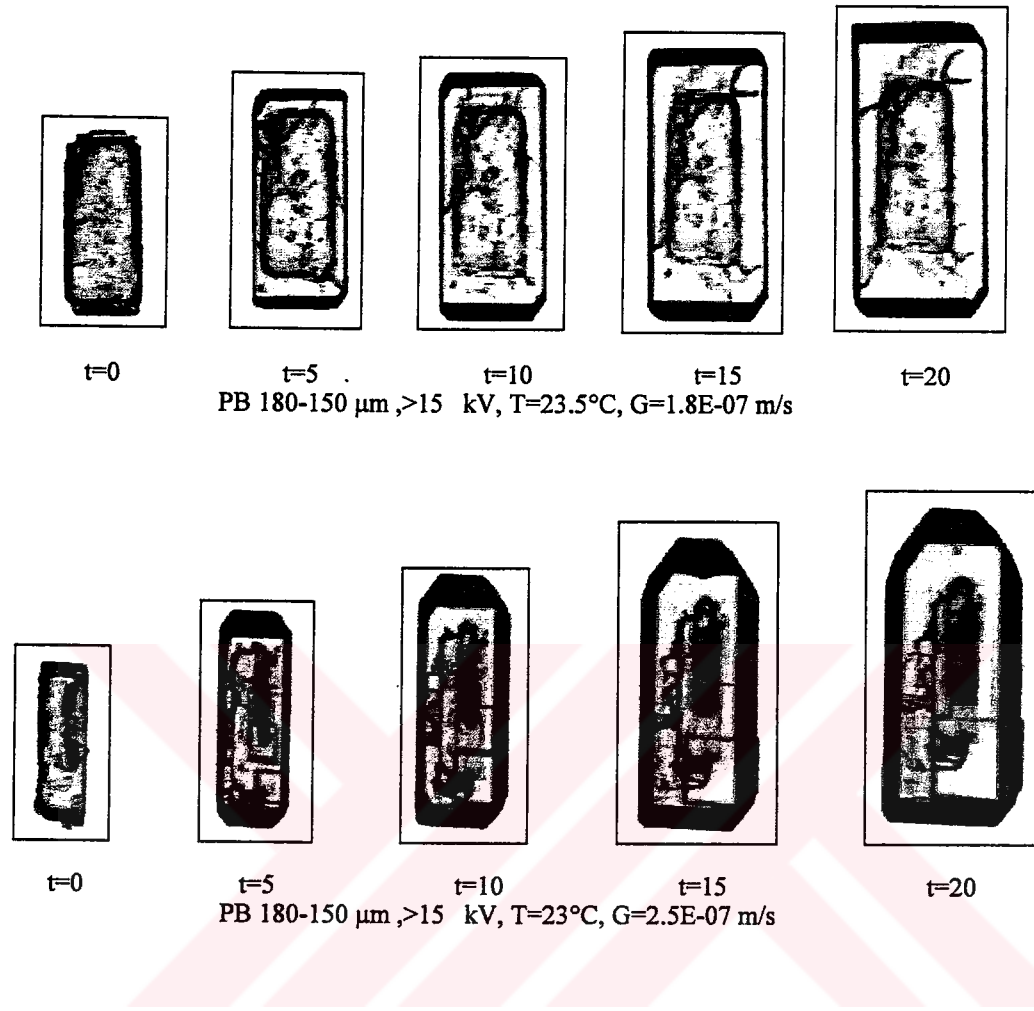
t=10

t=15

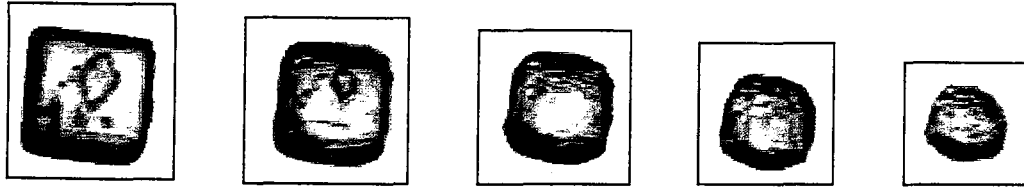
t=20

PB 180-150 μm , >15 kV, T=24°C, G=1.66E-07 m/s

Şekil D.1.7'nin devamı



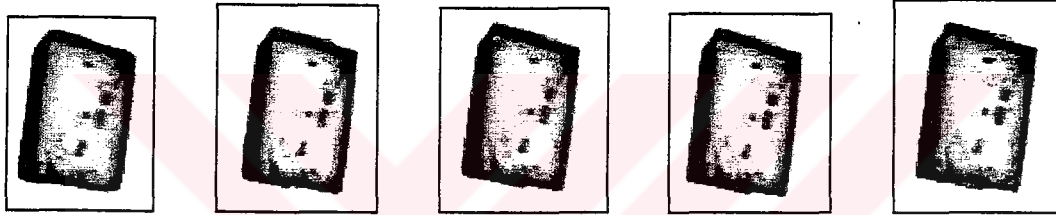
Şekil D.1.7'nin devamı



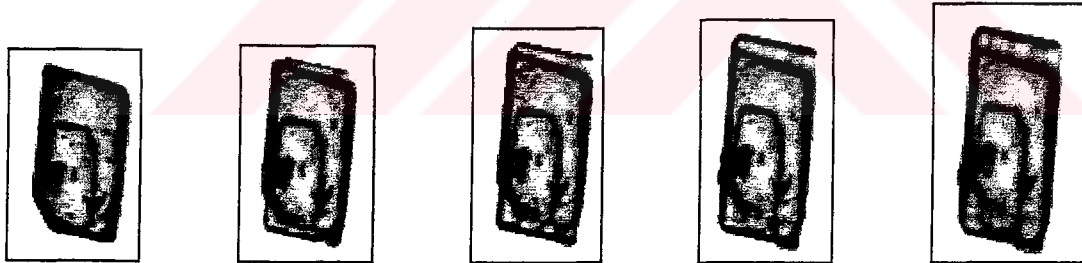
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PB 180-150 μm , 3-5 kV, T=28°C, G=-0.8E-07 m/s



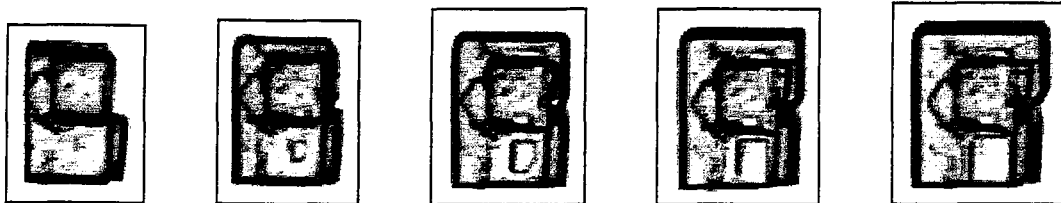
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PB 180-150 μm , 3-5 kV, T=27.5°C, G=-0.051E-07 m/s



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PB 180-150 μm , 3-5 kV, T=27°C, G=0.027E-07 m/s

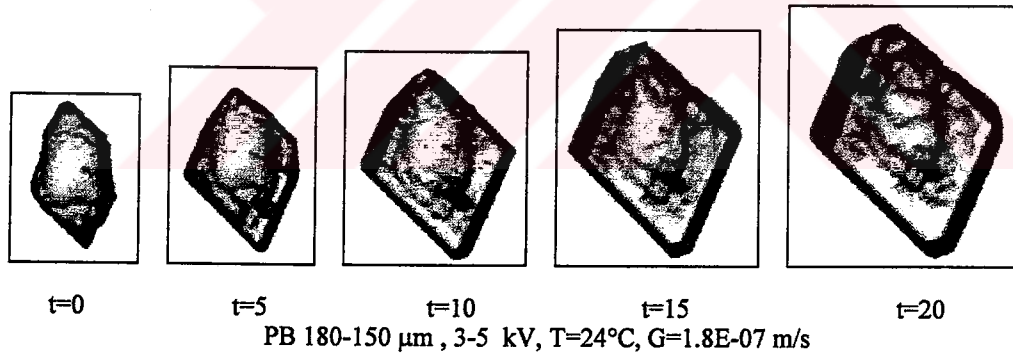
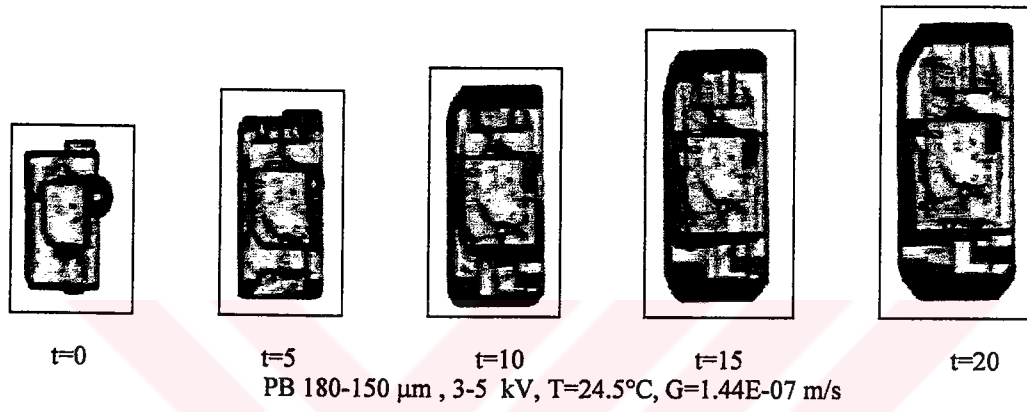
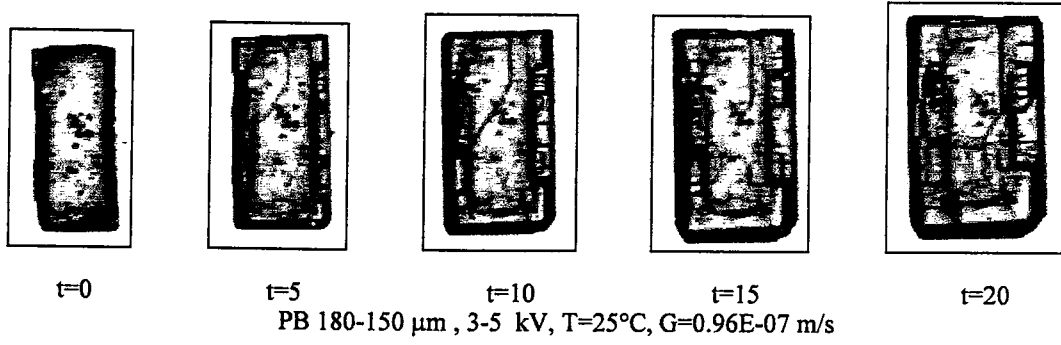


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PB 180-150 μm , 3-5 kV, T=26°C, G=0.33E-07 m/s

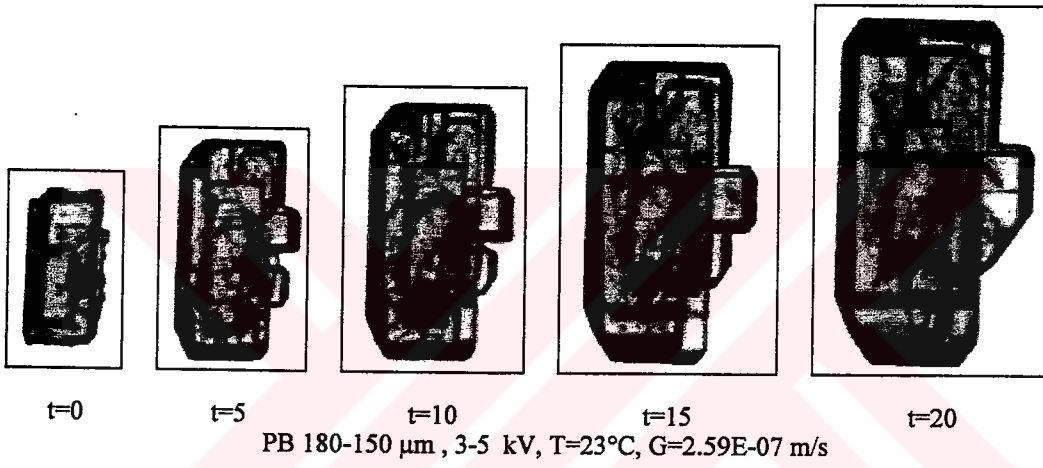
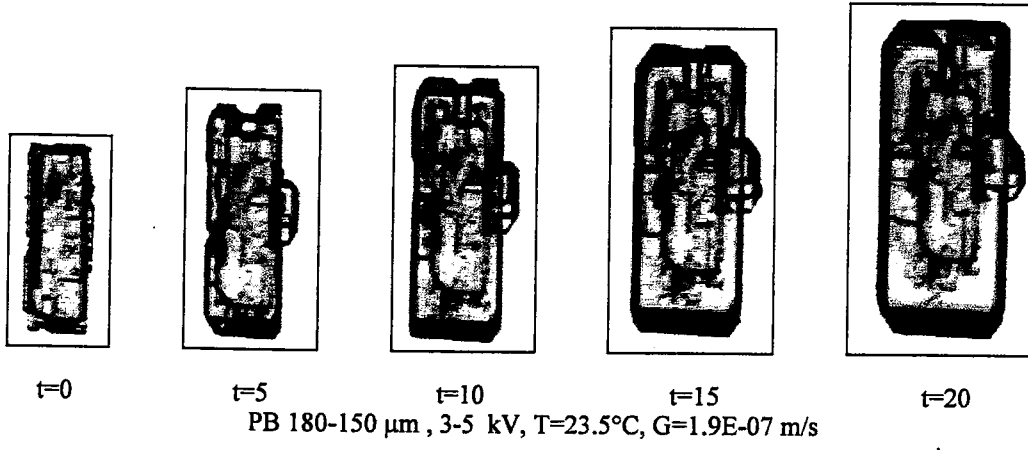


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
PB 180-150 μm , 3-5 kV, T=25.5°C, G=0.58E-07 m/s

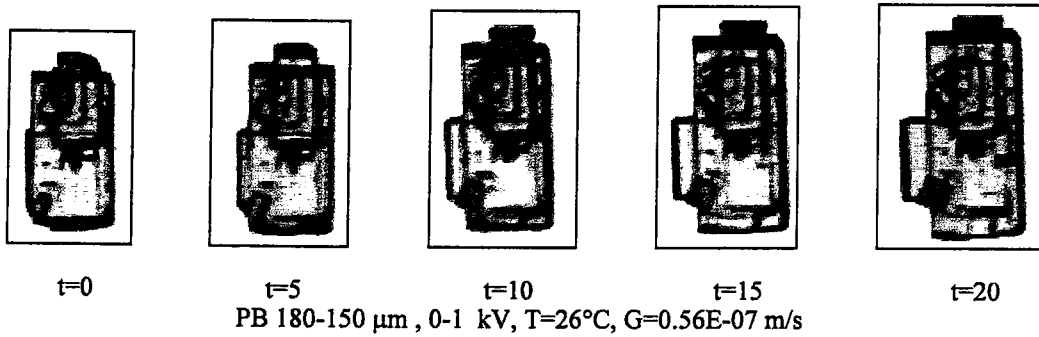
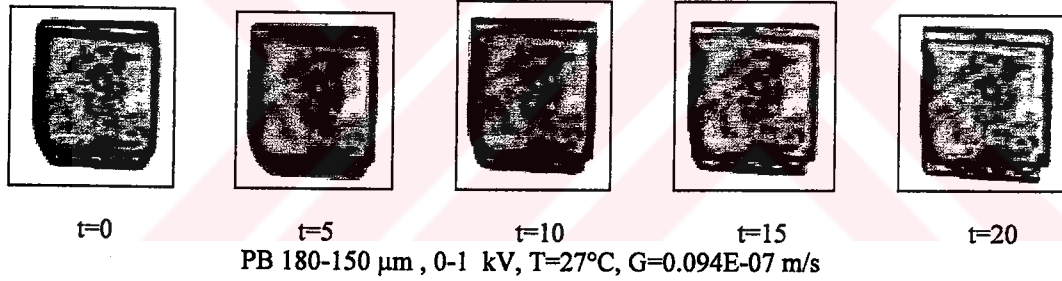
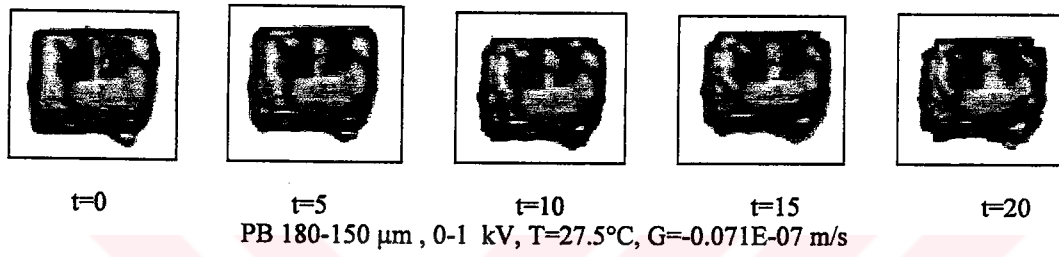
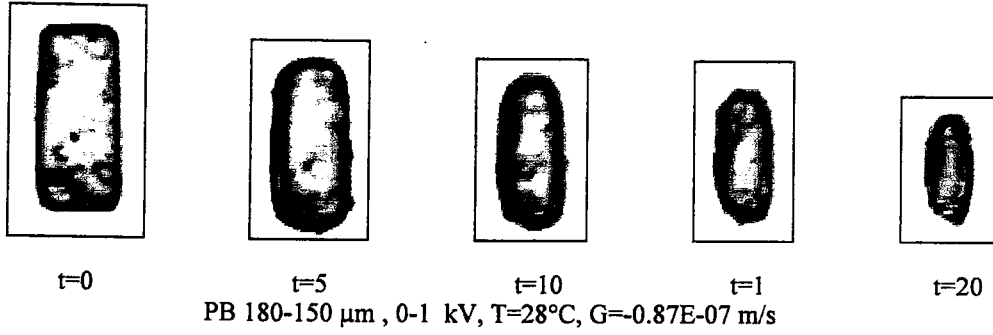
Şekil D.1.8 3-5 kV'da ayrılmış -180+150 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



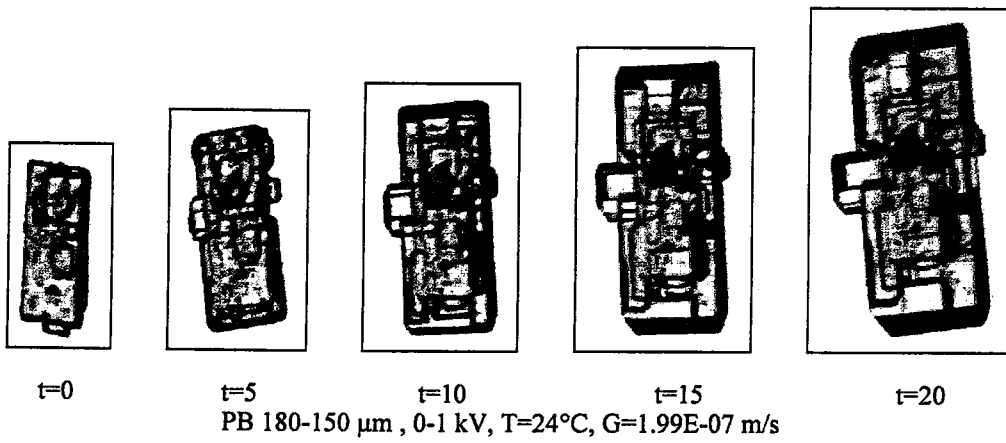
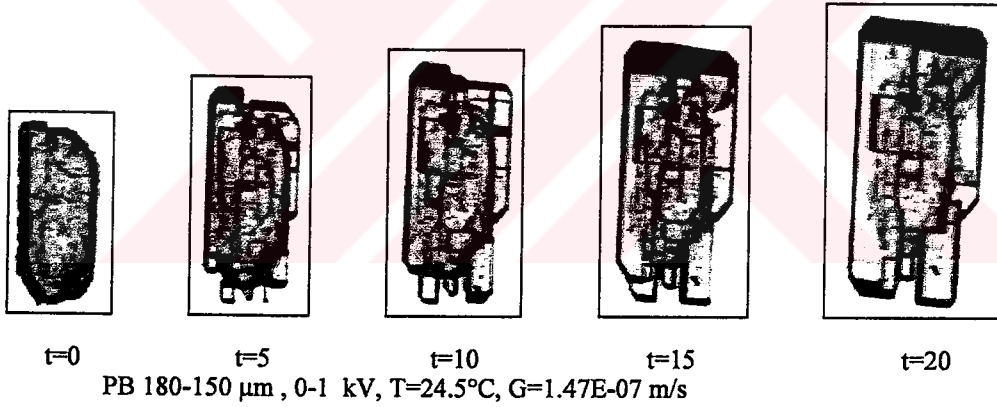
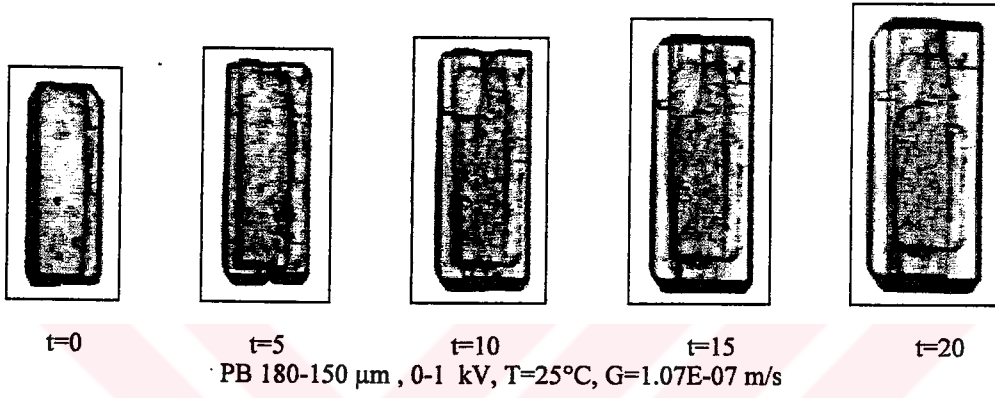
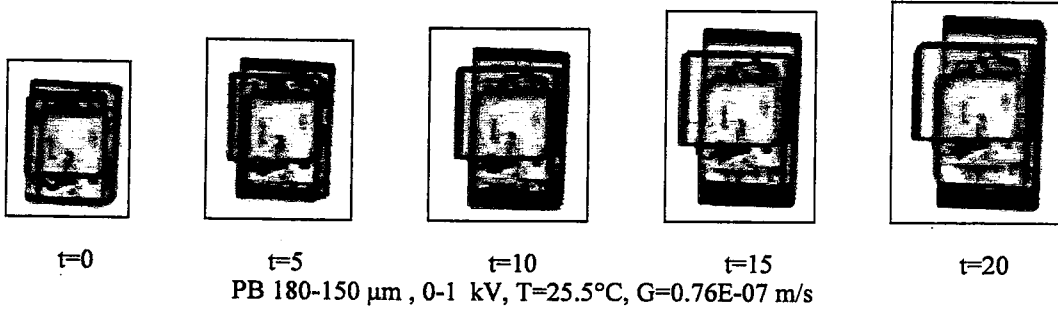
Şekil D.1.8'nin devamı



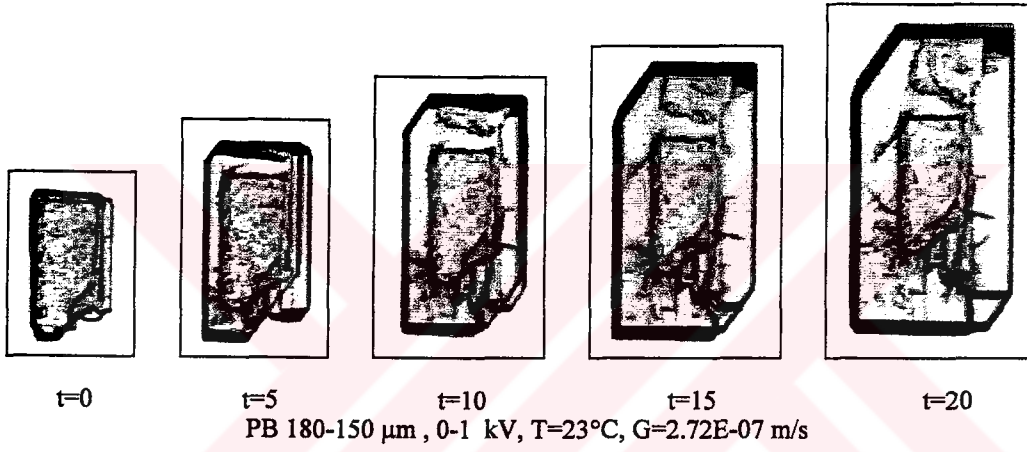
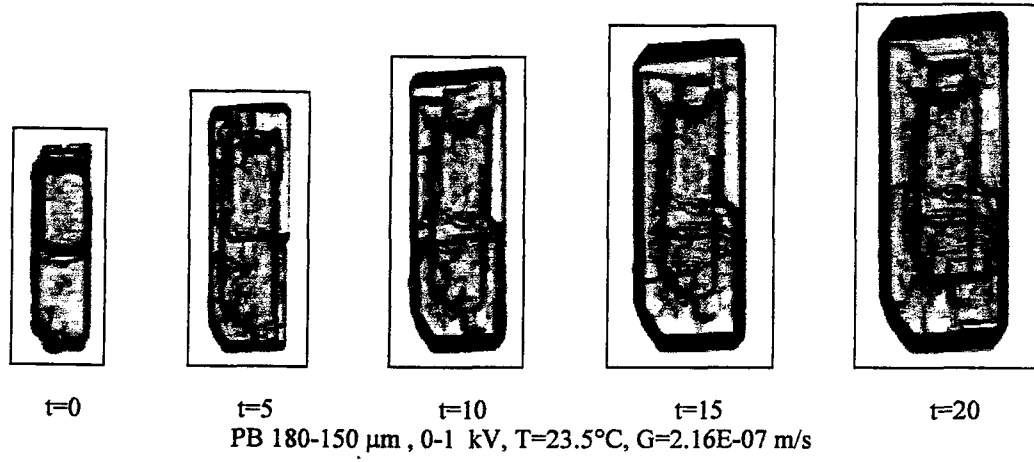
Şekil D.1.8'nin devamı



Şekil D.1.9 0-1 kV'da ayrılmış -180+150 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.

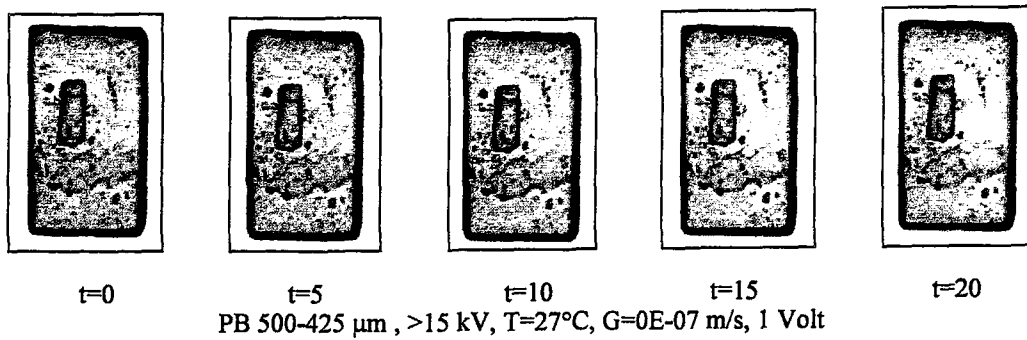
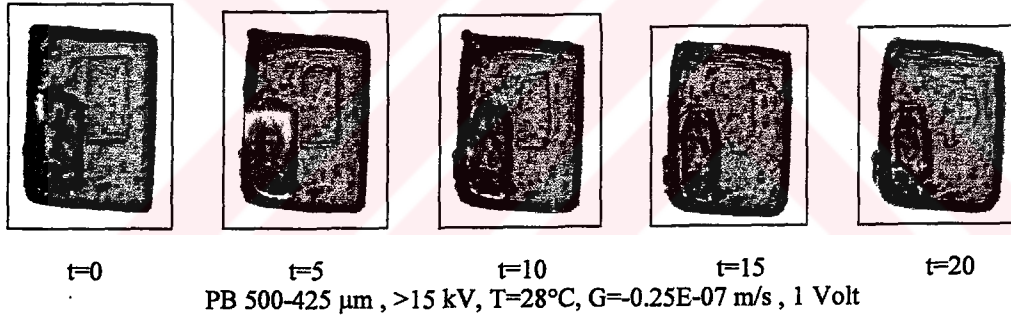
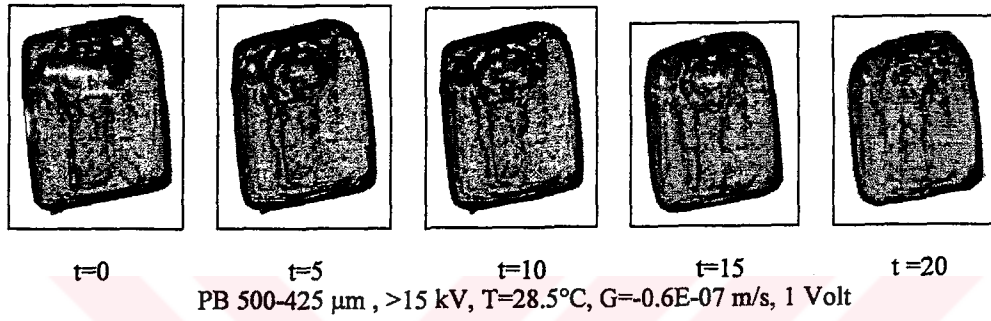
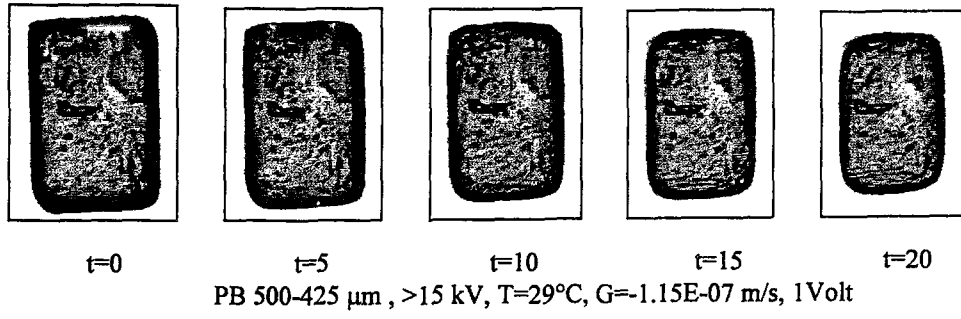


Şekil D.1.9'nun devamı

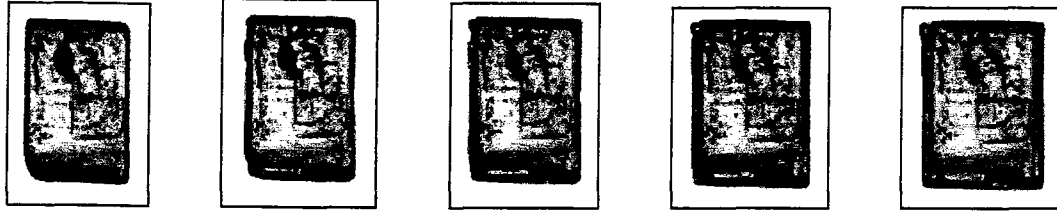


Şekil D.1.9'nun devamı

**EK D-2 FARKLI BOYUTLU YÜKSEK VE DÜŞÜK YÜZEY YÜKLÜ
POTASYUM BİKROMAT(PB) AŞI KRİSTALLERİNİN 1 VOLT DC
GERİLİM ALTINDA TEK KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN
ÇÖZÜNME VE BÜYÜME RESİMLERİ**



Şekil D.2.1 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

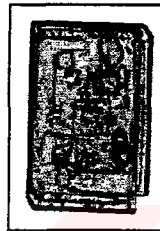
PB 500-425 μm , >15 kV, T=26°C, G=0.4E-07 m/s, 1 Volt



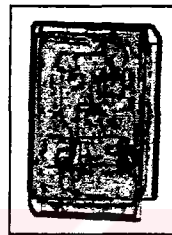
t=0



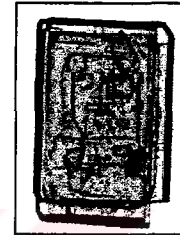
t=5



t=10



t=15



t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=25.5°C, G=0.97E-07 m/s, 1 Volt



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=25°C, G=1.36E-07 m/s, 1 Volt



t=0



t=5



t=10



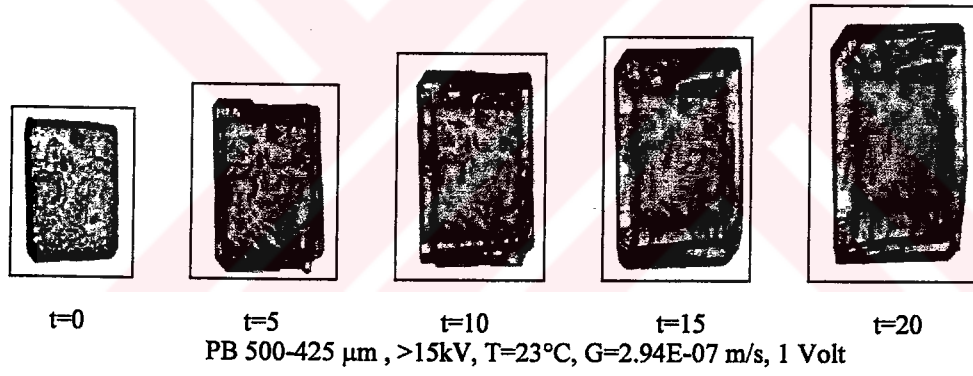
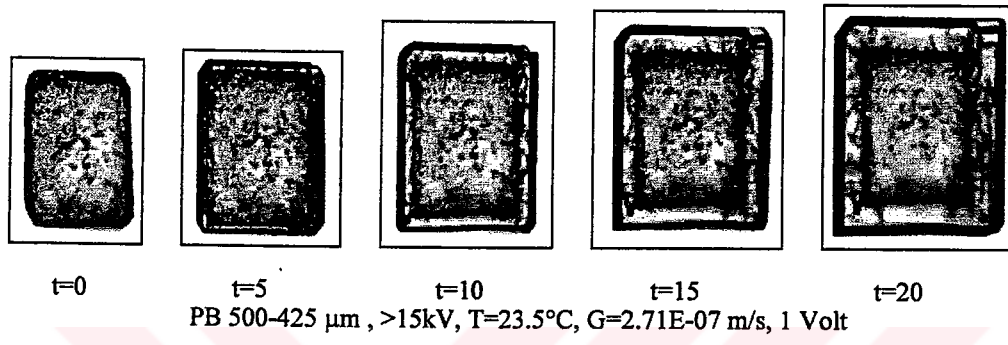
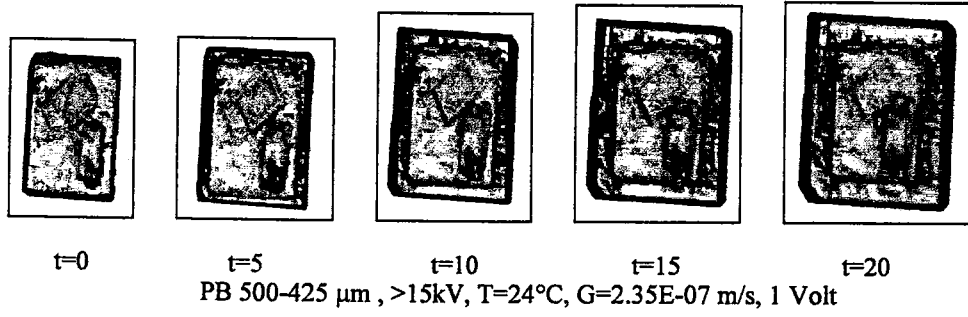
t=15



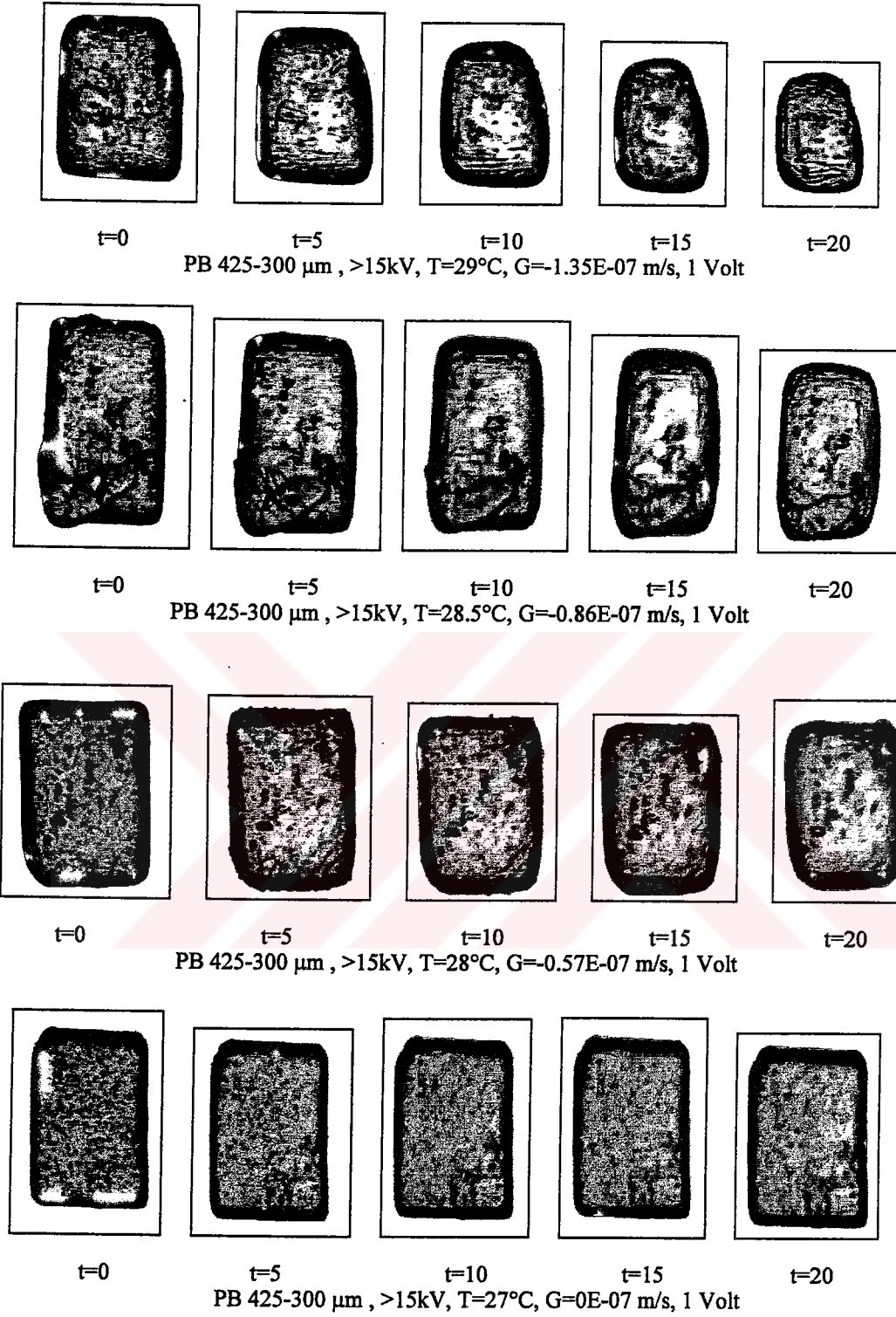
t=20

PB 500-425 μm , >15 kV, T=24.5°C, G=1.85E-07 m/s, 1 Volt

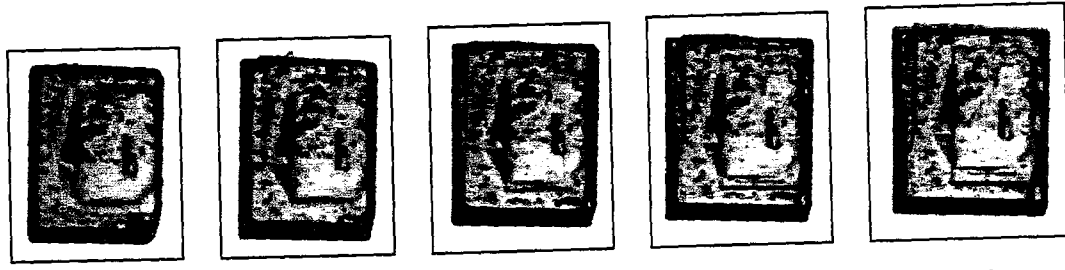
Şekil D.2.1'nin devamı



Şekil D.2.1'nin devamı



Şekil D.2.2 15 kV'a kadar ayrılmamış -425+300 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

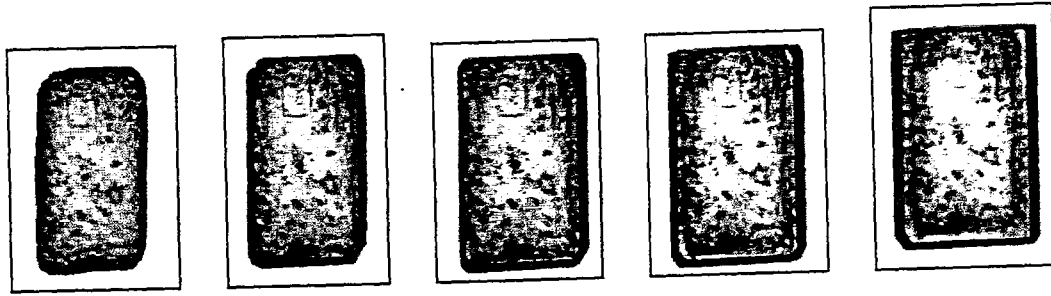
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , >15kV, T=26°C, G=0.48E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , >15kV, T=25.5°C, G=0.9E-07 m/s, 1 Volt



t=0

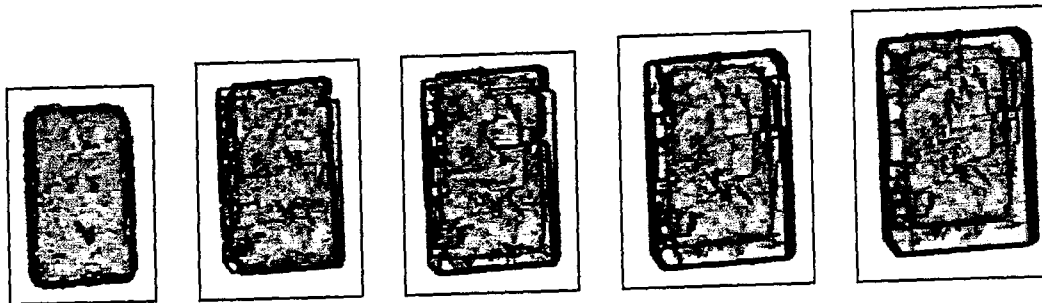
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 425-300 μm , >15kV, T=25°C, G=1.2E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

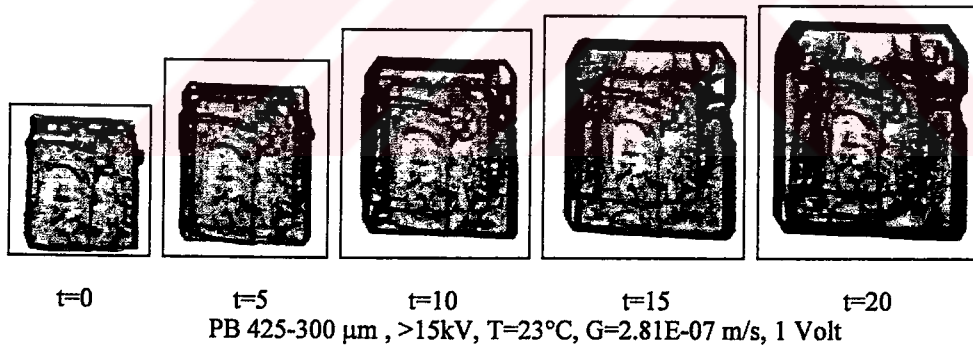
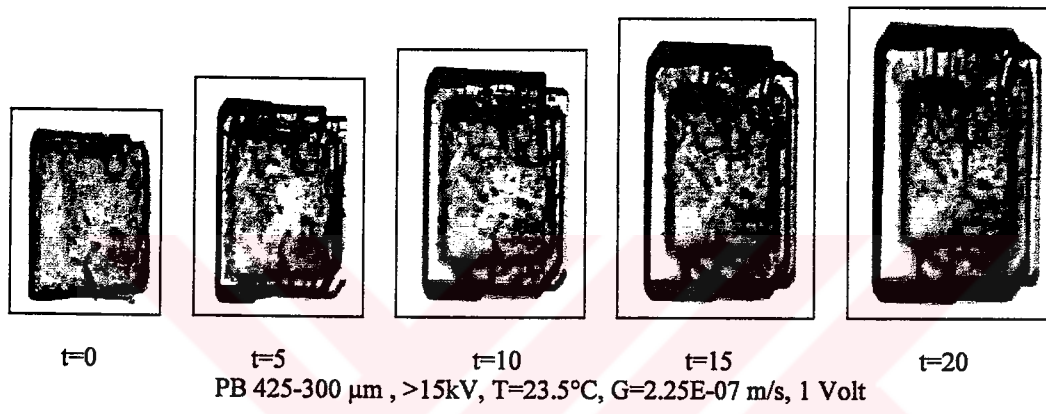
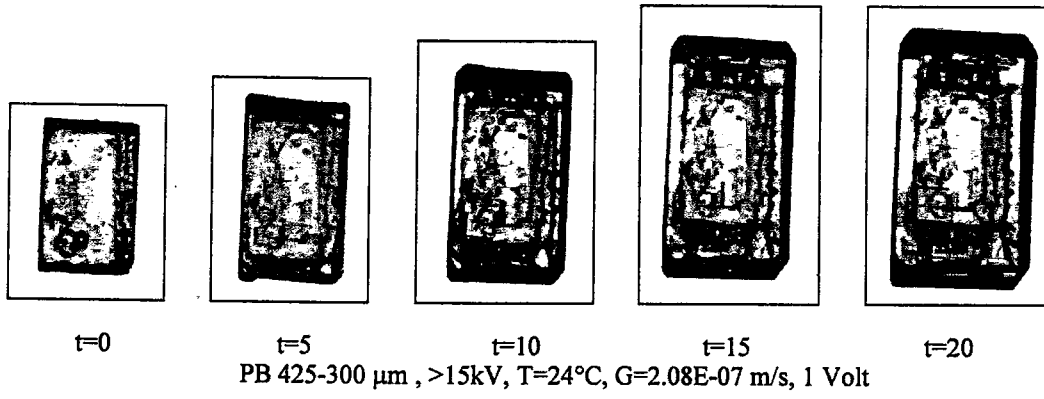
t=10

t=15

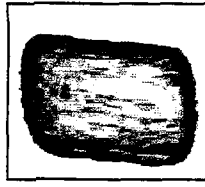
t=20

PB 425-300 μm , >15kV, T=24.5°C, G=1.62E-07 m/s, 1 Volt

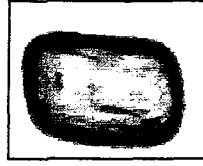
Şekil D.2.2'nin devamı



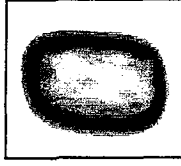
Şekil D.2.2'nin devamı



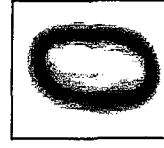
t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

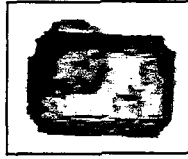
PB 180-150 μm , >15kV, T=28°C, G=-1.06E-07 m/s, 1 Volt



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PB 180-150 μm , >15kV, T=27.5°C, G=-0.12E-07 m/s, 1 Volt



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

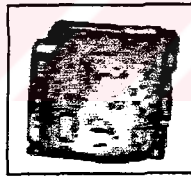
PB 180-150 μm , >15kV, T=27°C, G=0E-07 m/s, 1 Volt



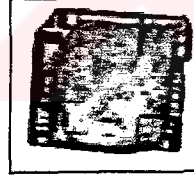
t=0



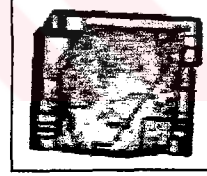
t=5



t=10



t=15



t=20

PB 180-150 μm , >15kV, T=26°C, G=0.5E-07 m/s, 1 Volt



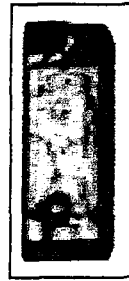
t=0



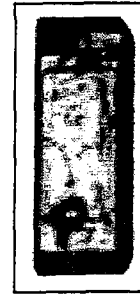
t=5



t=10



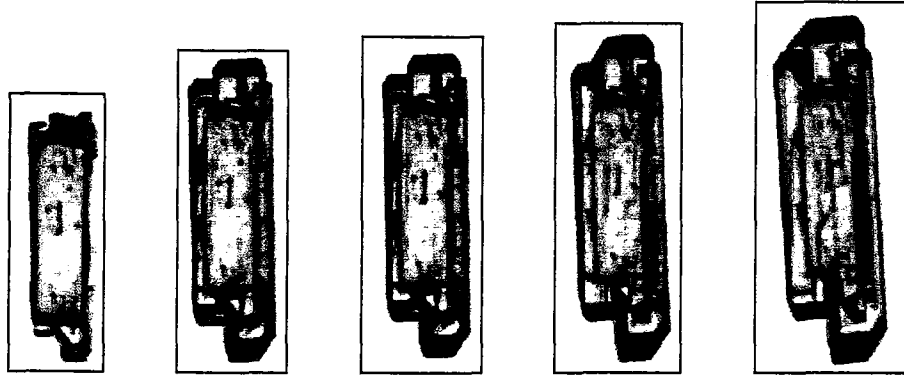
t=15



t=20

PB 180-150 μm , >15kV, T=25.5°C, G=0.83E-07 m/s, 1 Volt

Şekil D.2.3 15 kV'a kadar ayrılmamış -180+150 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

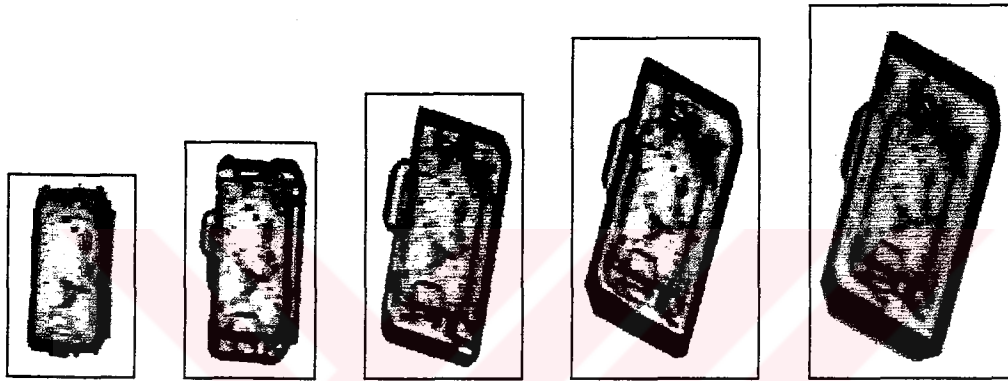
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , >15kV, T=25°C, G=1.25E-07 m/s, 1 Volt



t=0

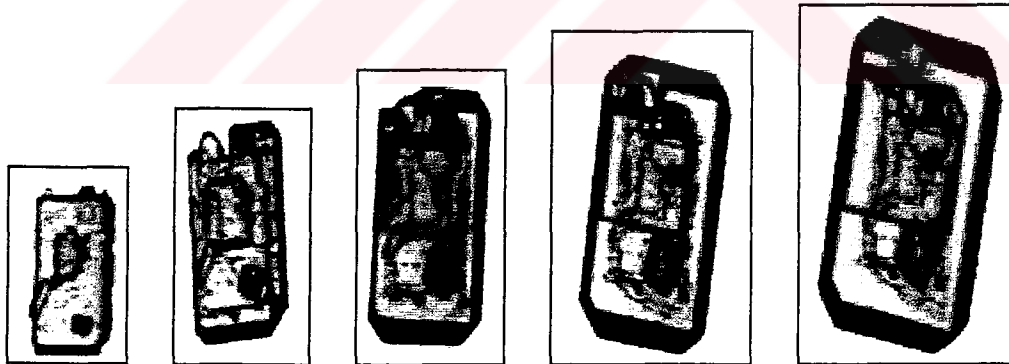
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , >15kV, T=24.5°C, G=1.44E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

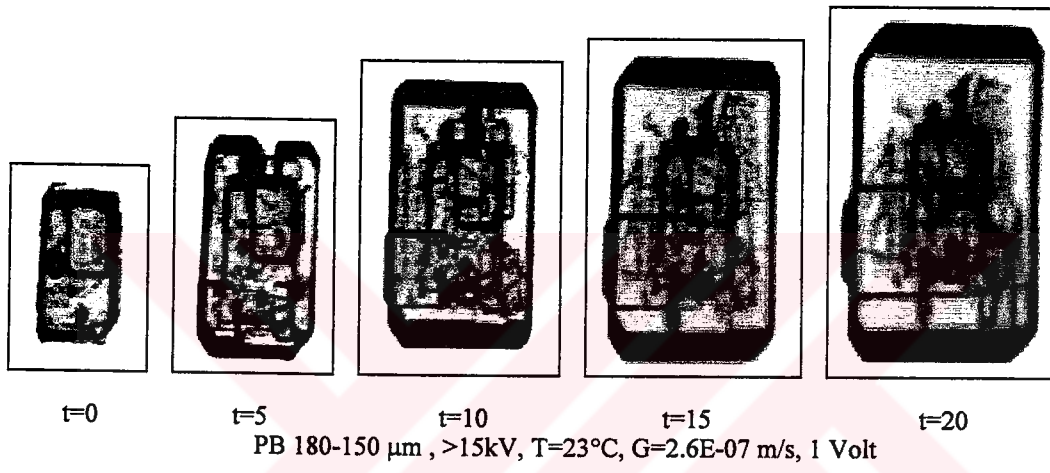
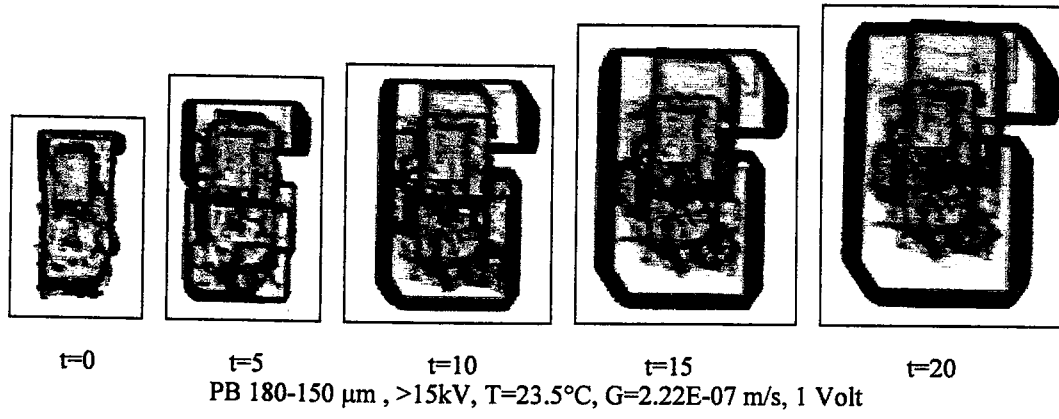
t=10

t=15

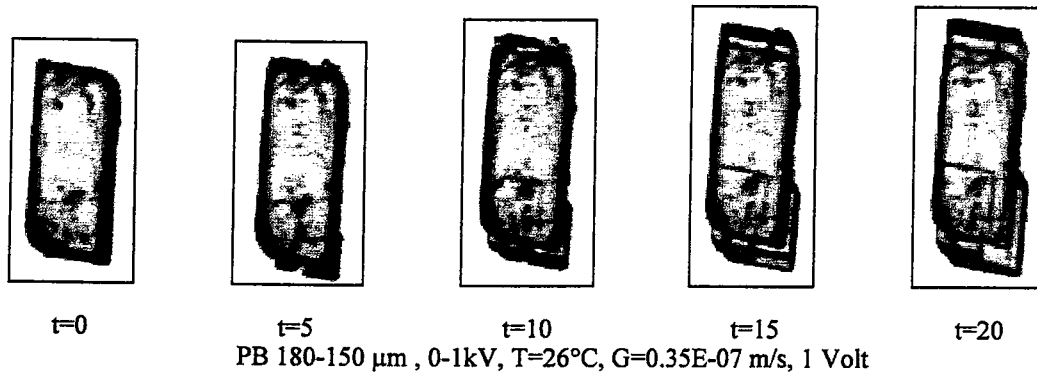
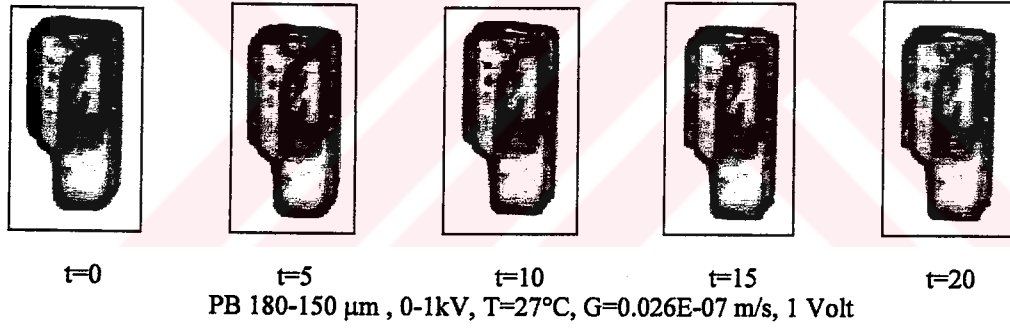
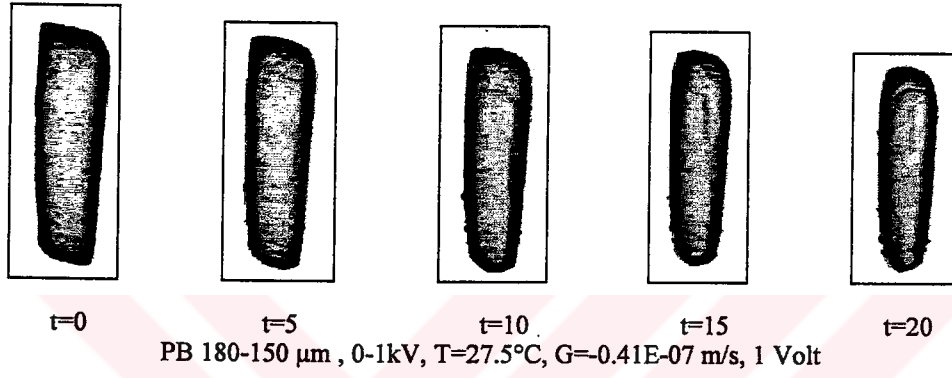
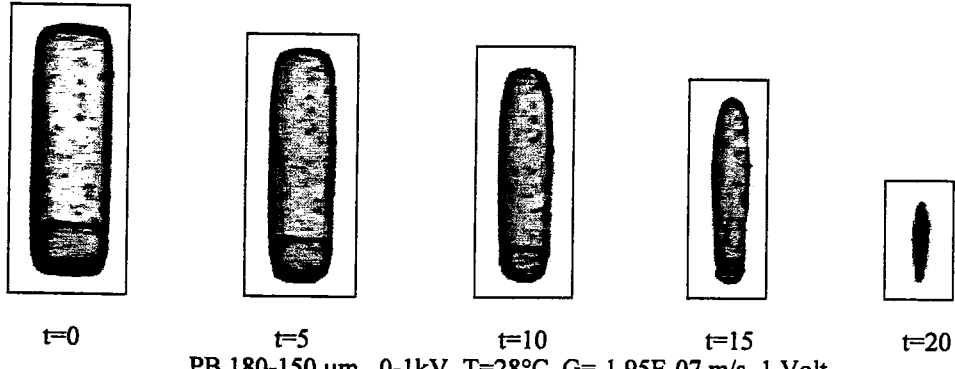
t=20

PB 180-150 μm , >15kV, T=24°C, G=1.8E-07 m/s, 1 Volt

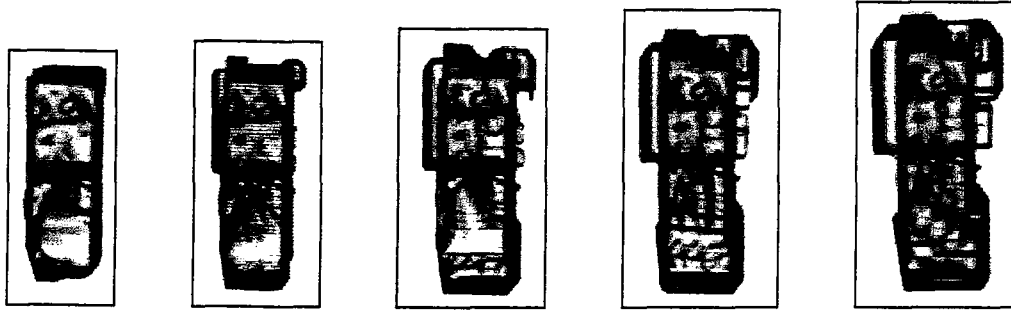
Şekil D.2.3'nün devamı



Şekil D.2.3'nün devamı



Şekil D.2.4 0-1 kV'da ayrılmış -180+150 μm boyutlu potasyum bikromat aşırı kristallerinin 1Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

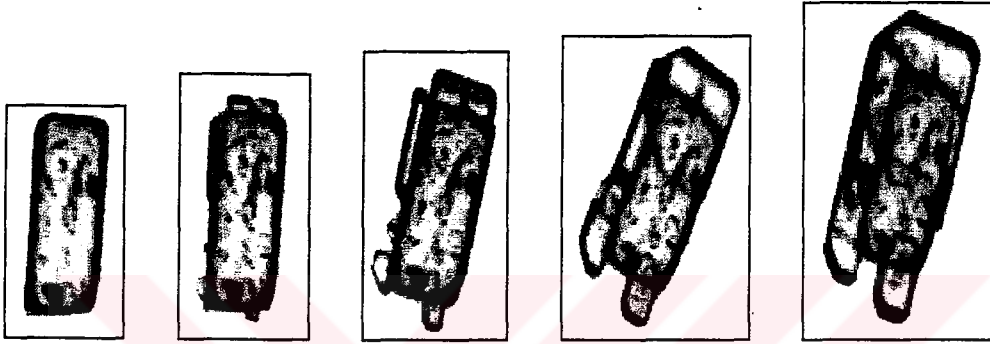
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , 0-1kV, T=25.5°C, G=0.81E-07 m/s, 1 Volt



t=0

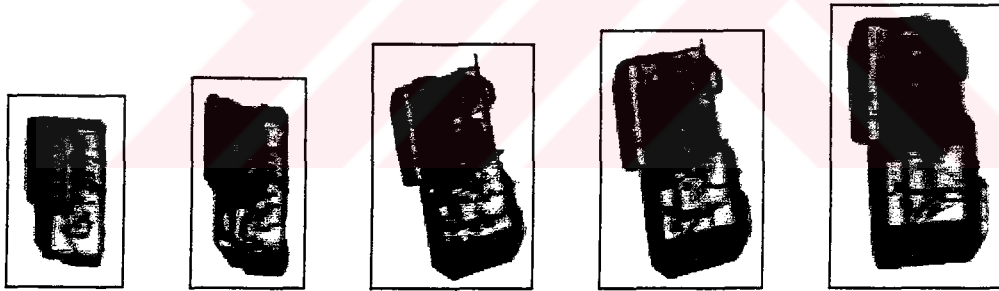
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , 0-1kV, T=25°C, G=0.97E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

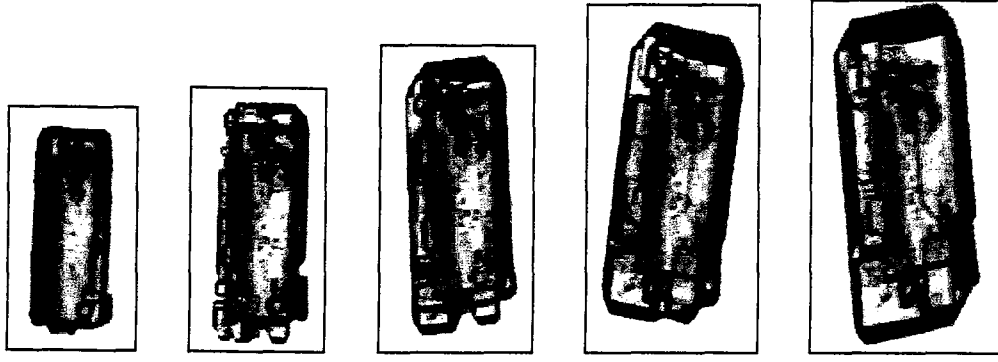
t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , 0-1kV, T=24.5°C, G=1.1E-07 m/s, 1 Volt

Şekil D.2.4'nün devamı



t=0

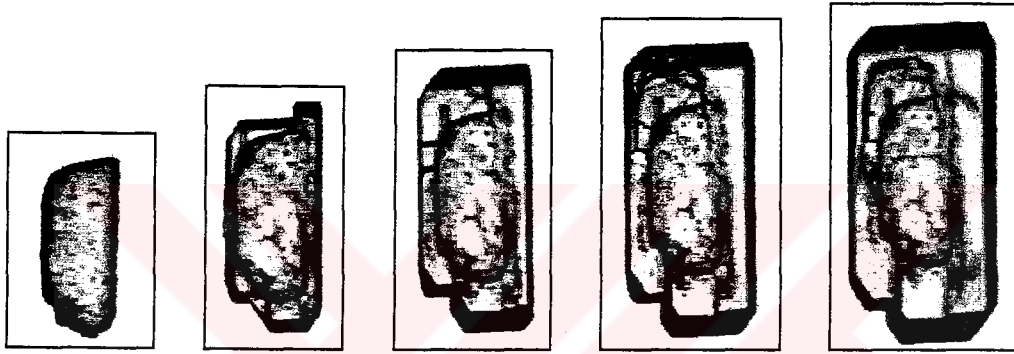
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , 0-1kV, T=24°C, G=1.56E-07 m/s, 1 Volt



t=0

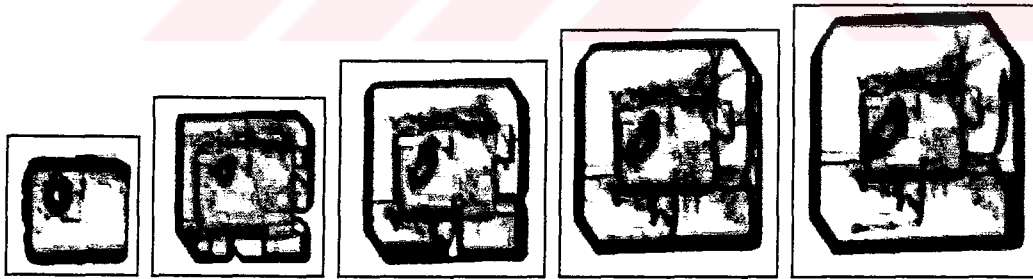
t=5

t=10

t=15

t=20

PB 180-150 μm , 0-1kV, T=23.5°C, G=2.09E-07 m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

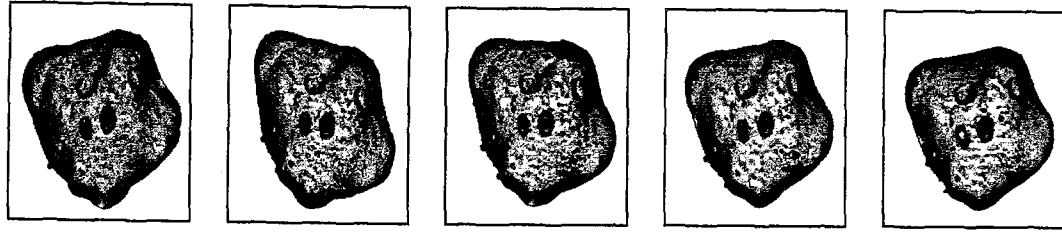
t=15

t=20

PB 180-150 μm , 0-1kV, T=23°C, G=2.66E-07 m/s, 1 Volt

Şekil D.2.4'nün devamı

**EK E-1 FARKLI YÜZEY YÜKLERİNE SAHİP OLAN FARKLI BOYUTLU
POTASYUM NİTRAT (PN) AŞI KRİSTALLERİNİN TEK KRİSTAL
ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN ÇÖZÜNME VE BÜYÜME RESİMLERİ**



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.3°C, G=-0.5E-07m/s



t=0



t=5



t=10

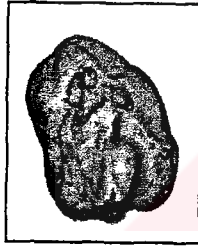


t=15



t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.2°C, G=-0.28E-07m/s



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.1°C, G=-0.069E-07m/s



t=0



t=5



t=10



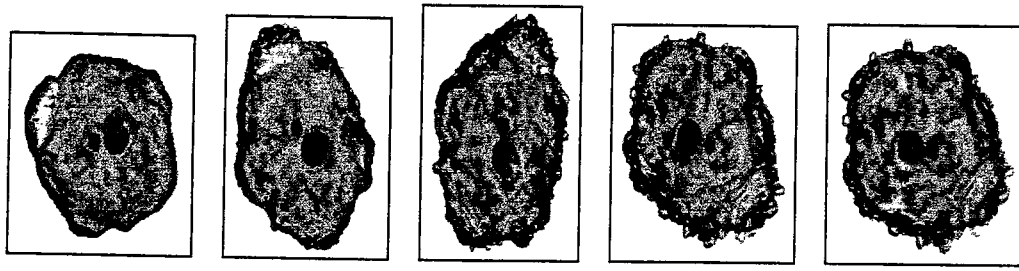
t=15



t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.0°C, G=0.5E-07m/s

Şekil E.1.1 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

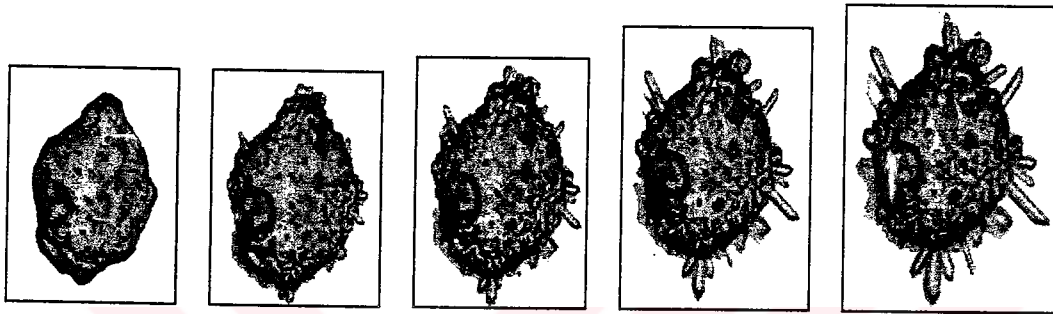
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.9°C, G=0.6E-07m/s



t=0

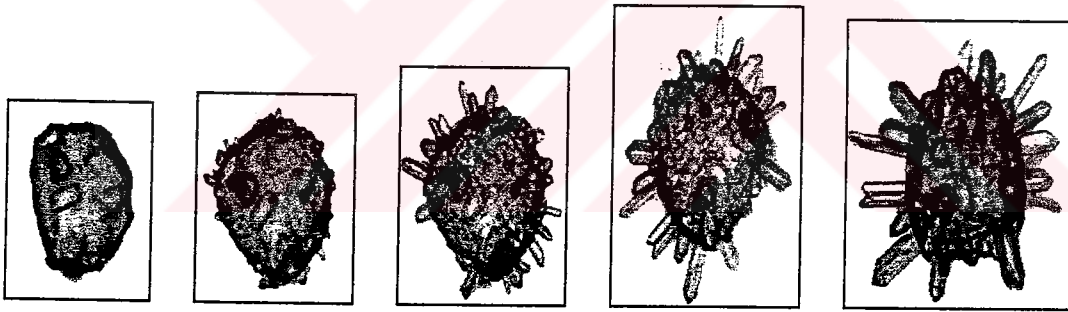
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.8°C, G=1.6E-07m/s



t=0

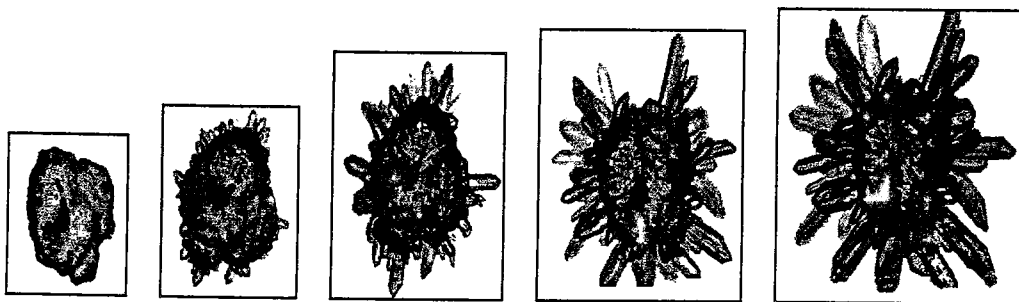
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.7°C, G=2.6E-07m/s



t=0

t=5

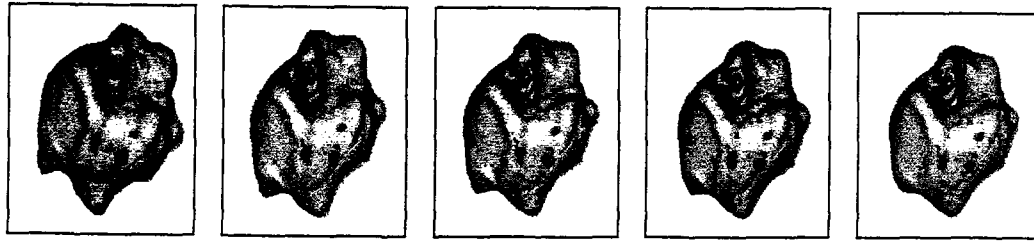
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.6°C, G=5.23E-07m/s

Şekil E.1.1'in devamı



t=0

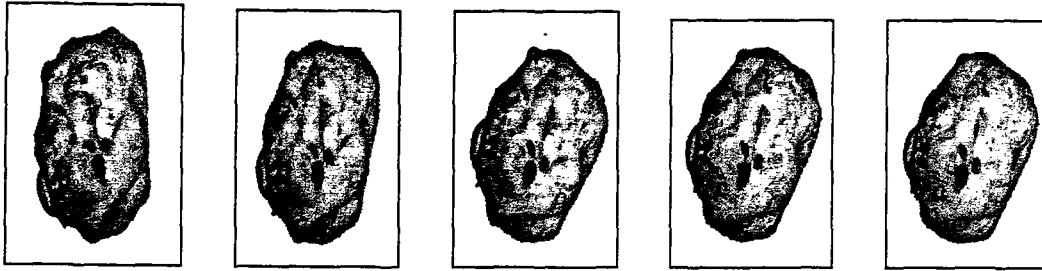
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=30.3°C, G=-0.64E-07m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=30.2°C, G=-0.24E-07m/s



t=0

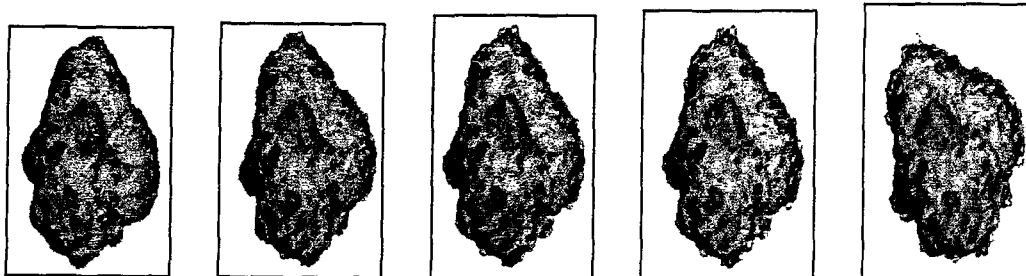
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=30.1°C, G=0.02E-07m/s



t=0

t=5

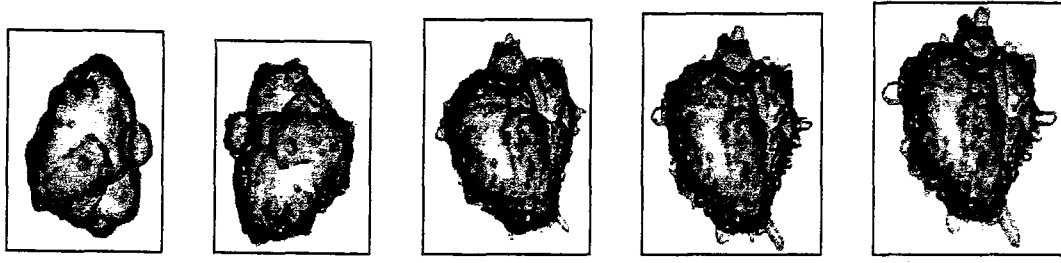
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=30.0°C, G=0.3-07m/s

Şekil E.1.2 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.9°C, G=1.07E-07m/s



t=0

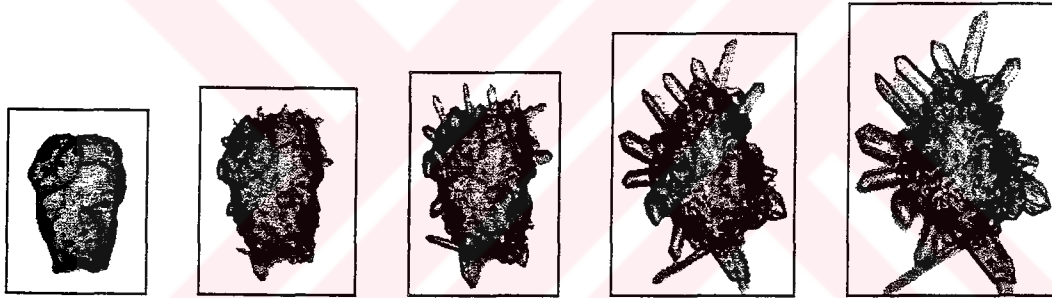
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.8°C, G=1.75E-07m/s



t=0

t=5

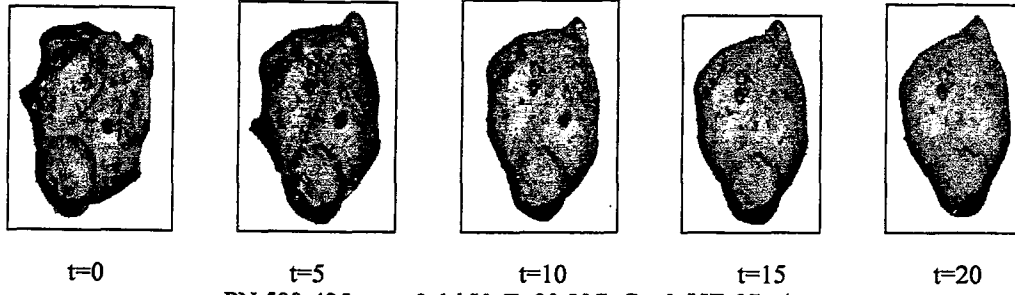
t=10

t=15

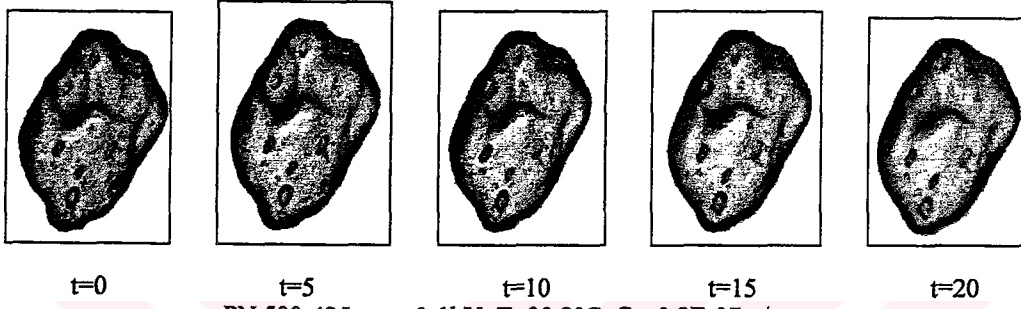
t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.7°C, G=3.13E-07m/s

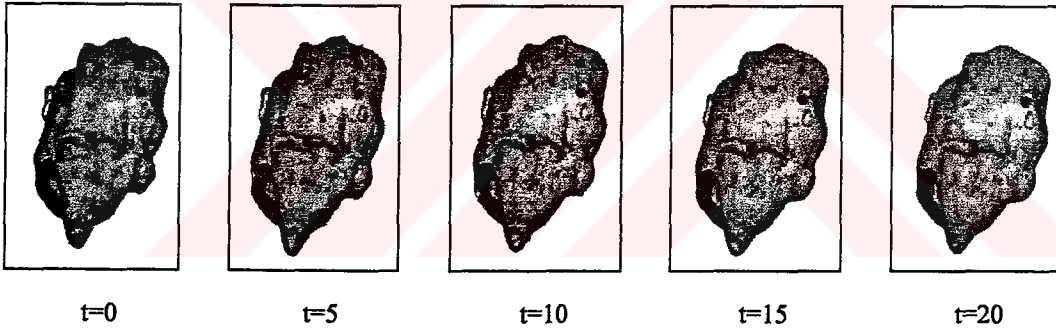
Şekil E.1.2'nin devamı



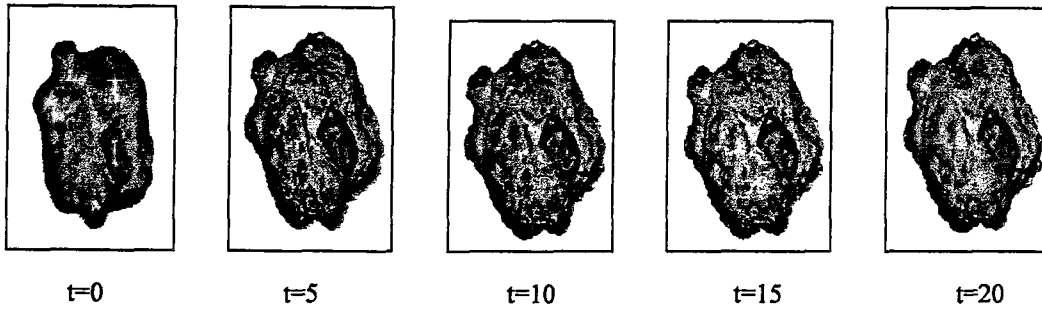
PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=30.3°C, G=-0.55E-07m/s



PN 500-425 μm , 0-1kV, T=30.2°C, G=-0.2E-07m/s

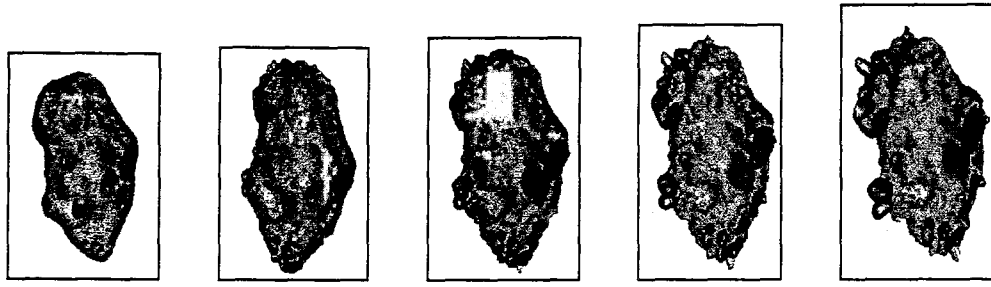


PN 500-425 μm , 0-1kV, T=30.1°C, G=0.066E-07m/s



PN 500-425 μm , 0-1kV, T=30.0°C, G=0.52E-07m/s

Şekil E.1.3 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

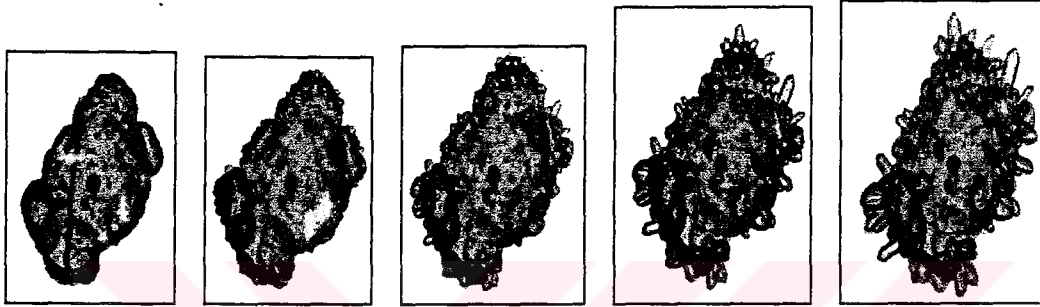
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=29.9°C, G=1.3E-07m/s



t=0

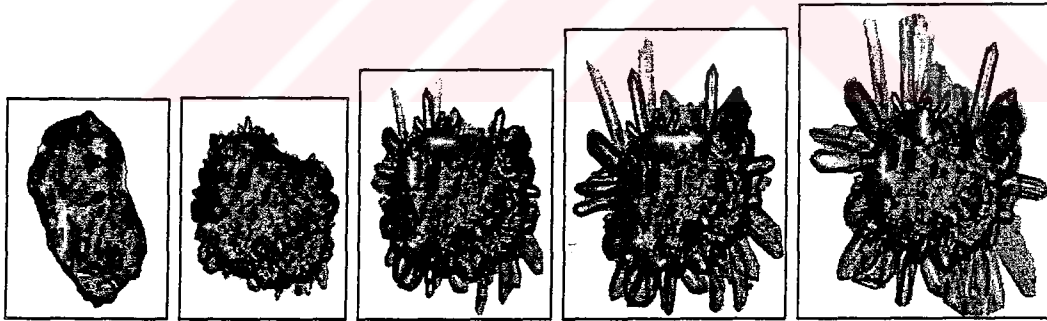
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=29.8°C, G=1.9E-07m/s



t=0

t=5

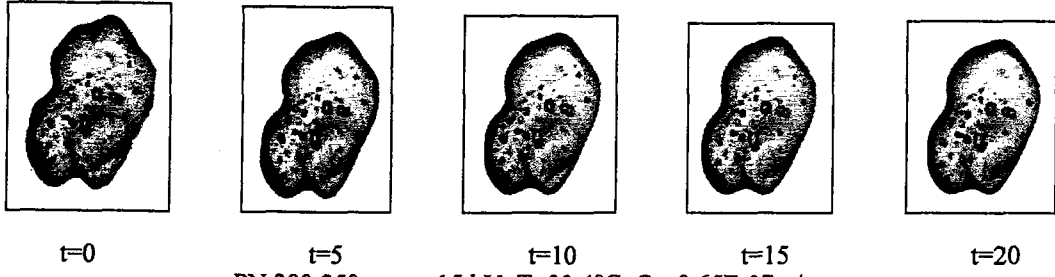
t=10

t=15

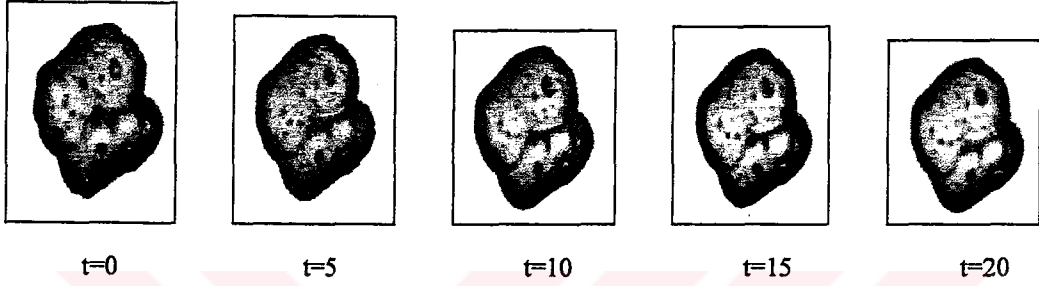
t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=29.7°C, G=4.0E-07m/s

Şekil E.1.3'nün devamı



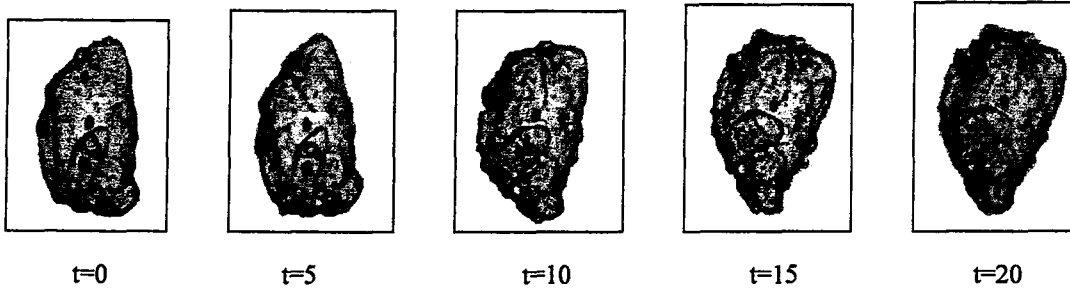
PN 300-250 μm , >15 kV, T=30.4°C, G=-0.65E-07m/s



PN 300-250 μm , >15 kV, T=30.3°C, G=-0.4E-07m/s

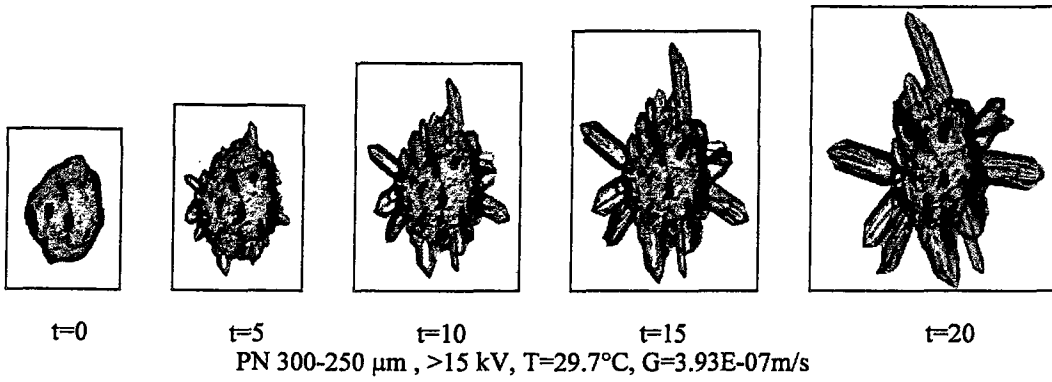
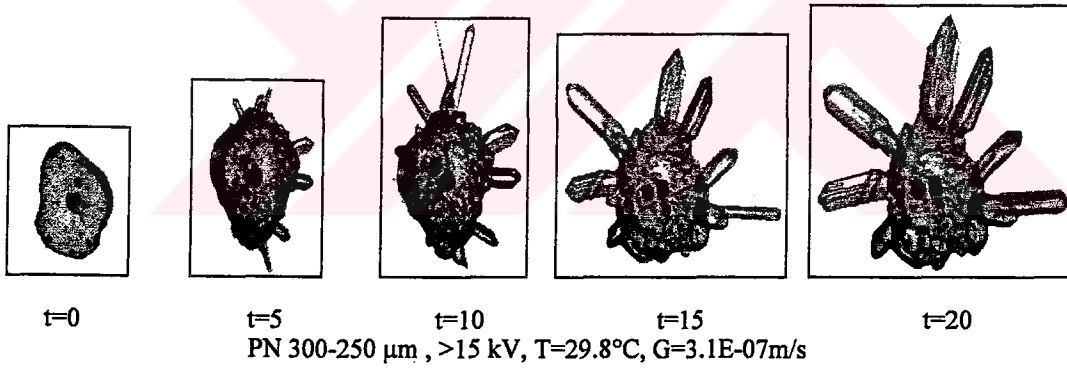
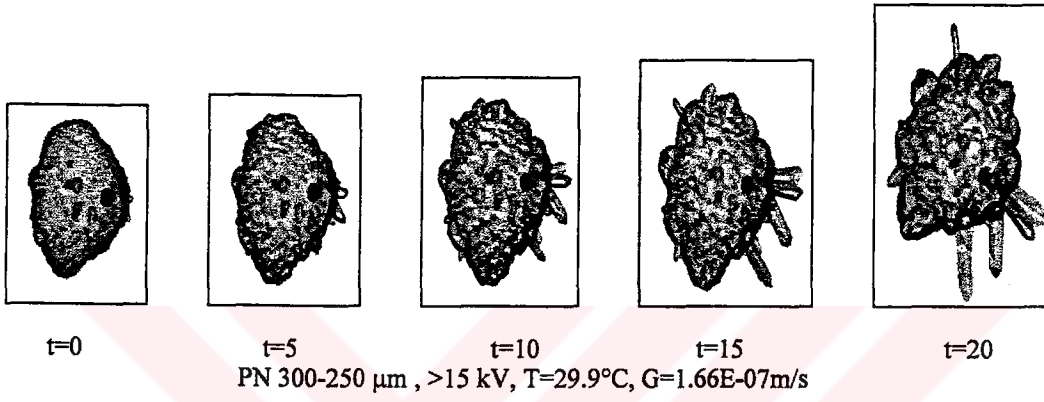
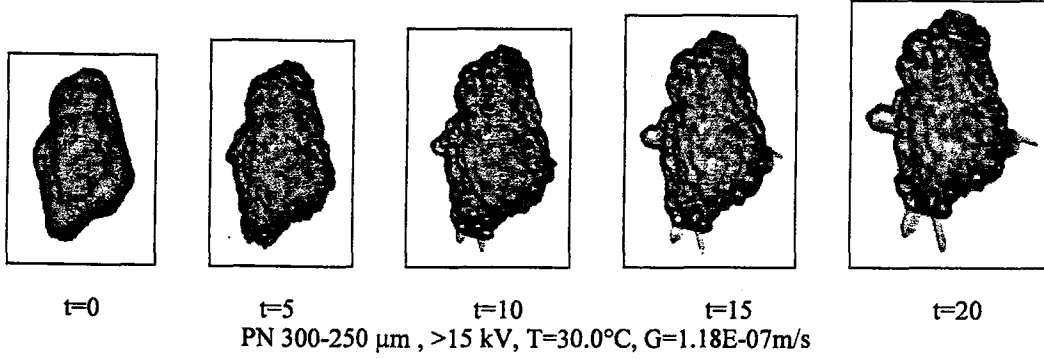


PN 300-250 μm , >15 kV, T=30.2°C, G=-0.14E-07m/s

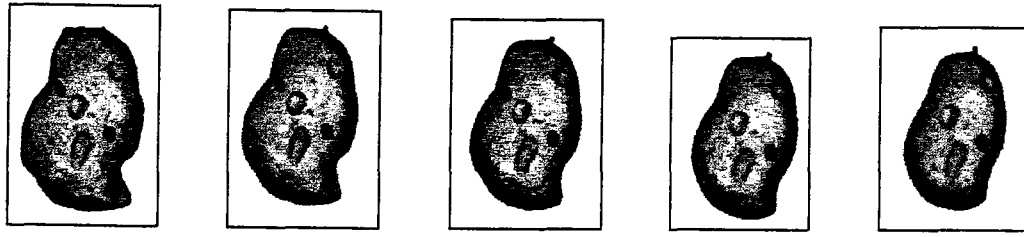


PN 300-250 μm , >15 kV, T=30.1°C, G=0.29E-07m/s

Şekil E.1.4 15 kV'a kadar ayrılmamış -300+250 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



Şekil E.1.4'nün devamı



t=0

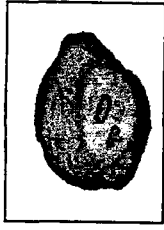
t=5

t=10

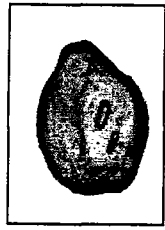
t=15

t=20

PN 300-250 μm , 3-5 kV, T=30.4°C, G=-0.59E-07m/s



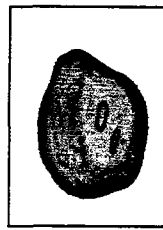
t=0



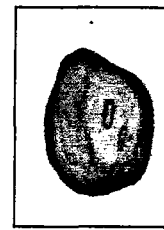
t=5



t=10



t=15



t=20

PN 300-250 μm , 3-5 kV, T=30.3°C, G=-0.18E-07m/s



t=0



t=5



t=10



t=15

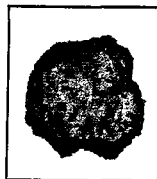


t=20

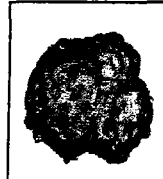
PN 300-250 μm , 3-5 kV, T=30.2°C, G=0.22E-07m/s



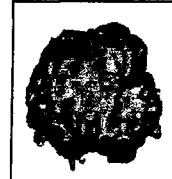
t=0



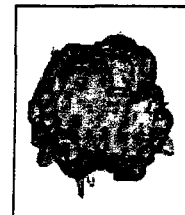
t=5



t=10



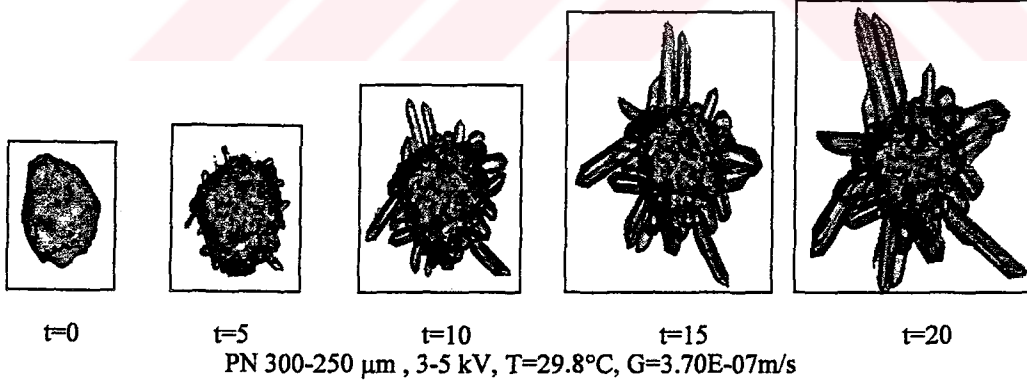
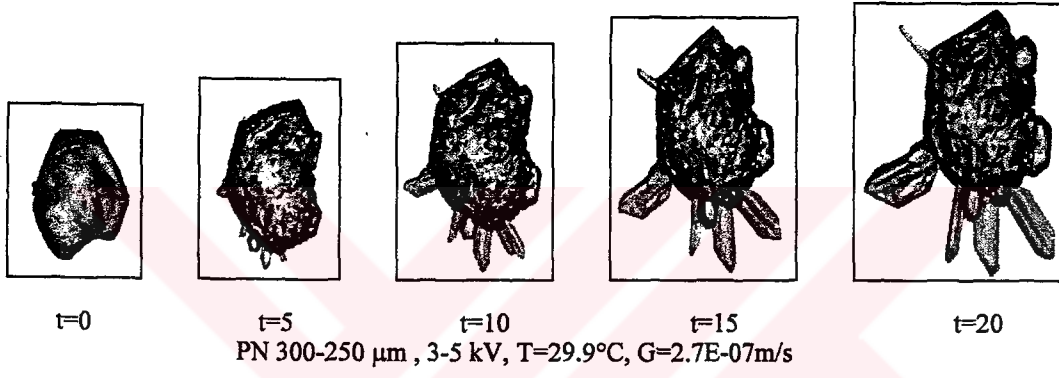
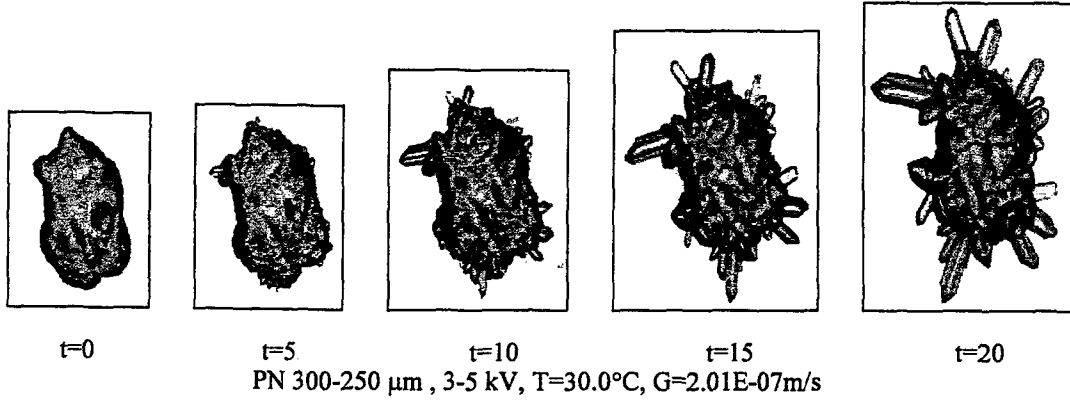
t=15



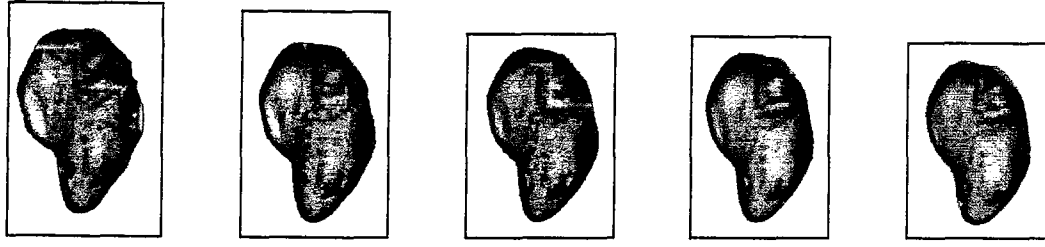
t=20

PN 300-250 μm , 3-5 kV, T=30.1°C, G=1.02E-07m/s

Şekil E.1.5 3-5 kV'da ayrılmış -300+250 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



Şekil E.1.5'nin devamı



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 300-250 μm , 0-1 kV, T=30.4°C, G=-0.54E-07m/s



t=0

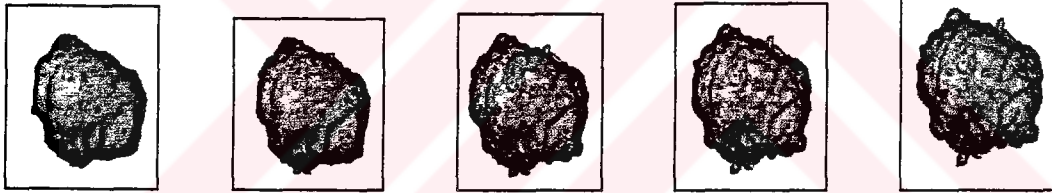
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 300-250 μm , 0-1kV, T=30.3°C, G=-0.17E-07m/s



t=0

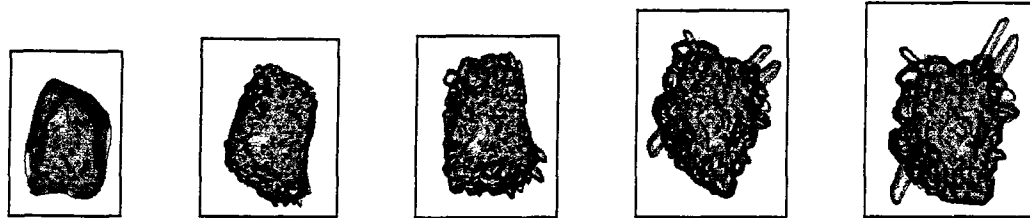
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 300-250 μm , 0-1kV, T=30.2°C, G=0.46E-07m/s



t=0

t=5

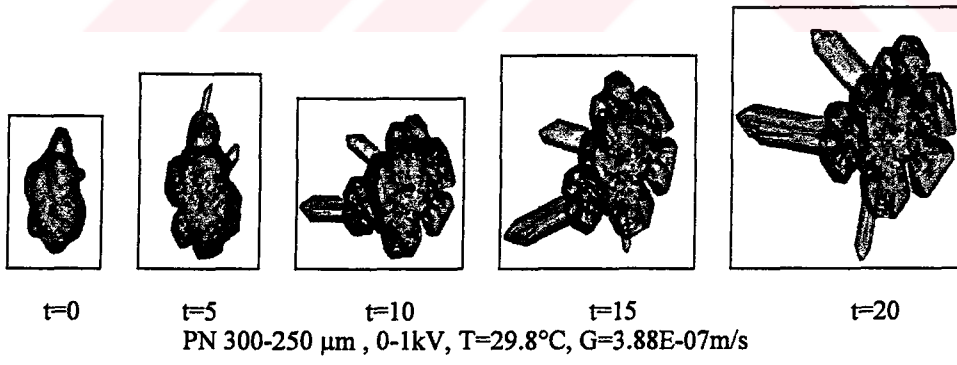
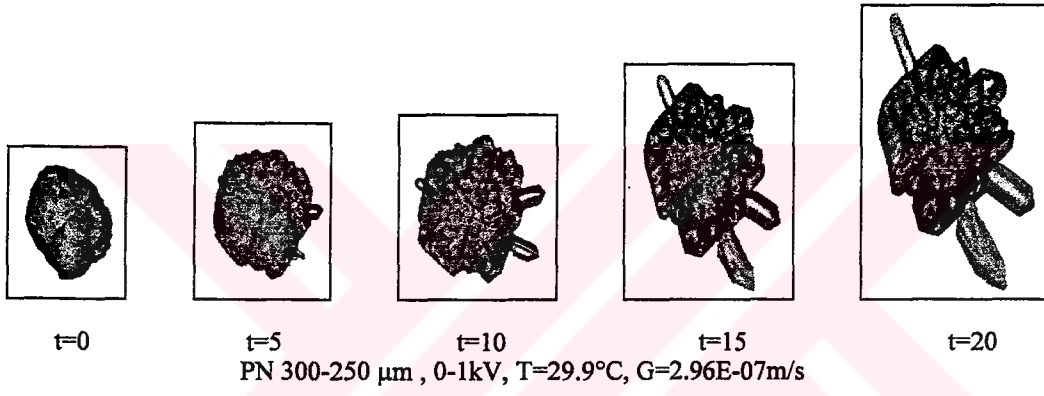
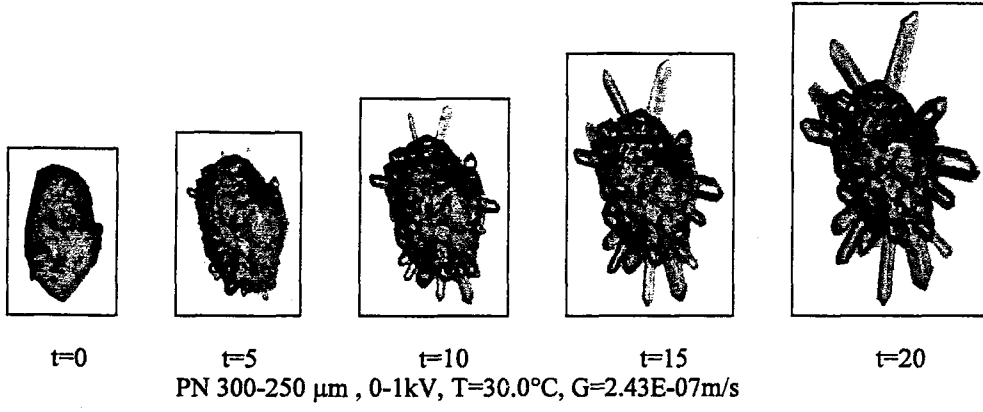
t=10

t=15

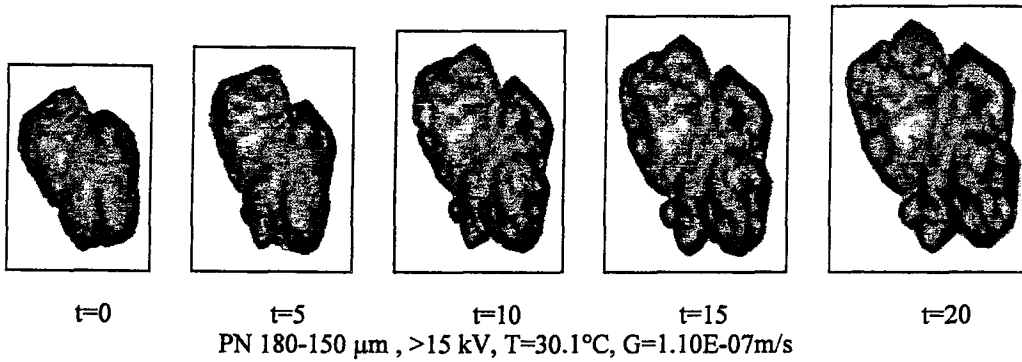
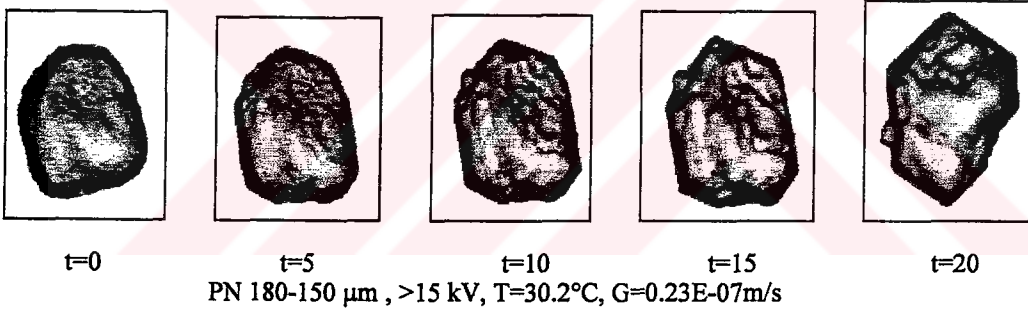
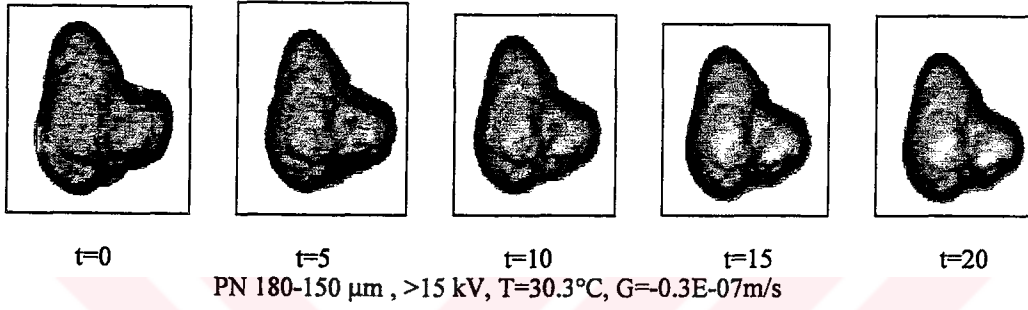
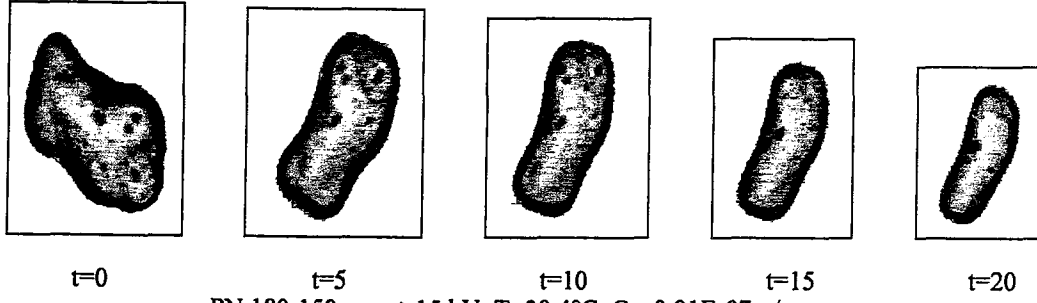
t=20

PN 300-250 μm , 0-1kV, T=30.1°C, G=1.23E-07m/s

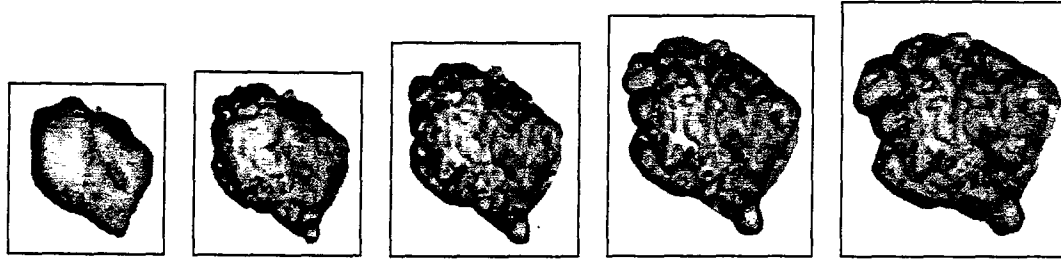
Şekil E.1.6 0-1 kV'da ayrılmış -300+250 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



Şekil E.1.6'nın devamı



Şekil E.1.7 15 kV'a kadar ayrılmamış -180+150 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

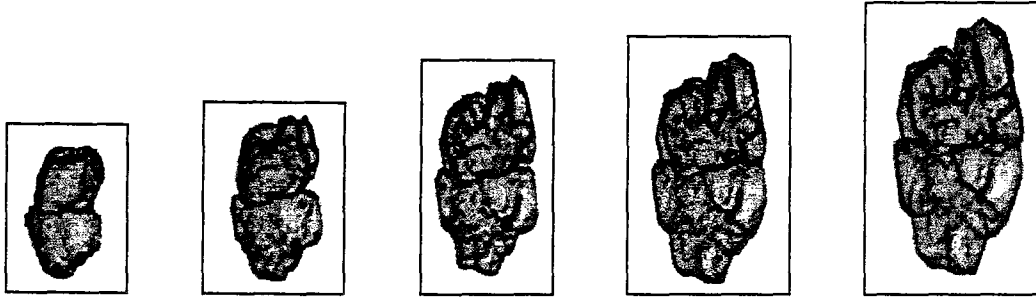
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 180-150 μm , >15 kV, T=30.0°C, G=1.52E-07m/s



t=0

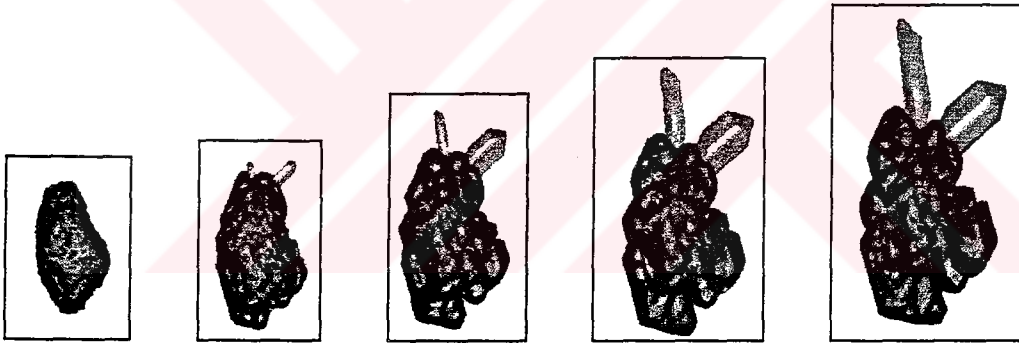
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 180-150 μm , >15 kV, T=29.9°C, G=1.99E-07m/s



t=0

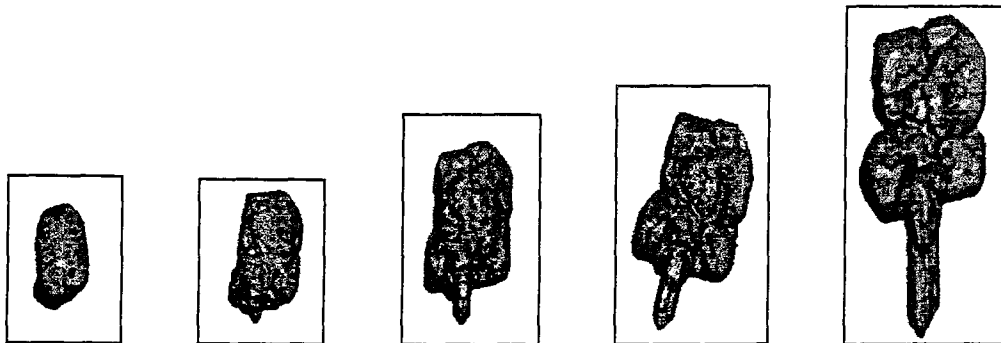
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 180-150 μm , >15 kV, T=29.8°C, G=2.56E-07m/s



t=0

t=5

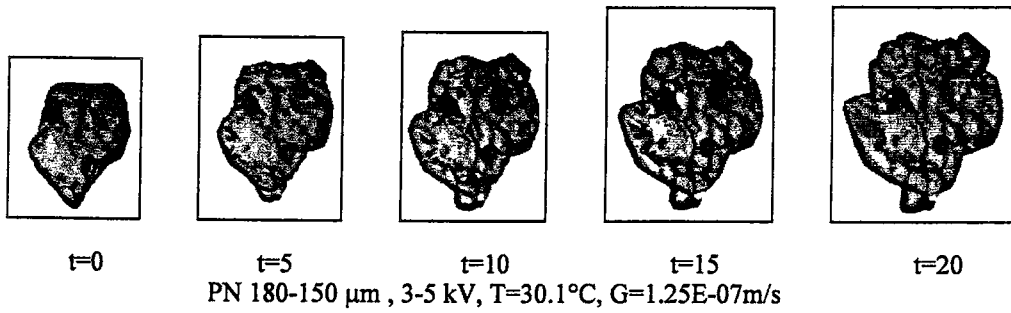
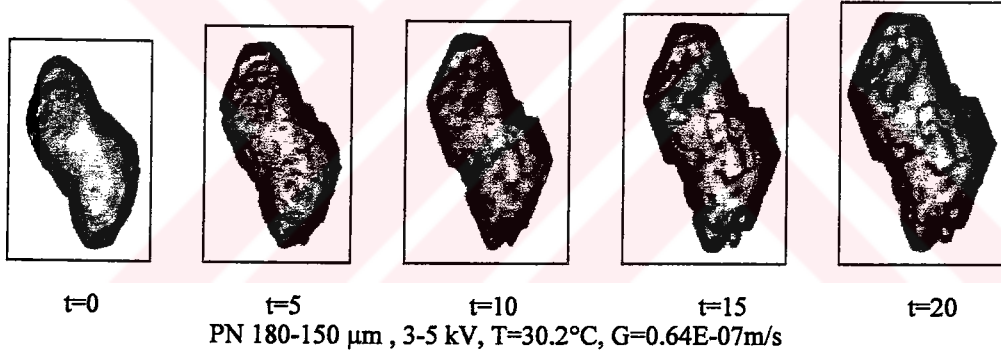
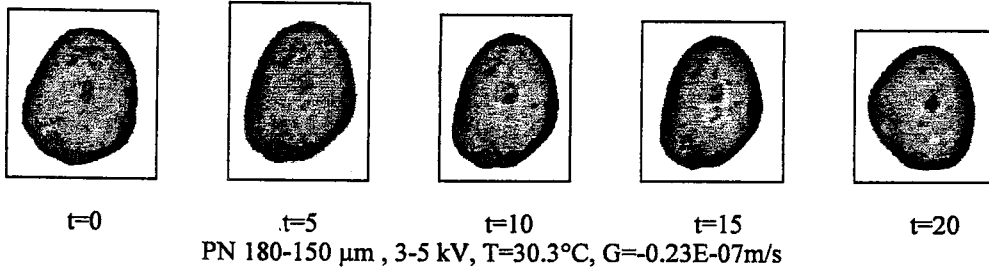
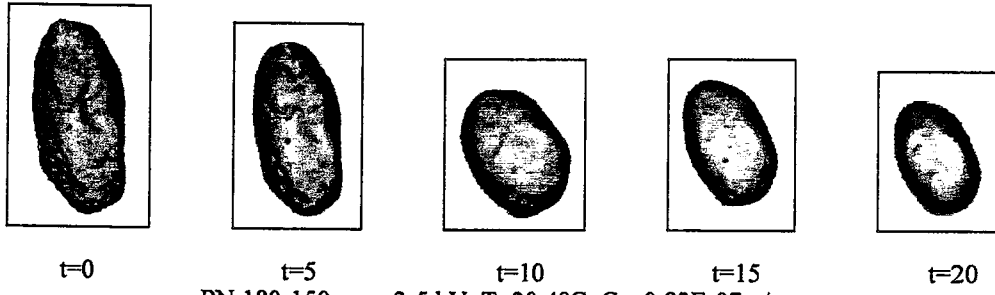
t=10

t=15

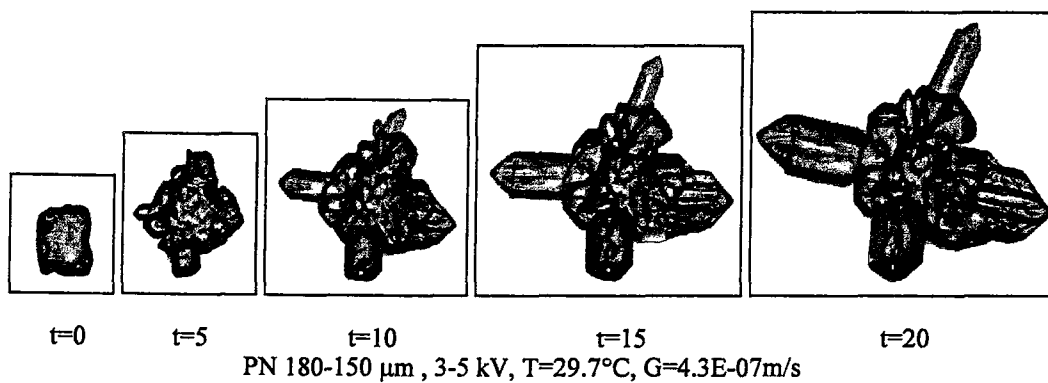
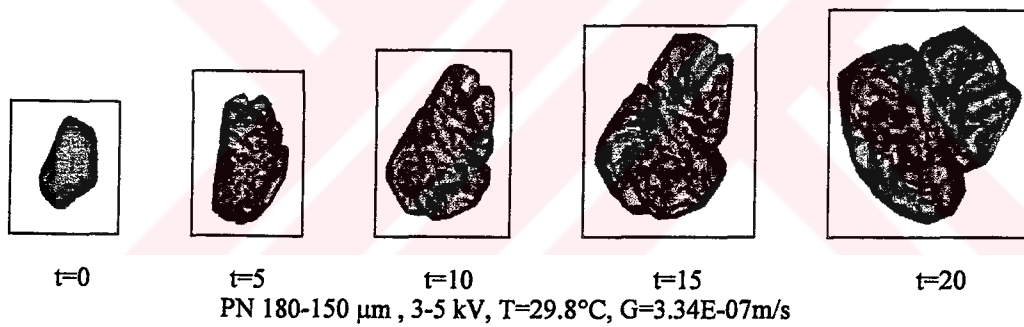
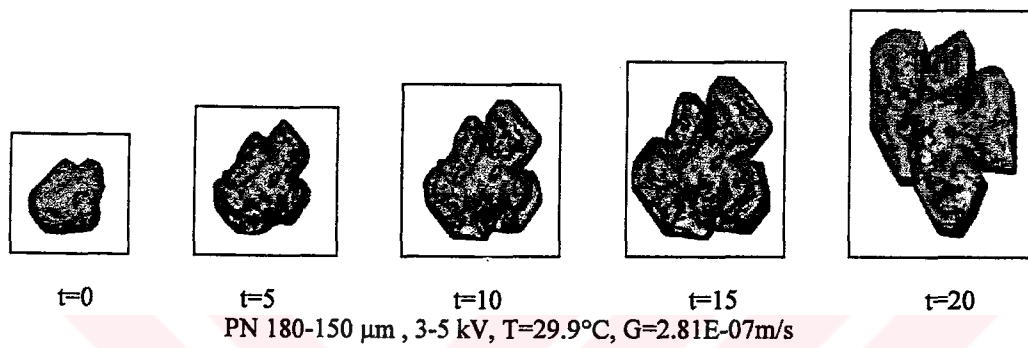
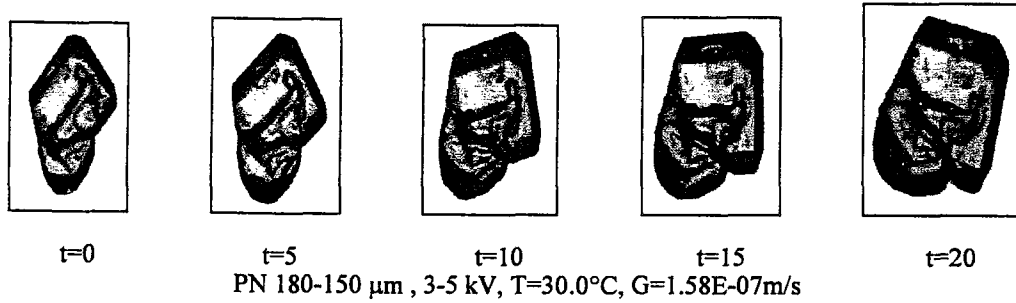
t=20

PN 180-150 μm , >15 kV, T=29.7°C, G=3.22E-07m/s

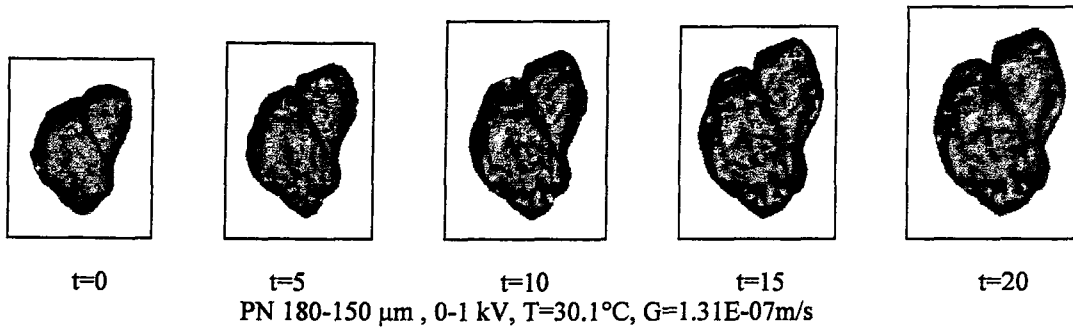
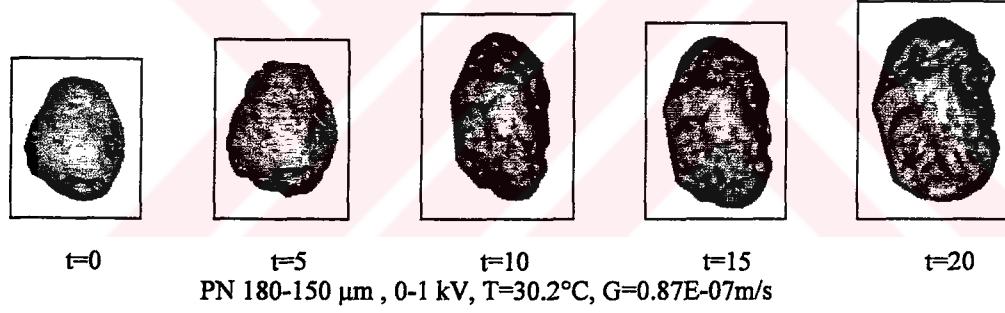
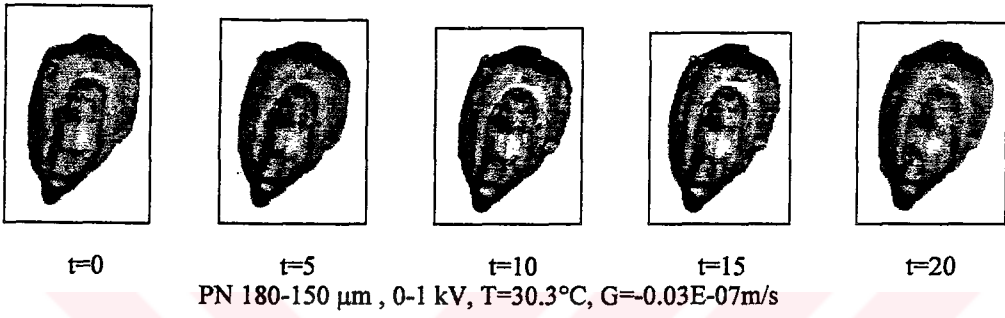
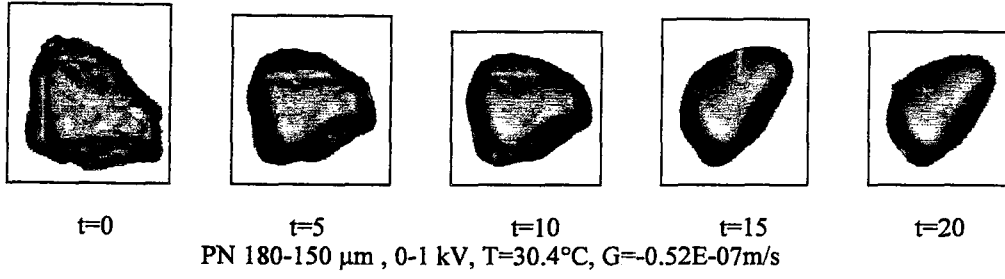
Şekil E.1.7'nin devamı



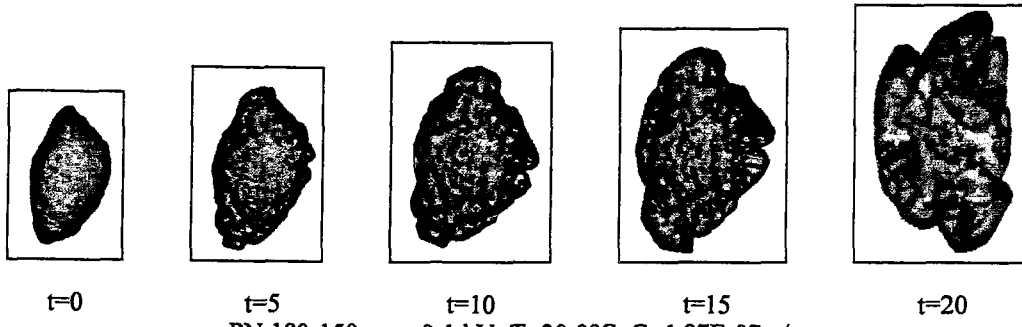
Şekil E.1.8 3-5 kV'da ayrılmış -180+150 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



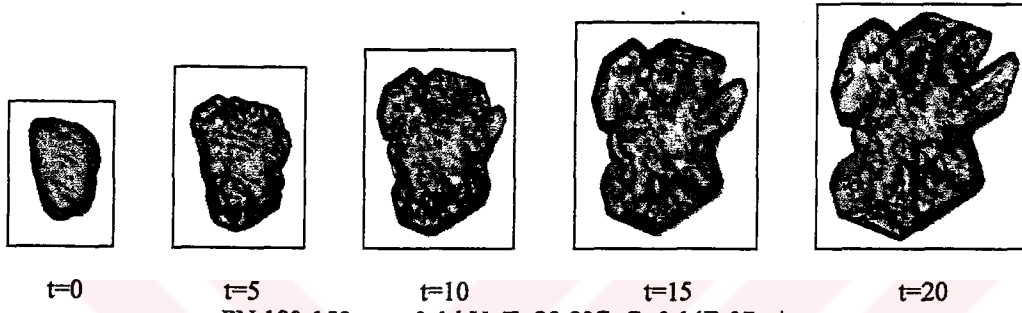
Şekil E.1.8'nin devamı



Şekil E.1.9 0-1 kV'da ayrılmış -180+150 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



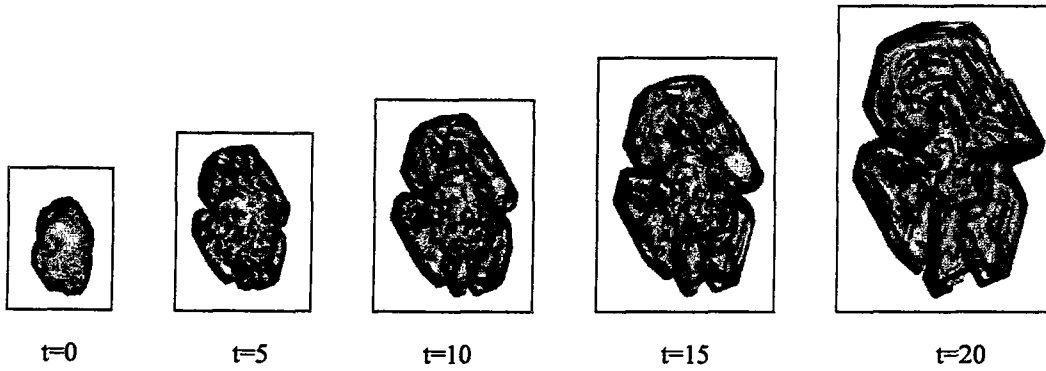
PN 180-150 μm , 0-1 kV, T=30.0°C, G=1.97E-07m/s



PN 180-150 μm , 0-1 kV, T=29.9°C, G=3.14E-07m/s



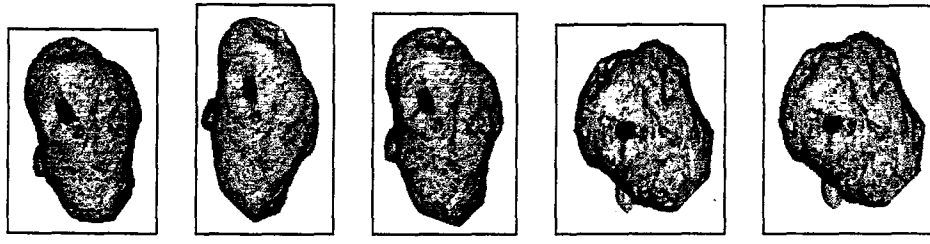
PN 180-150 μm , 0-1 kV, T=29.8°C, G=3.92E-07m/s



PN 180-150 μm , 0-1 kV, T=29.7°C, G=4.72E-07m/s

Şekil E.1.9'nun devamı

**EK E-2 FARKLI YÜZEY YÜKLERİNE SAHİP OLAN FARKLI BOYUTLU
POTASYUM NİTRAT (PN) AŞI KRİSTALLERİNİN ÇÖZÜNDÜRME
İŞLEMİNDEN SONRA TEK KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE
ÇEKİLEN BÜYÜME RESİMLERİ**



t=0

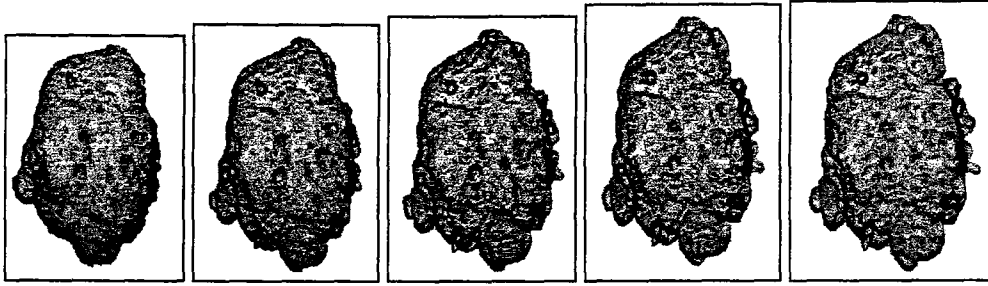
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.0°C, G=0.33E-07m/s



t=0

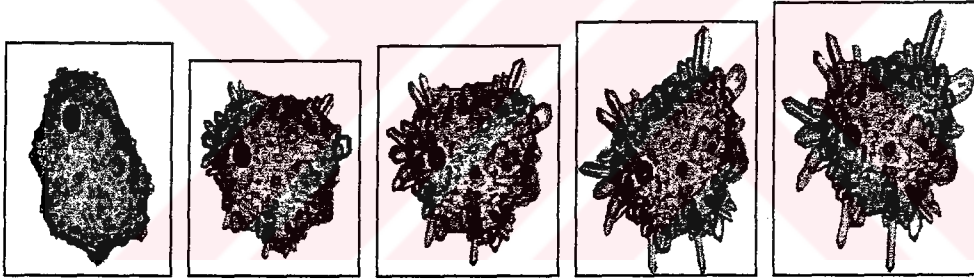
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.9°C, G=0.84E-07m/s



t=0

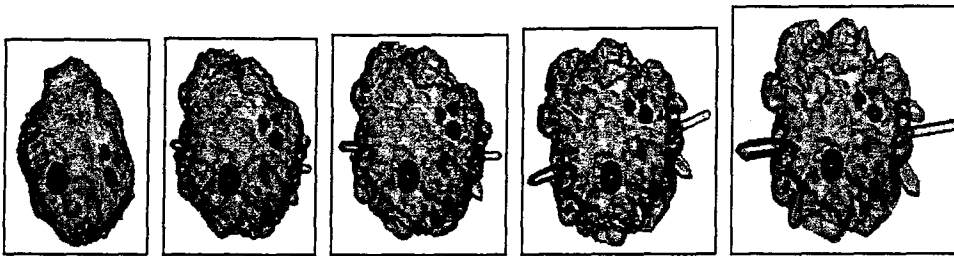
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.8°C, G=1.65E-07m/s



t=0

t=5

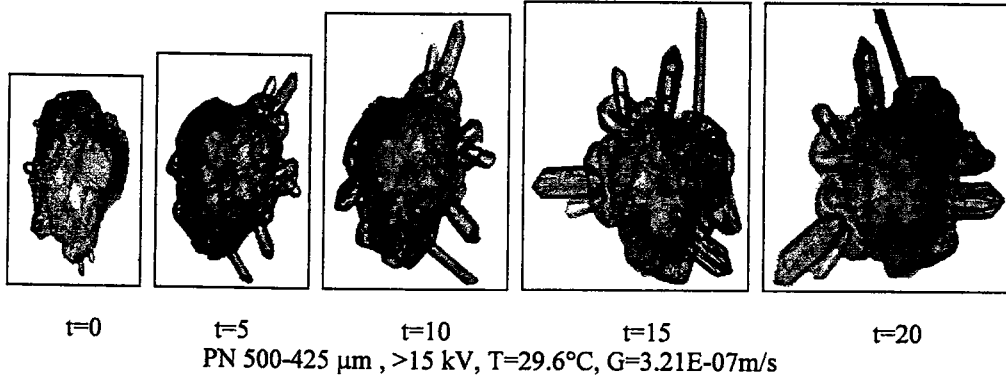
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.7°C, G=2.18 E-07m/s

Şekil E.2.1 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin (10 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



Şekil E.2.1'nin devamı



t=0

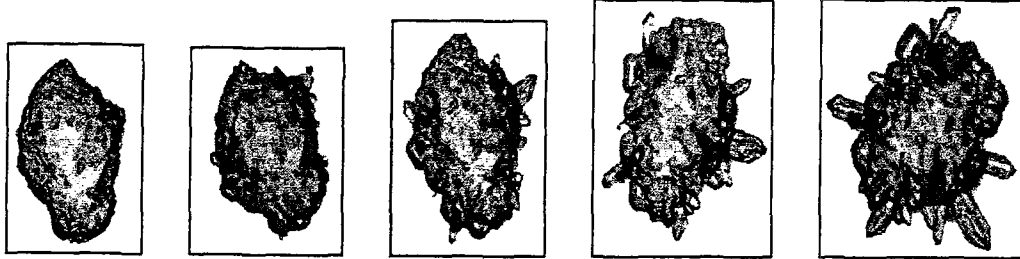
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=30°C, G=0.4E-07m/s



t=0

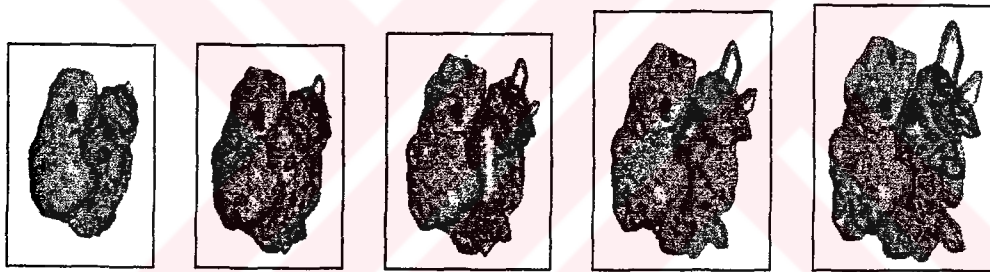
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.9°C, G=0.99E-07m/s



t=0

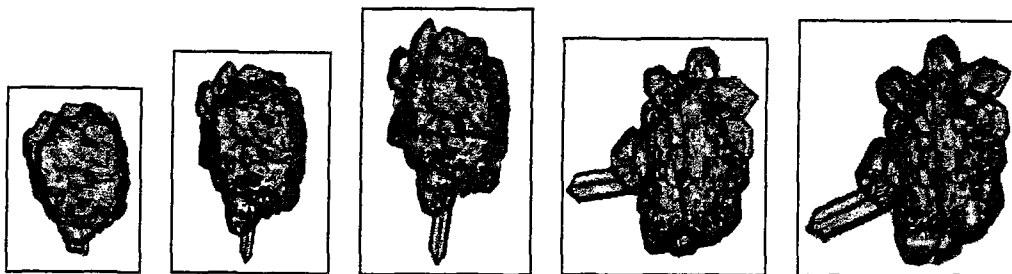
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.8°C, G=2.05E-07m/s



t=0

t=5

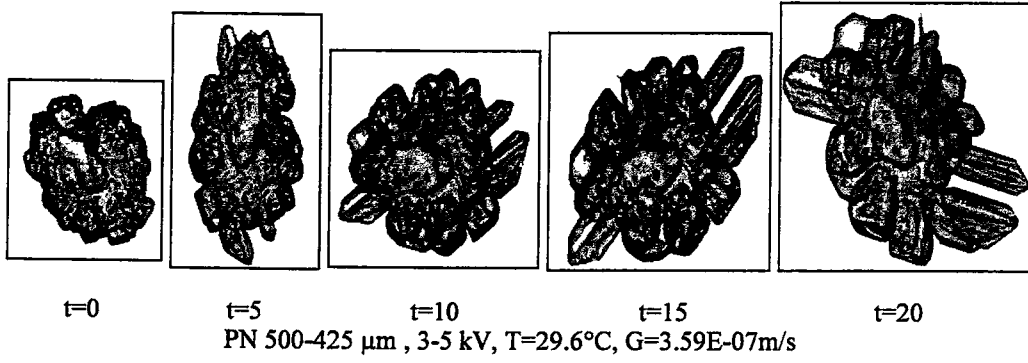
t=10

t=15

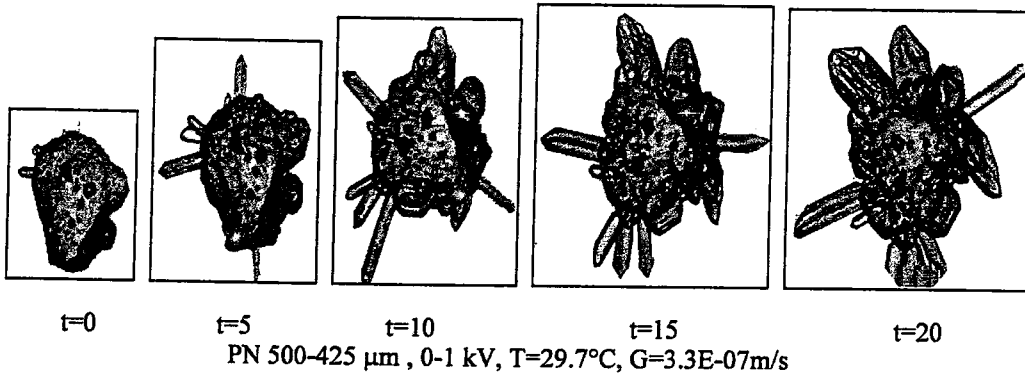
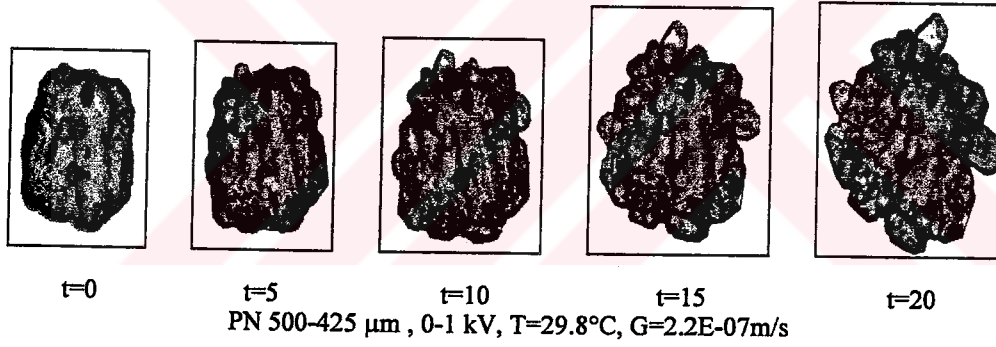
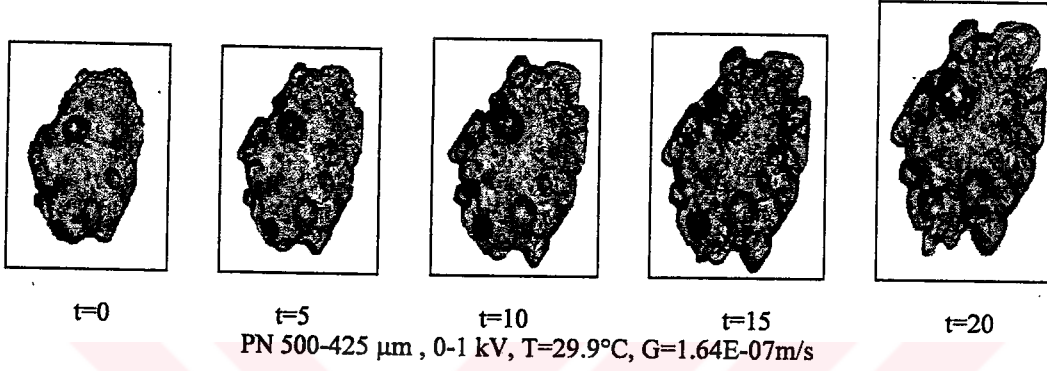
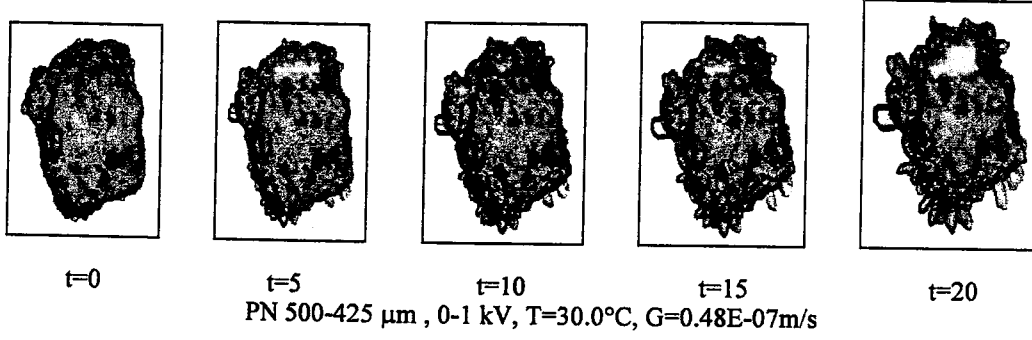
t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.7°C, G=2.56E-07m/s

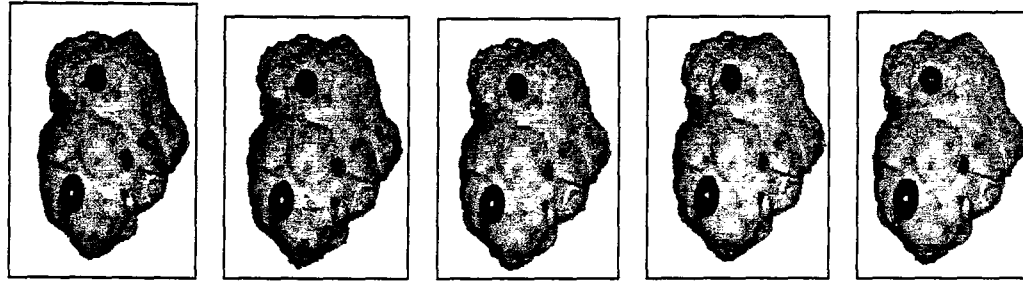
Şekil E.2.2 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin (10 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



Şekil E.2.2'nin devamı



Şekil E.2.3 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin (10 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



t=0

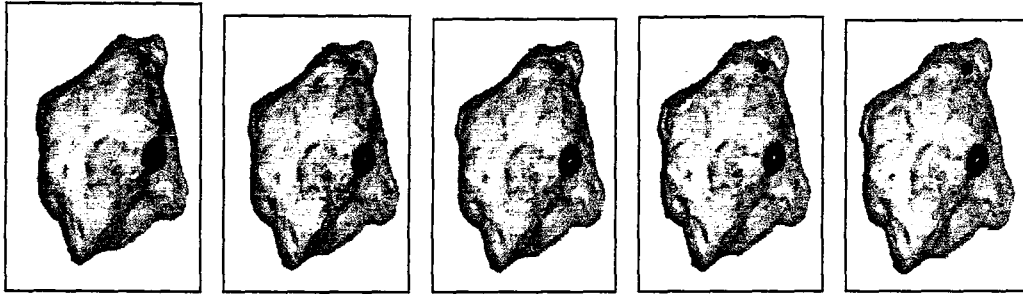
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.0°C, G=-0.1E-07m/s



t=0

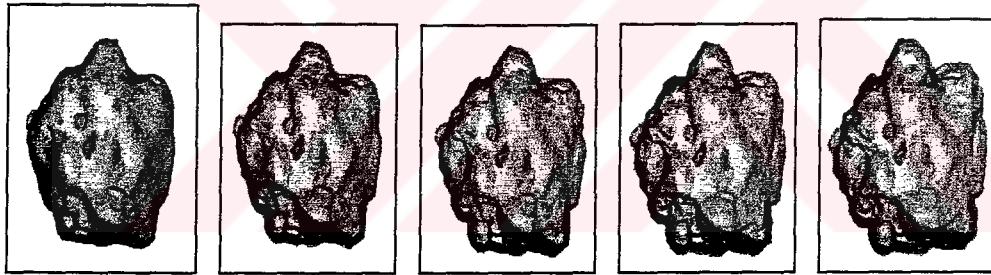
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.9°C, G=0.06E-07m/s



t=0

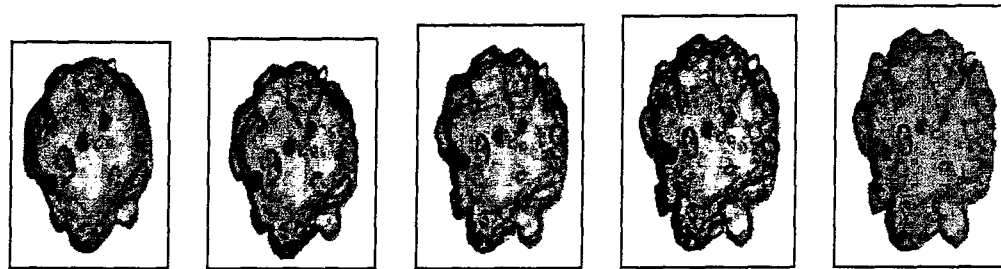
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.8°C, G=0.3E-07m/s



t=0

t=5

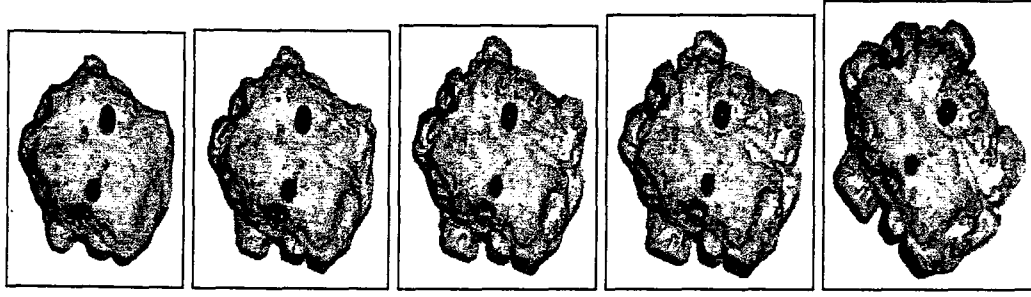
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.7°C, G=0.57E-07m/s

Şekil E.2.4 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin (20 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



t=0

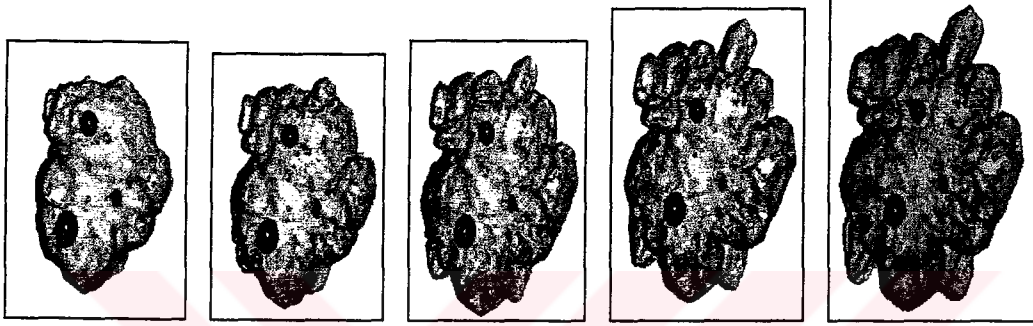
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.6°C, G=1.27E-07m/s



t=0

t=5

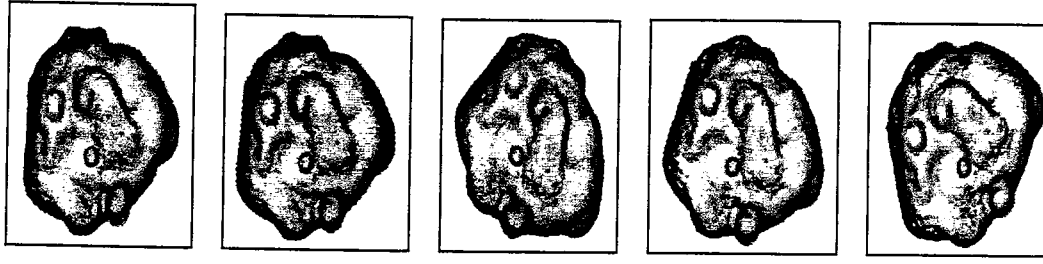
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.5°C, G=1.99E-07m/s

Şekil E.2.4'nün devamı



t=0

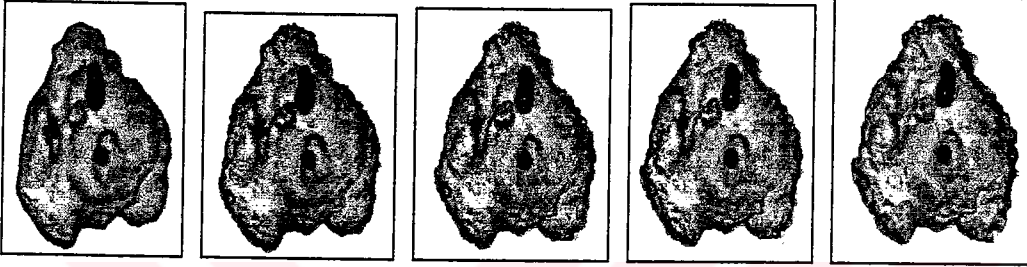
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=30°C, G=-0.042E-07m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.9°C, G=0.25E-07m/s



t=0

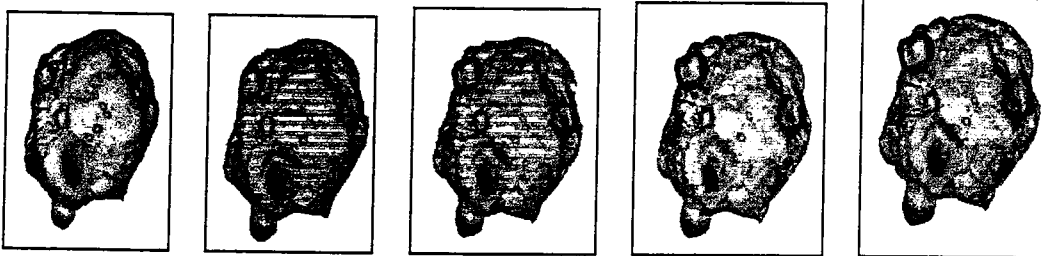
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.8°C, G=0.36E-07m/s



t=0

t=5

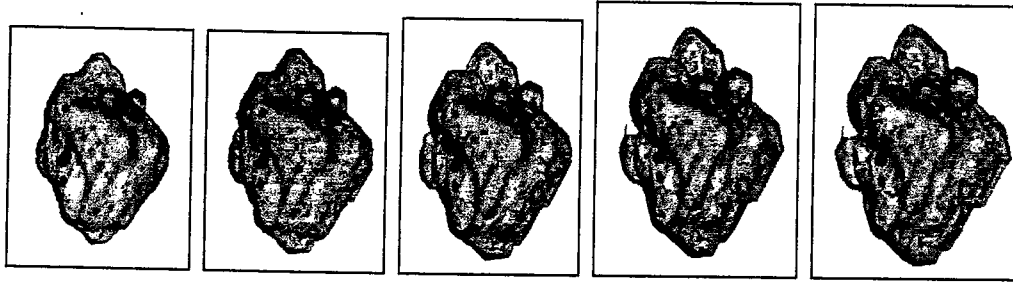
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.7°C, G=0.81E-07m/s

Şekil E.2.5 3-5 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin (20 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



t=0

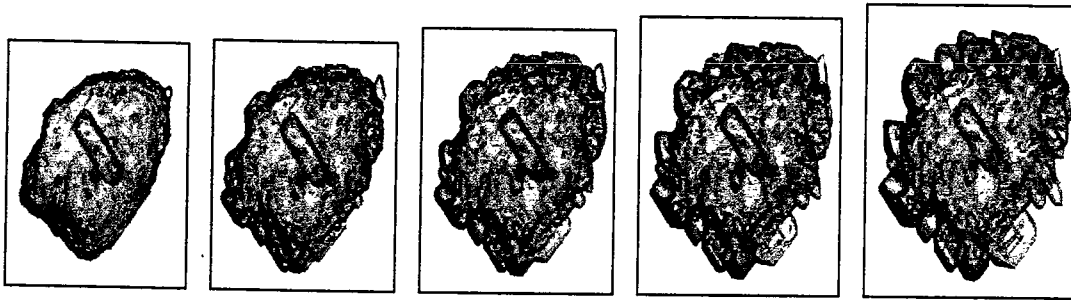
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.6°C, G=1.4E-07m/s



t=0

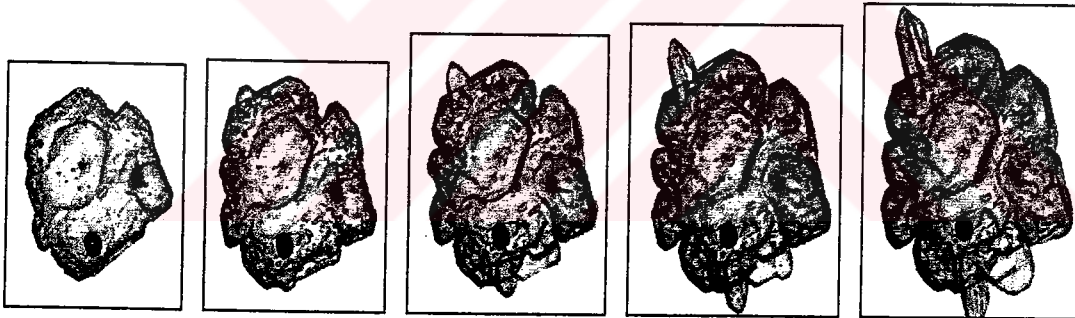
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.5°C, G=2.25E-07m/s



t=0

t=5

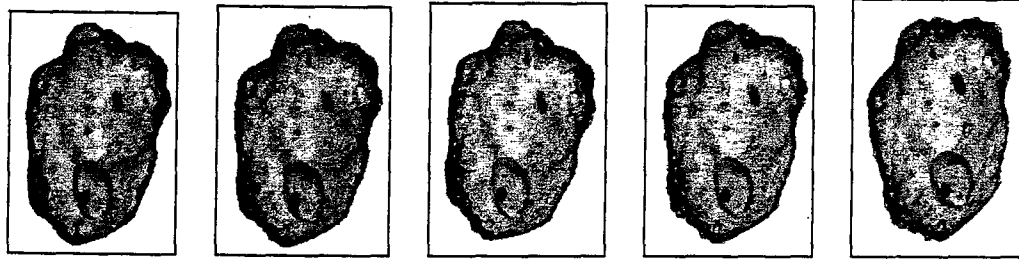
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 3-5 kV, T=29.4°C, G=2.77E-07m/s

Şekil E.2.5'nin devamı



t=0

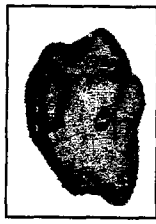
t=5

t=10

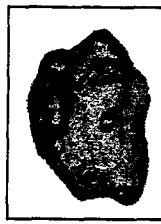
t=15

t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=30.0°C, G=-0.093E-07m/s



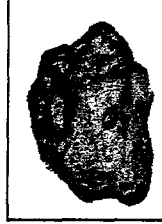
t=0



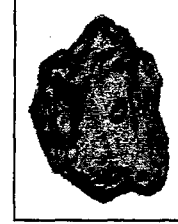
t=5



t=10



t=15



t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=29.9°C, G=0.43E-07m/s



t=0



t=5



t=10



t=15



t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=29.8°C, G=0.65E-07m/s



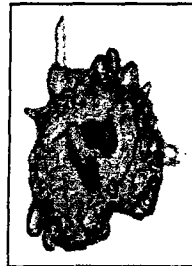
t=0



t=5



t=10



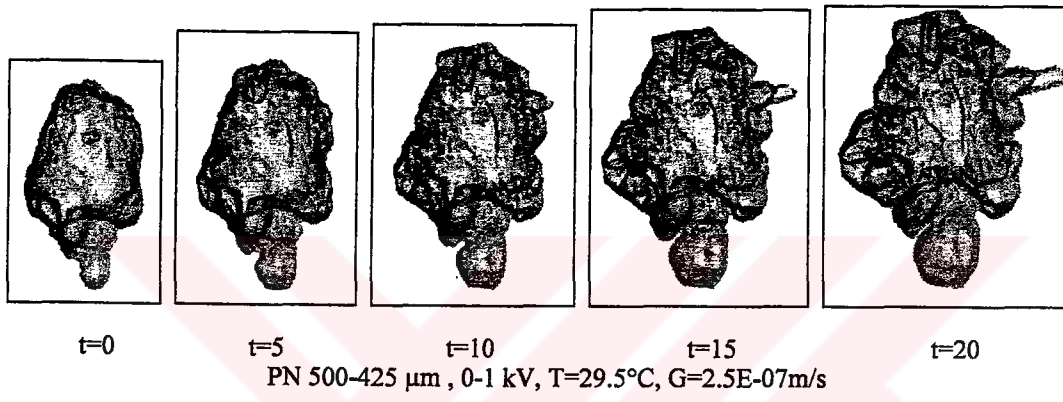
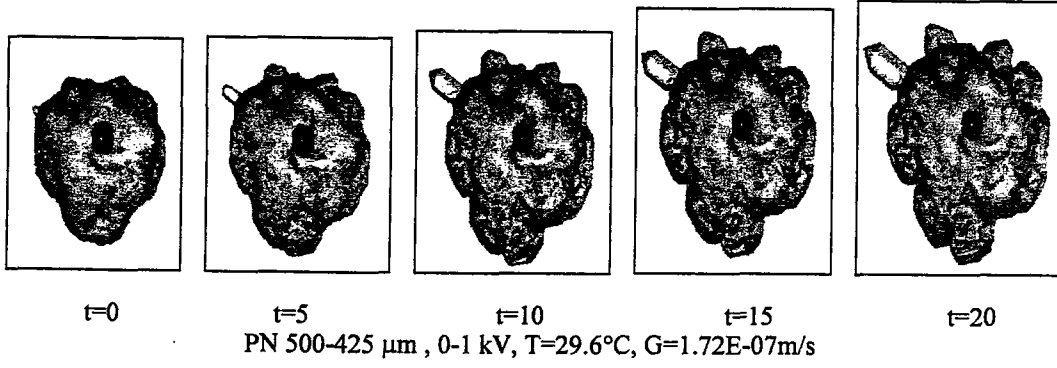
t=15



t=20

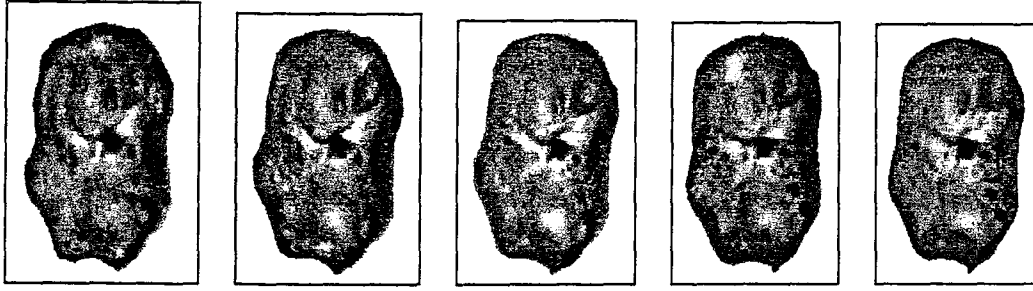
PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=29.7°C, G=1.30E-07m/s

Şekil E.2.6 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin (20 dak. çözündürme işleminden sonra) tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



Şekil E.2.6'nın devamı

**EK E-3 –500+425 μm BOYUTLU YÜKSEK VE DÜŞÜK YÜZEY YÜKLÜ
POTASYUM NİTRAT (PN) AŞI KRİSTALLERİNİN 1 VOLT DC
GERİLİM ALTINDA TEK KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN
BÜYÜME VE ÇÖZÜNME RESİMLERİ**



t=0

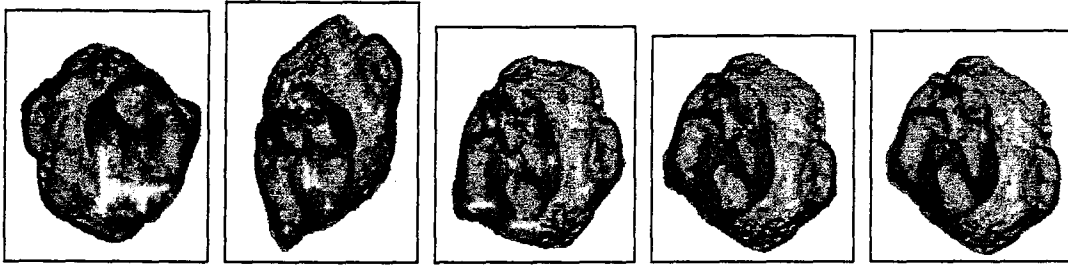
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=30.3°C, G=-0.38E-07m/s, 1 Volt



t=0

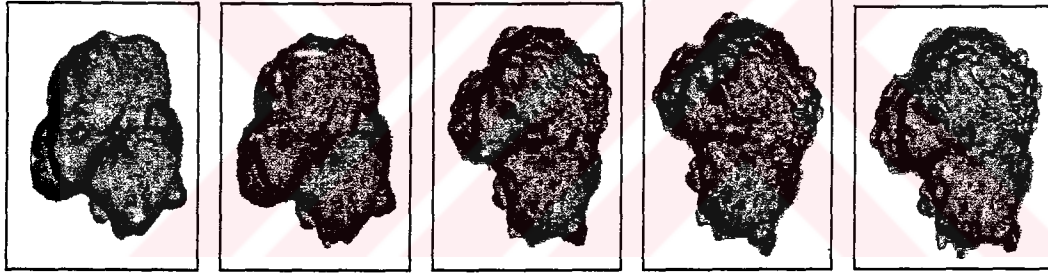
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=30.2°C, G=-0.05E-07m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=30.1°C, G=0.43E-07m/s, 1 Volt



t=0

t=5

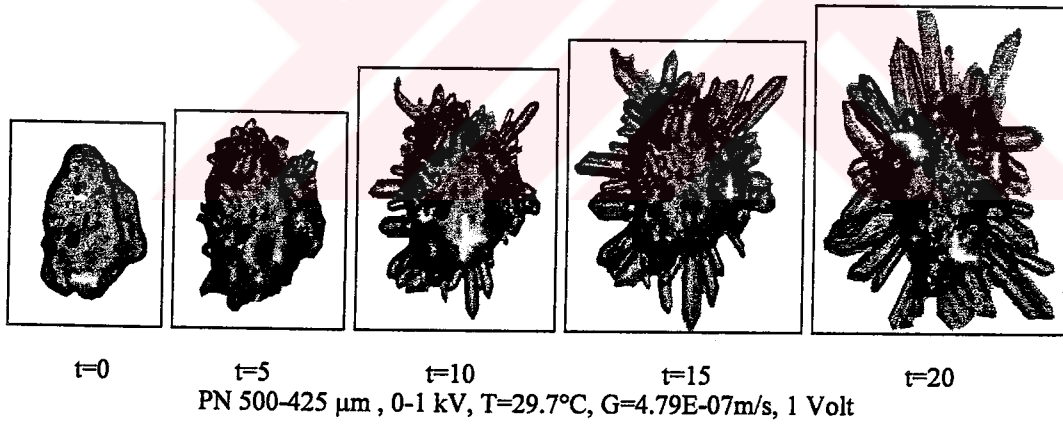
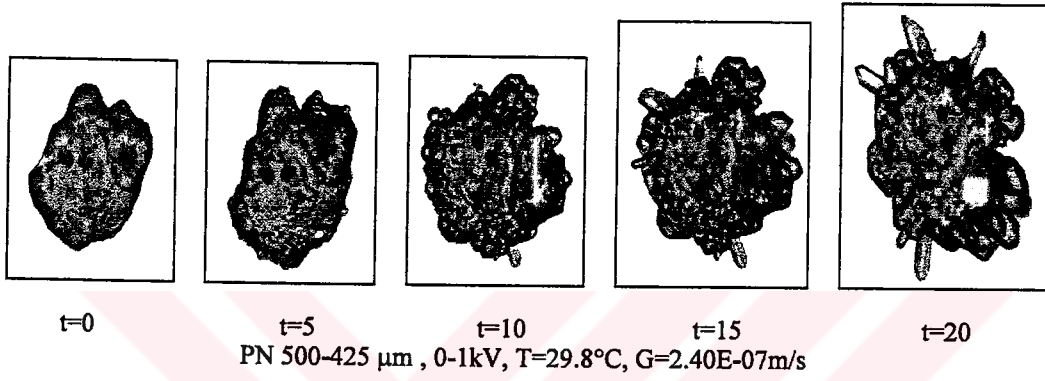
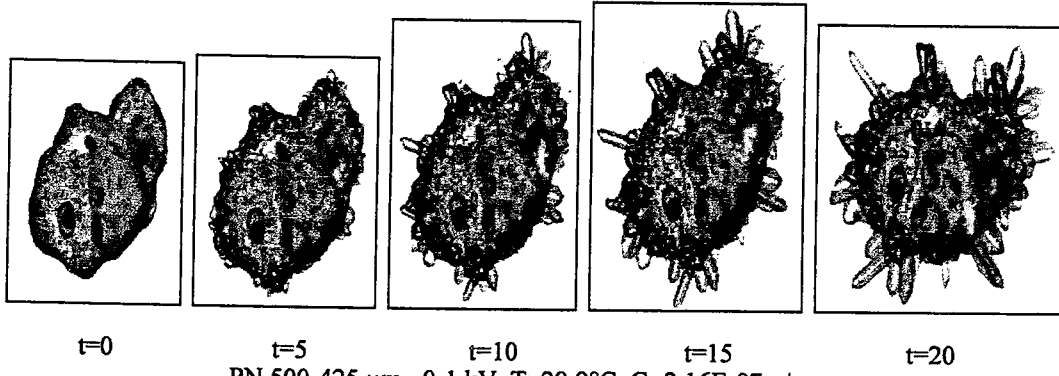
t=10

t=15

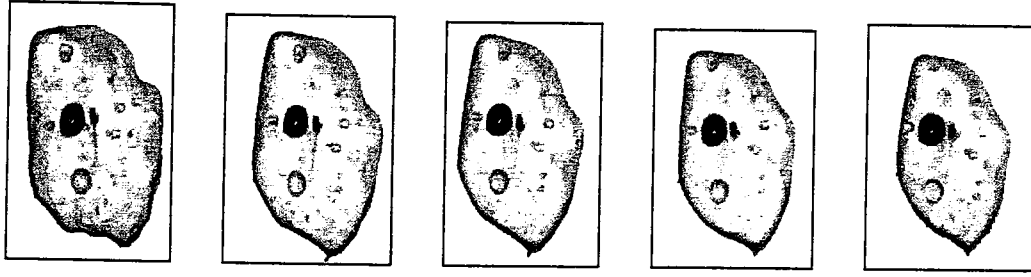
t=20

PN 500-425 μm , 0-1 kV, T=30°C, G=1.05E-07m/s, 1 Volt

Şekil E.3.1 0-1 kV'da ayrılmış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme resimleri.



Şekil E.3.1'nin devamı



t=0

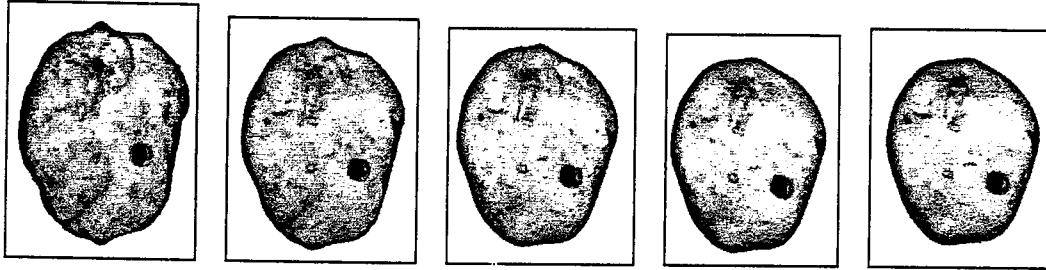
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.2°C, G=-1.21E-07m/s, 1 Volt



t=0

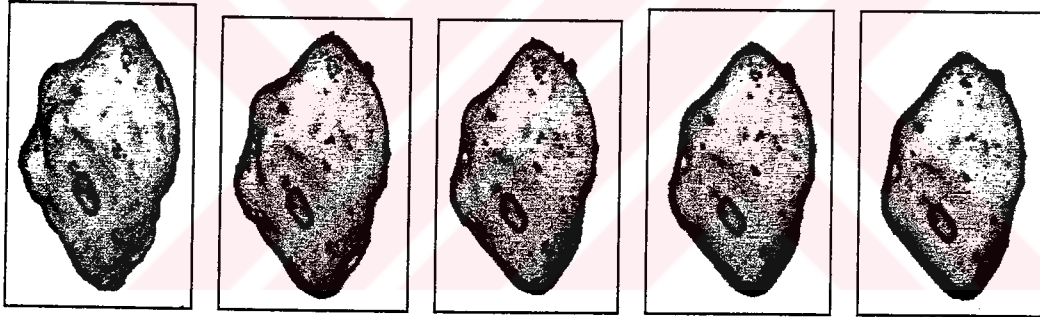
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.1°C, G=-0.84E-07m/s, 1 Volt



t=0

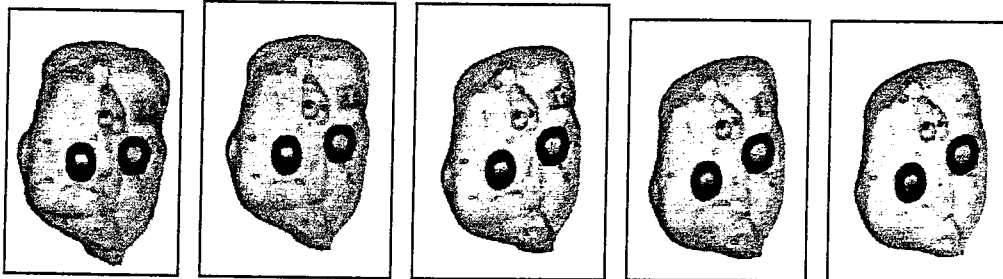
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=30.0°C, G=-0.68E-07m/s, 1 Volt



t=0

t=5

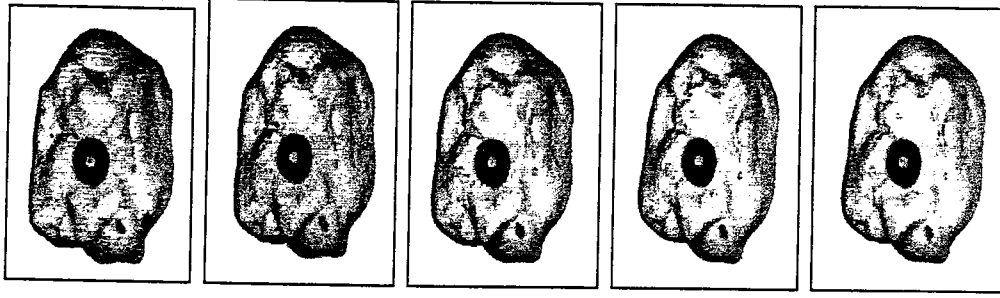
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.9°C, G=-0.59E-07m/s, 1 Volt

Şekil E.3.2 15 kV'a kadar ayrılmamış -500+425 μm boyutlu potasyum nitrat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

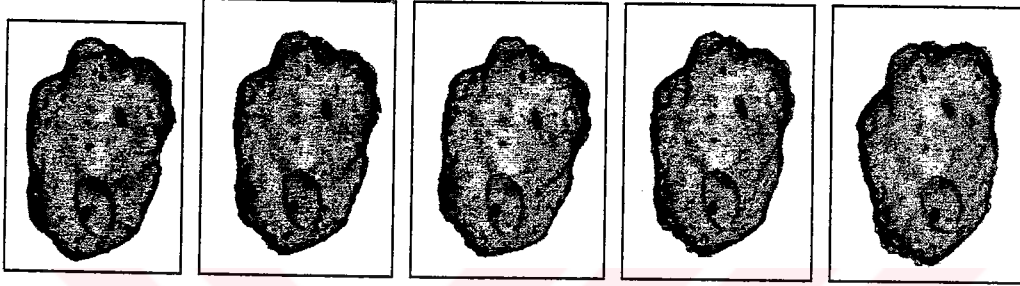
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.8°C, G=-0.24E-07m/s



t=0

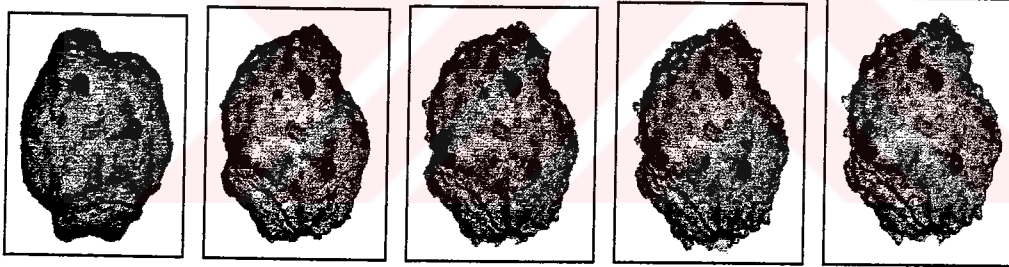
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.7°C, G=0.05E-07m/s



t=0

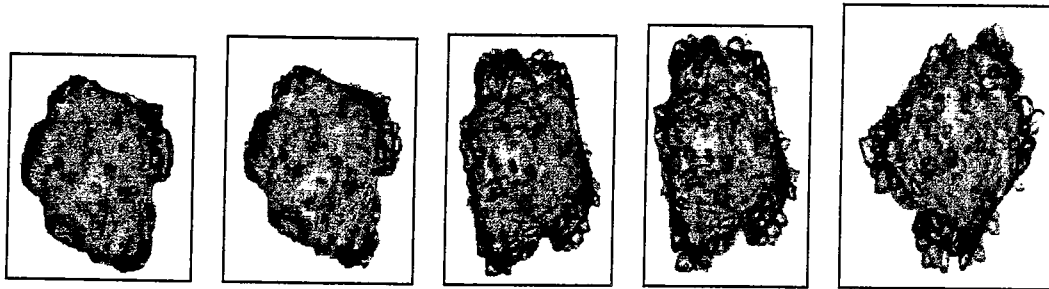
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.6°C, G=0.29E-07m/s, 1 Volt



t=0

t=5

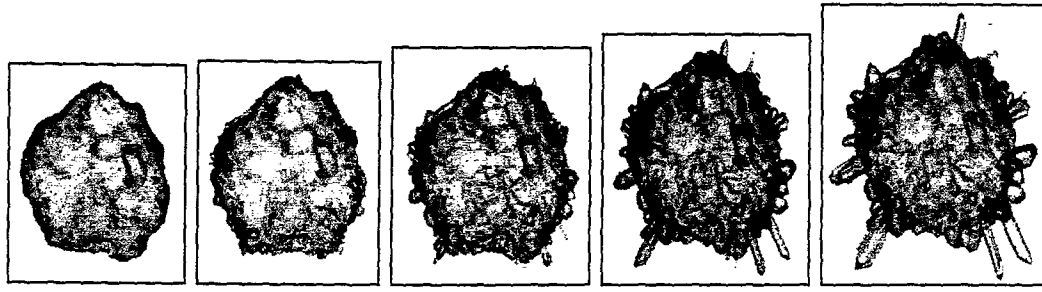
t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.5°C, G=0.83E-07m/s, 1 Volt

Şekil E.3.2'nin devamı



t=0

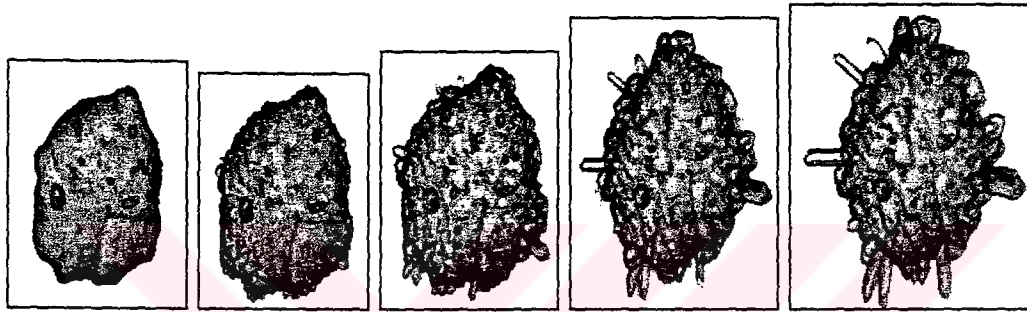
t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.4°C, G=1.68E-07m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.3°C, G=1.91E-07m/s, 1 Volt



t=0

t=5

t=10

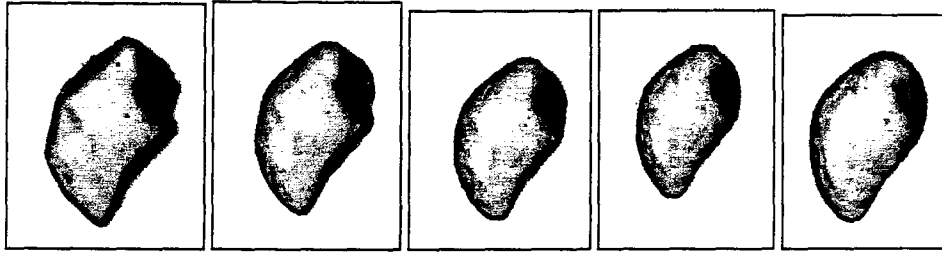
t=15

t=20

PN 500-425 μm , >15 kV, T=29.2°C, G=3.84E-07m/s, 1 Volt

Şekil E.3.2'nin devamı

**EK F-1 FARKLI YÜZEY YÜKLERİNE SAHİP OLAN FARKLI BOYUTLU
SİTRİK ASİT MONOHİDRAT (SAM) AŞI KRİSTALLERİNİN TEK
KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN ÇÖZÜNME VE BÜYÜME
RESİMLERİ**



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 0-1 kV, T=24°C, G=-0.83E-07m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 0-1 kV, T=23.5°C, G=-0.36E-07 m/s



t=0

t=5

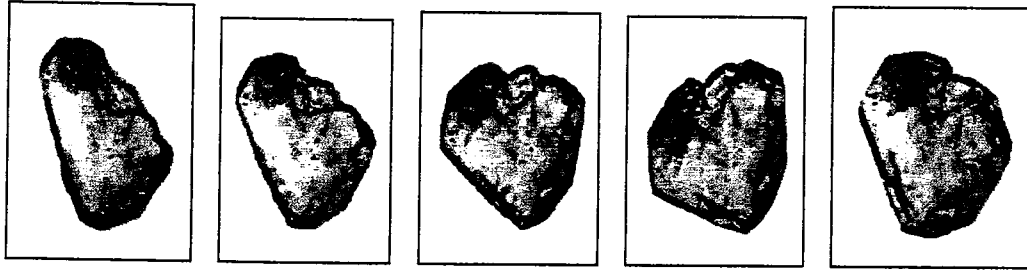
t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 0-1 kV, T=23°C, G=0.018E-07 m/s

Şekil F.1.1 0-1 kV'da ayrılmış -300+212 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 0-1 kV, T=22°C, G=0.44E-07 m/s



t=0

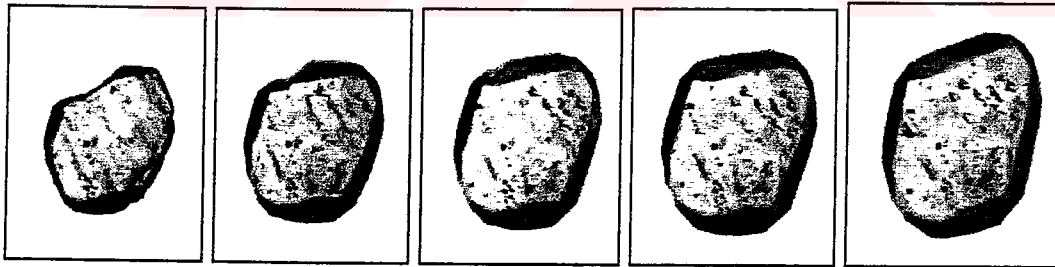
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 0-1 kV, T=21°C, G=0.71E-07 m/s



t=0

t=5

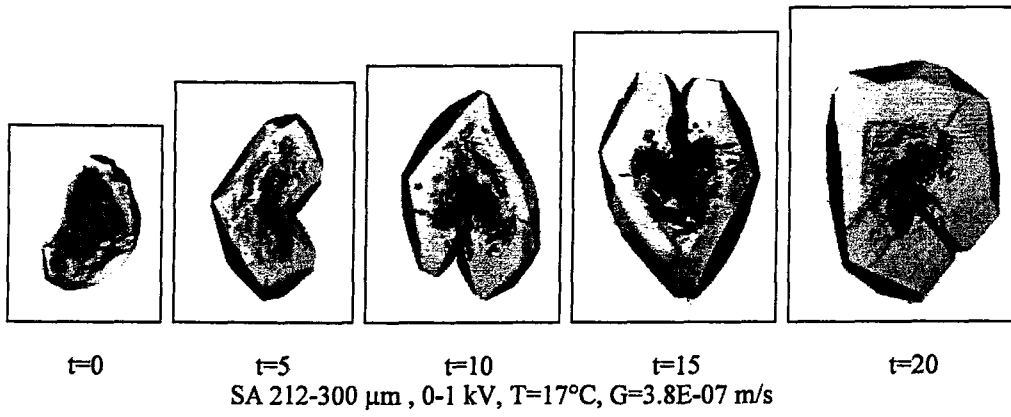
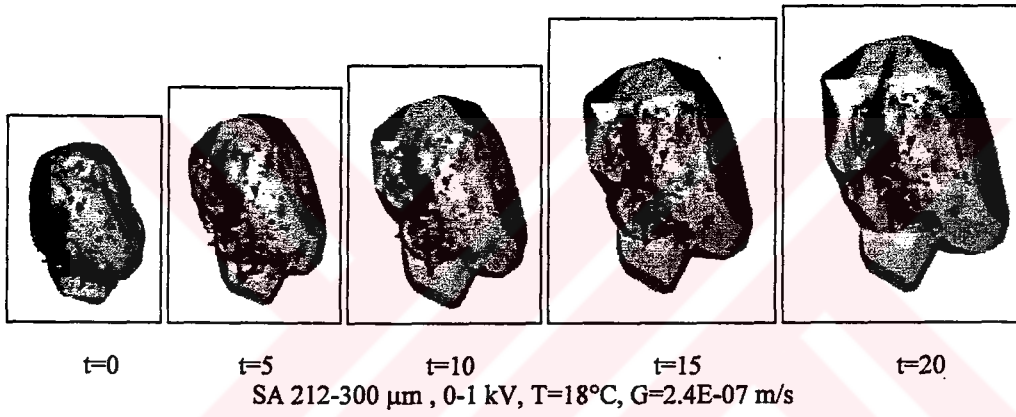
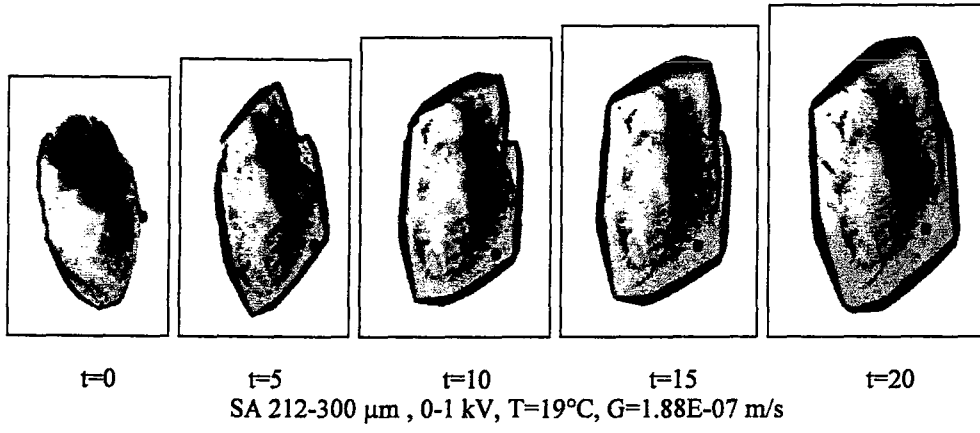
t=10

t=15

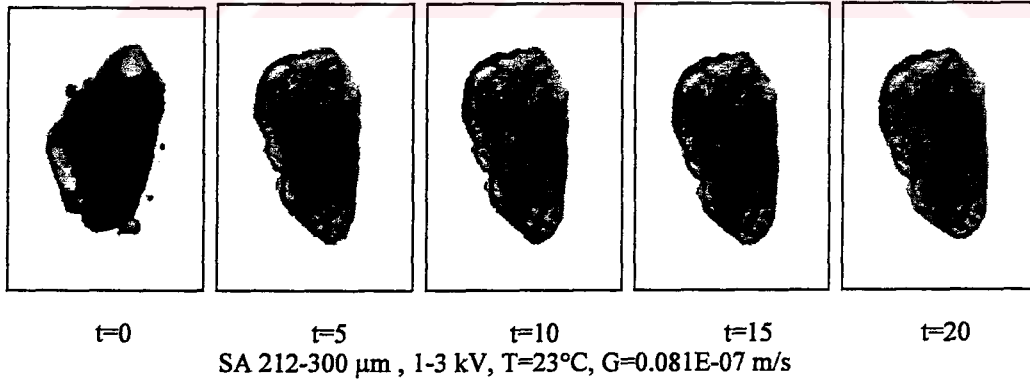
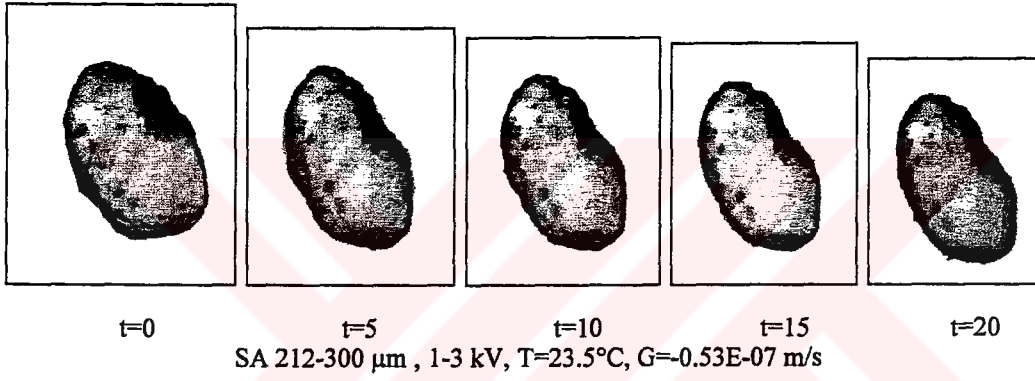
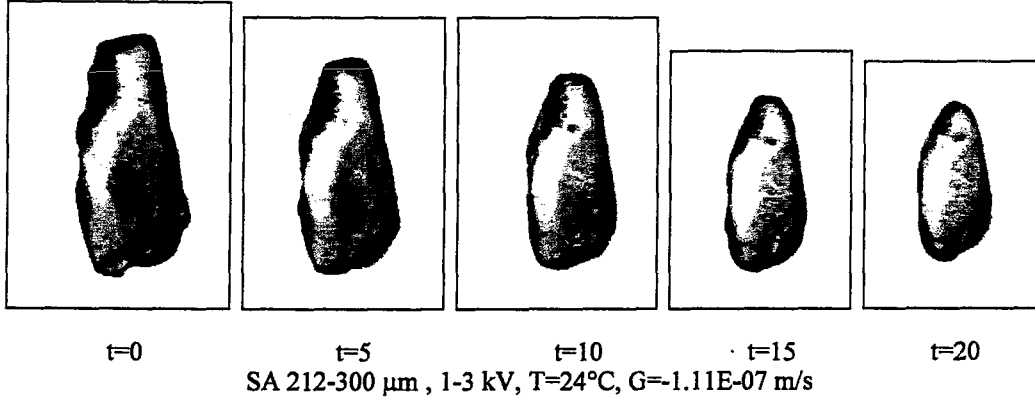
t=20

SA 212-300 μm , 0-1 kV, T=20°C, G=1.36E-07 m/s

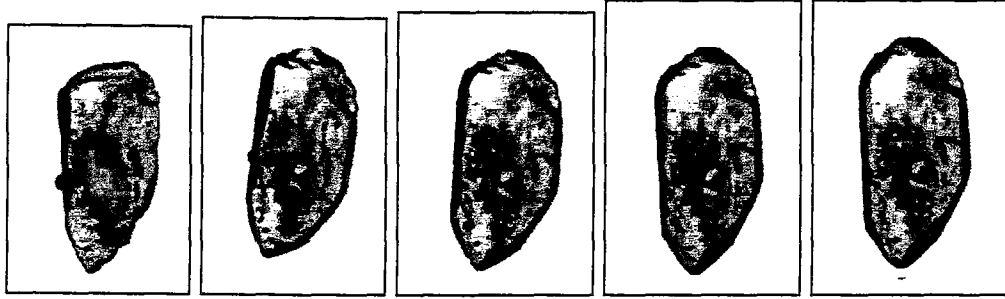
Şekil F.1.1'nin devamı



Şekil F.1.1'nin devamı



Şekil F.1.2 1-3 kV'da ayrılmış -300+212 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

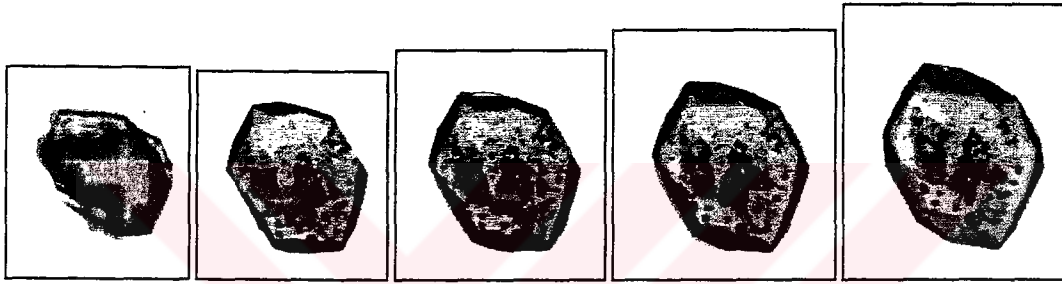
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 1-3 kV, T=22°C, G=0.38E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 1-3 kV, T=21°C, G=0.76E-07 m/s



t=0

t=5

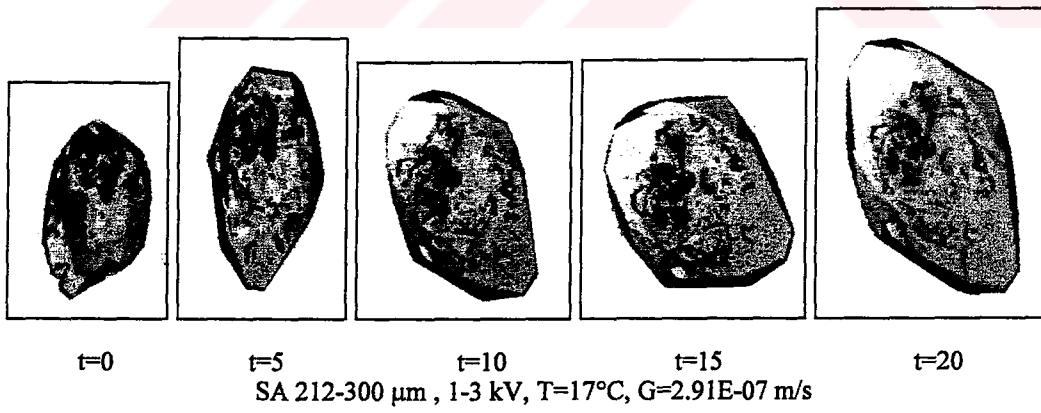
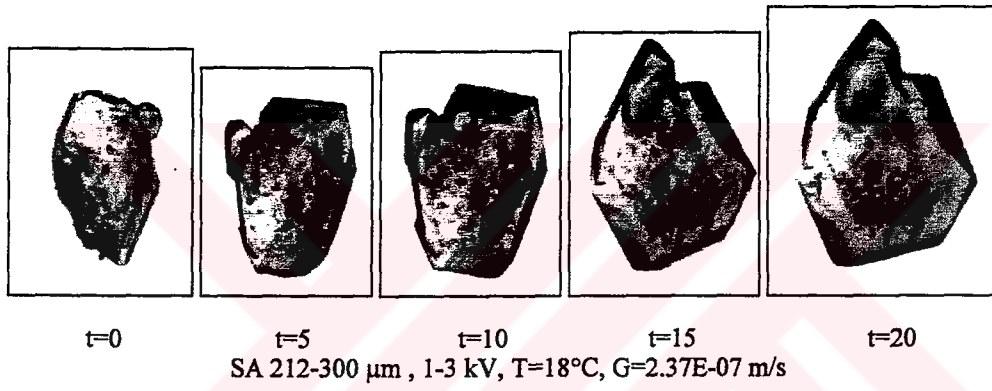
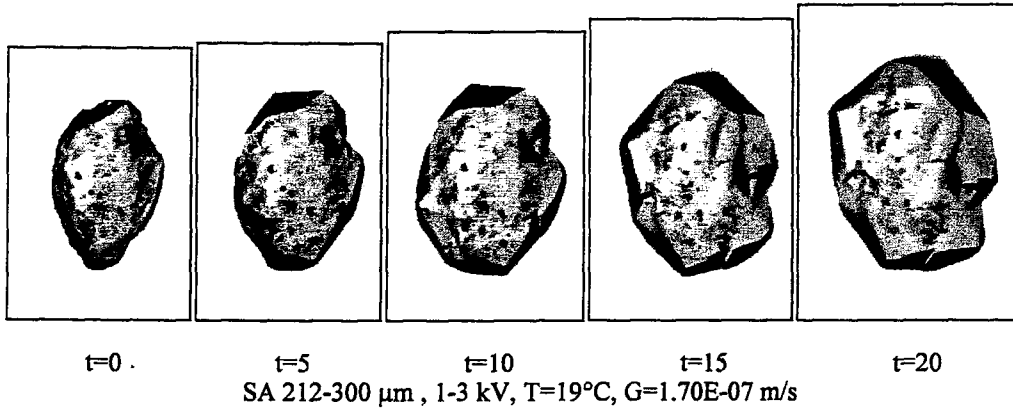
t=10

t=15

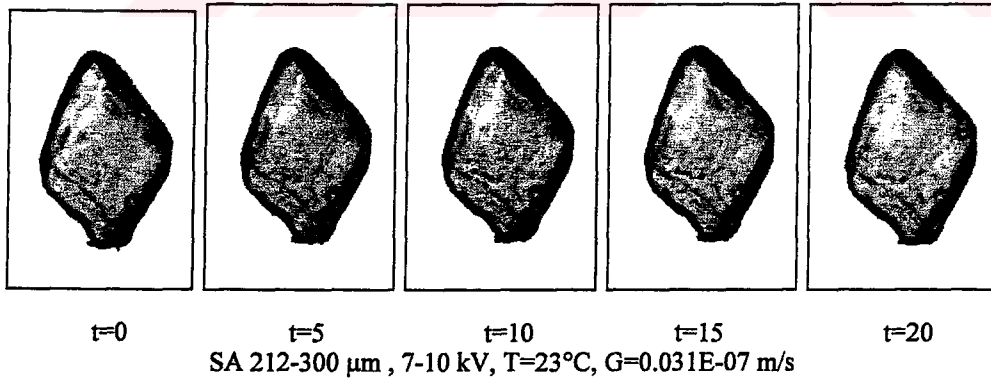
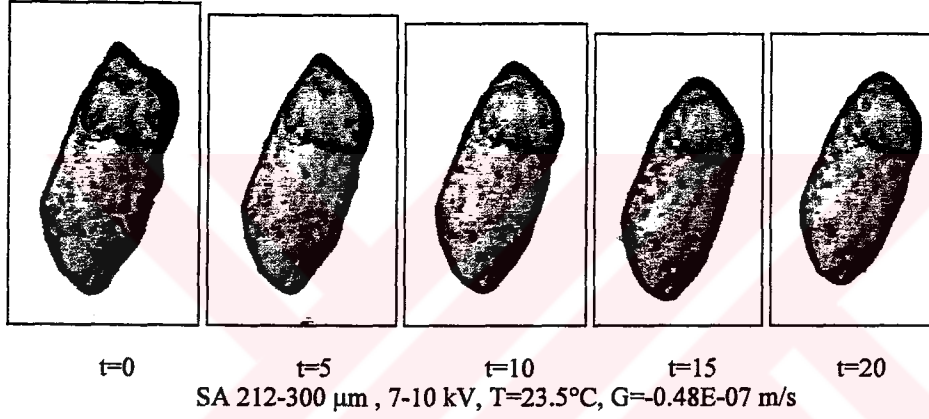
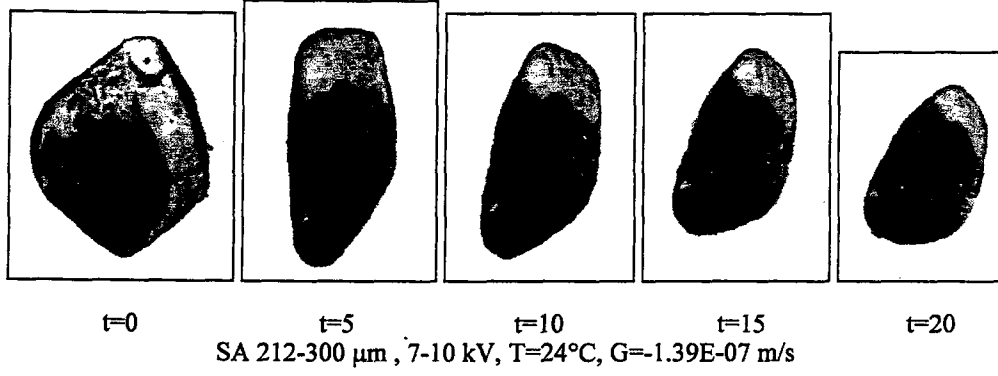
t=20

SA 212-300 μm , 1-3 kV, T=20°C, G=2.25E-07 m/s

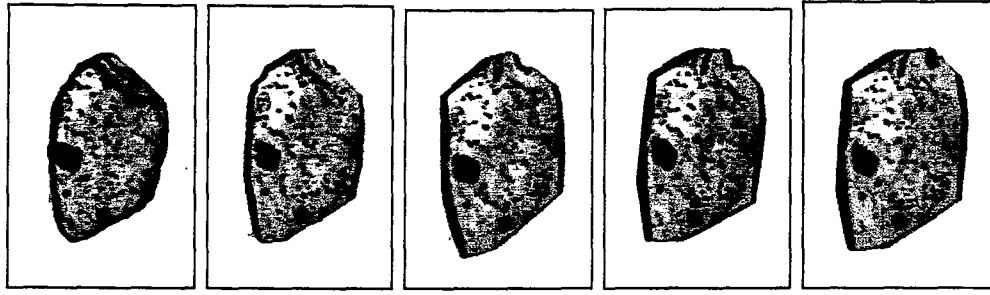
Şekil F.1.2'nin devamı



Şekil F.1.2'nin devamı



Şekil F.1.3 7-10 kV'da ayrılmış -300+212 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 7-10 kV, T=22°C, G=0.46E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 7-10 kV, T=21°C, G=0.82E-07 m/s



t=0

t=5

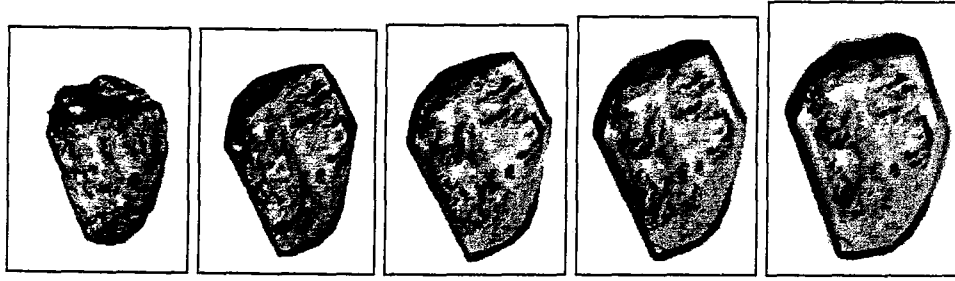
t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 7-10 kV, T=20°C, G=1.27E-07 m/s

Şekil F.1.3'nün devamı



t=0

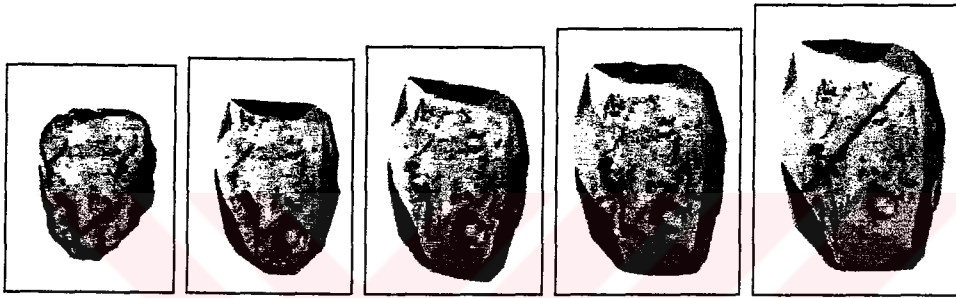
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 7-10 kV, T=19°C, G=1.52E-07 m/s



t=0

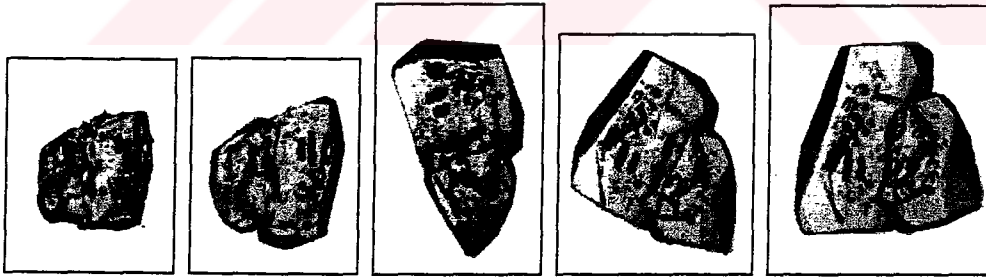
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 212-300 μm , 7-10 kV, T=18°C, G=2.14E-07 m/s



t=0

t=5

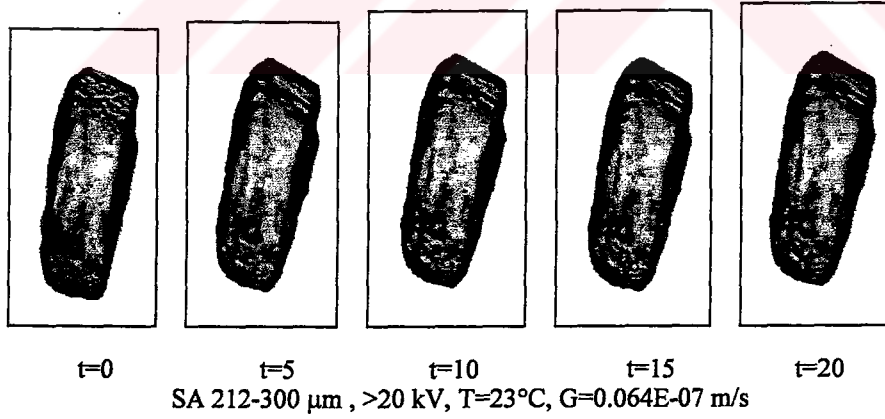
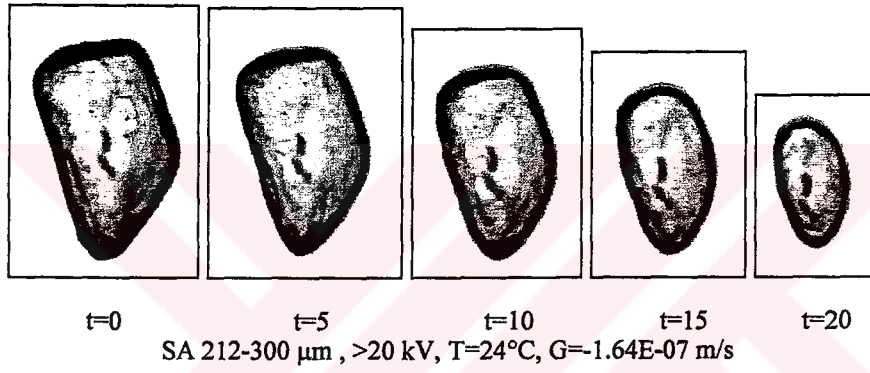
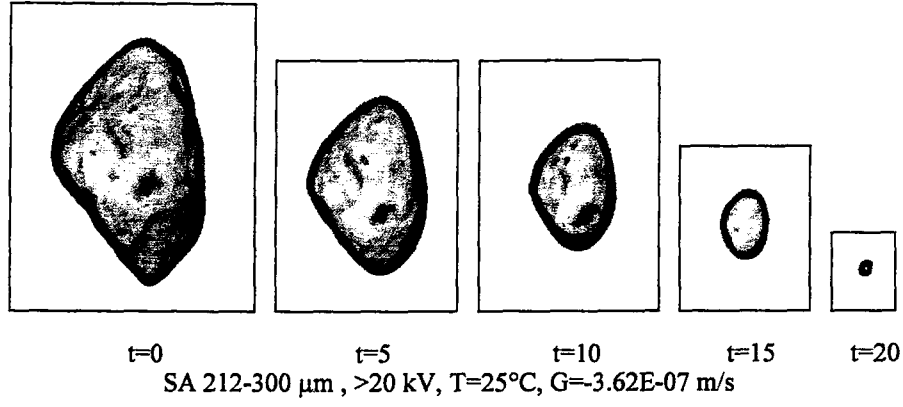
t=10

t=15

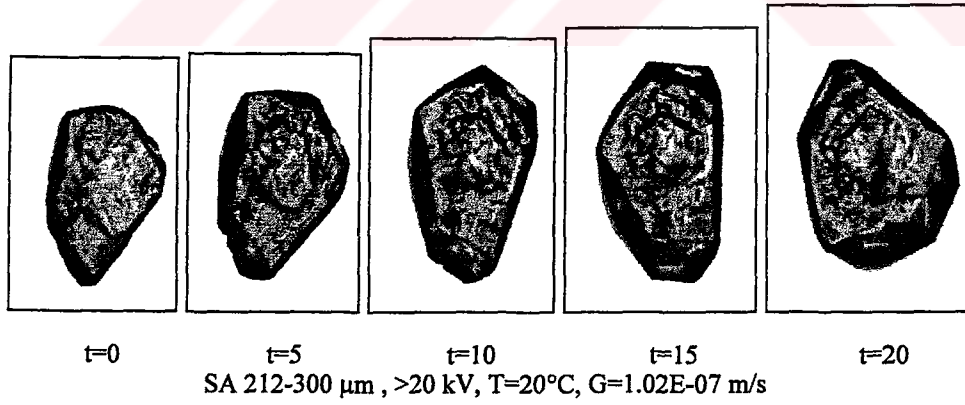
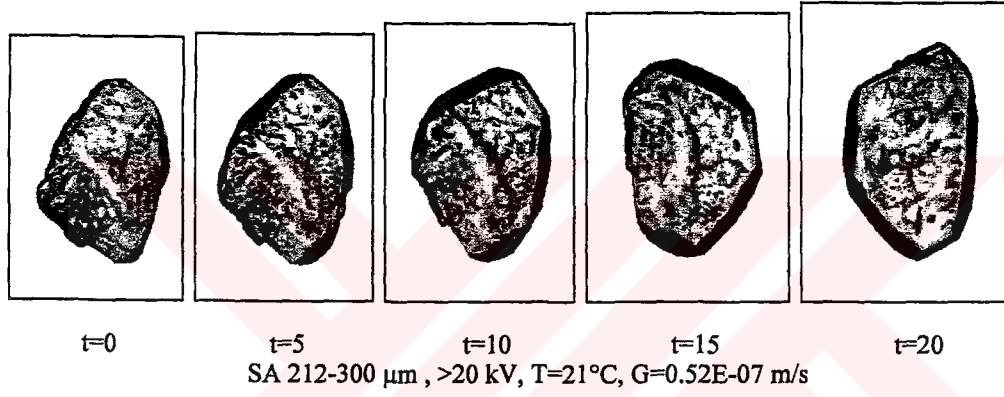
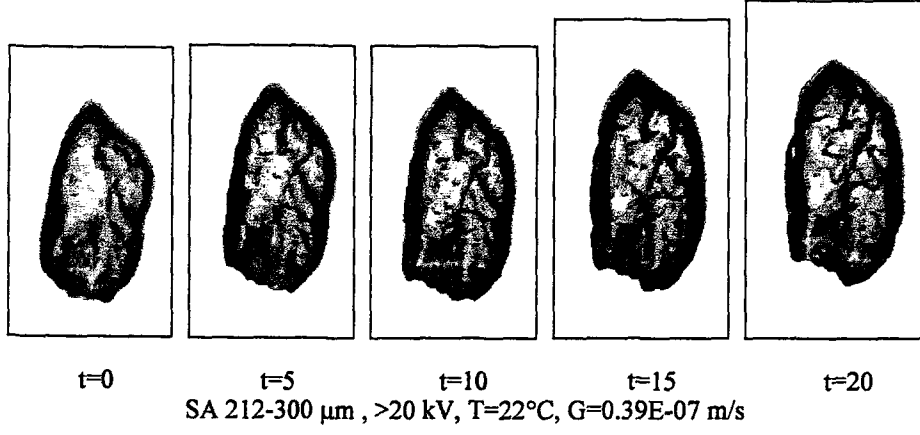
t=20

SA 212-300 μm , 7-10 kV, T=17°C, G=2.52E-07 m/s

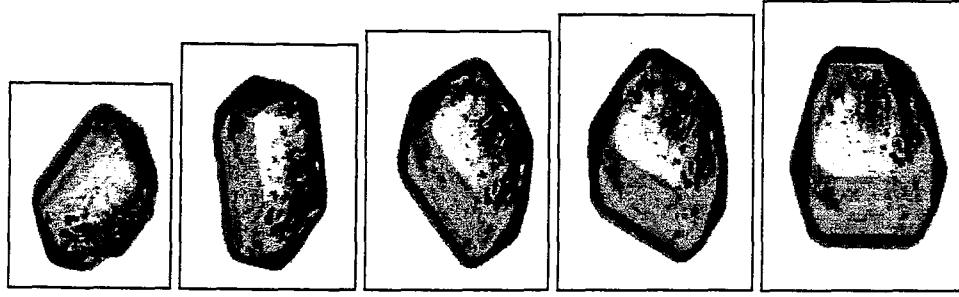
Ek F.1.3'nün devamı



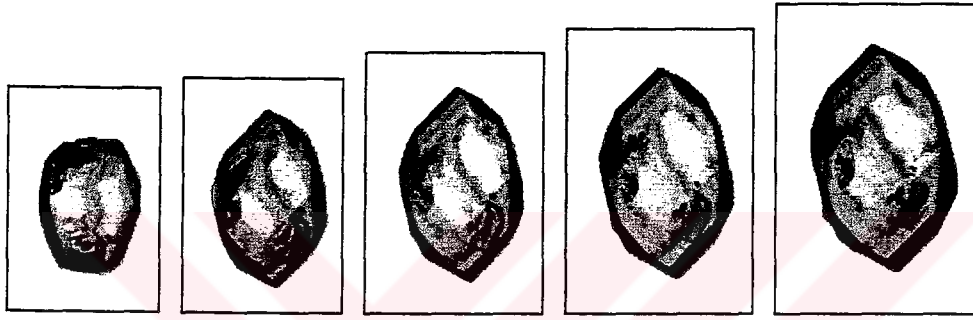
Şekil F.1.4 20 kV'a kadar ayrılmamış -300+212 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



Şekil F.1.4'nün devamı



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 212-300 μm , >20 kV, T=19°C, G=1.39E-07 m/s

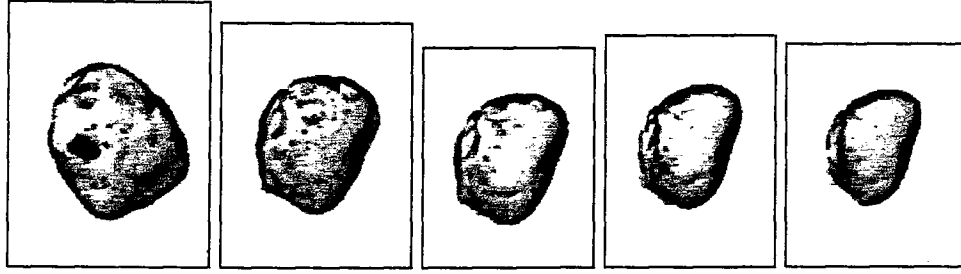


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 212-300 μm , >20 kV, T=18°C, G=1.71E-07 m/s



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 212-300 μm , >20 kV, T=17°C, G=2.12E-07 m/s

Şekil F.1.4'nün devamı



t=0

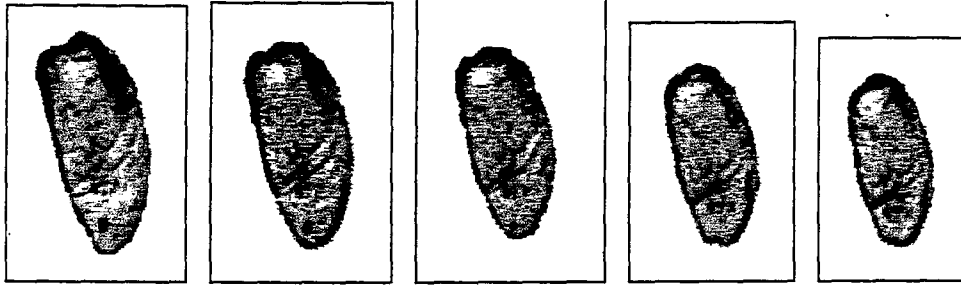
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 0-1 kV, T=23.5°C, G=-0.69E-07 m/s



t=0

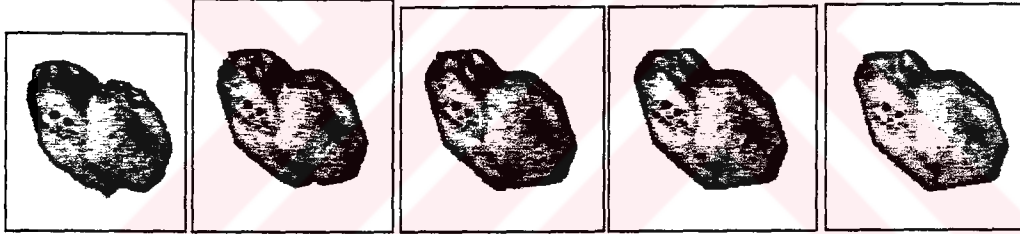
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 0-1 kV, T=23°C, G=-0.51E-07 m/s



t=0

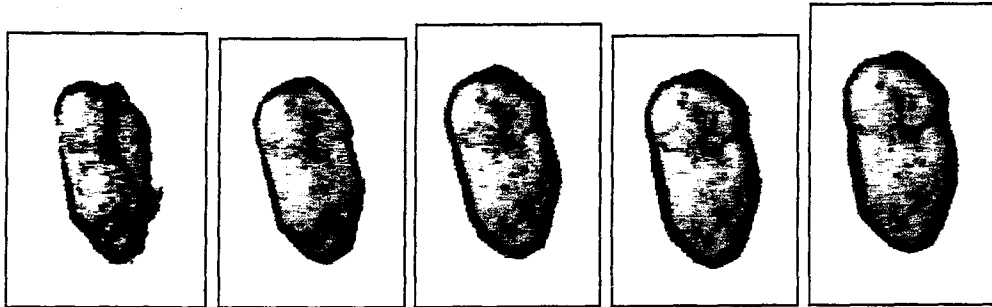
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 0-1 kV, T=22.5°C, G=0.12E-07 m/s



t=0

t=5

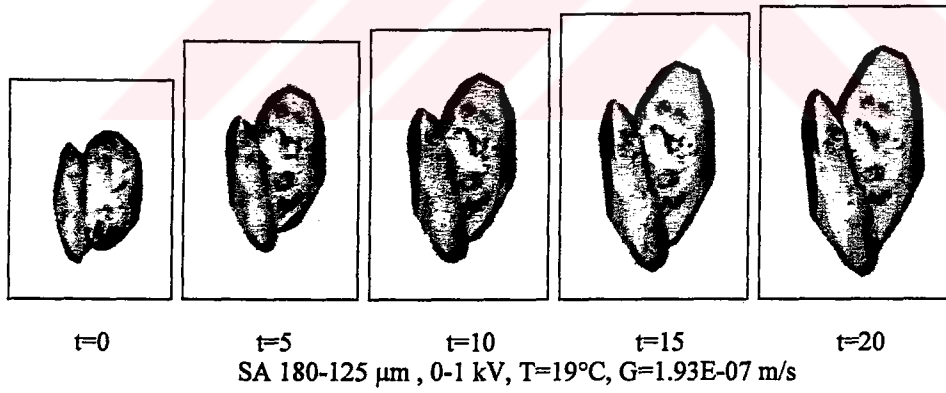
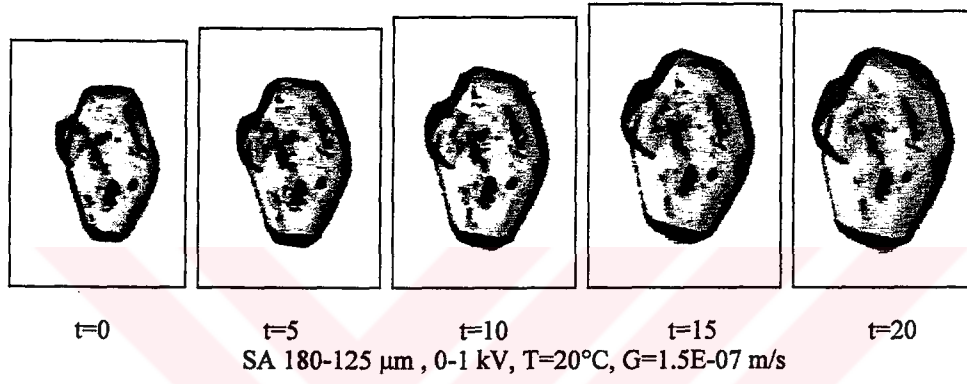
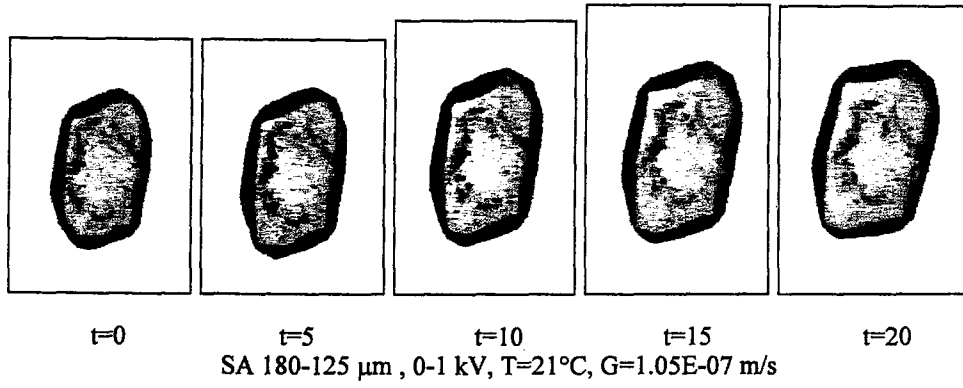
t=10

t=15

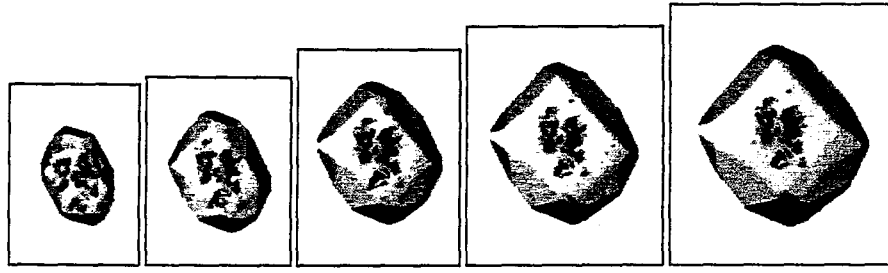
t=20

SA 180-125 μm , 0-1 kV, T=22°C, G=0.42E-07 m/s

Şekil F.1.5 0-1 kV'da ayrılmış -180+125 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



Şekil F.1.5'nin devamı



t=0

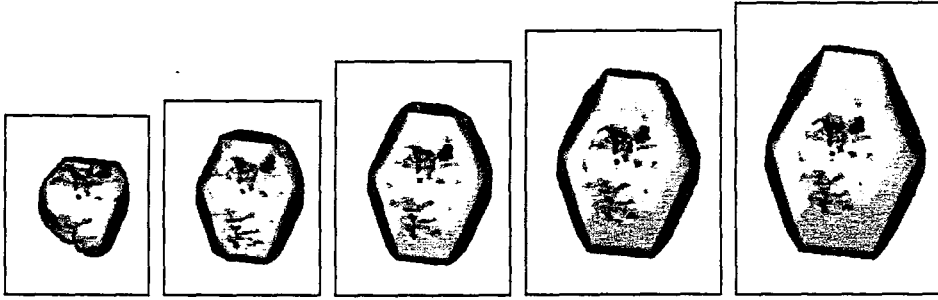
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 0-1 kV, T=18°C, G=2.48E-07 m/s



t=0

t=5

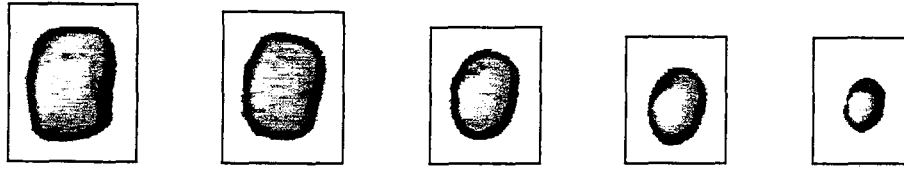
t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 0-1 kV, T=17°C, G=2.92E-07 m/s

Şekil F.1.5'nin devamı



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=23.5°C, G=-0.86E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=23°C, G=-0.4E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=22.5°C, G=0.13E-07 m/s



t=0

t=5

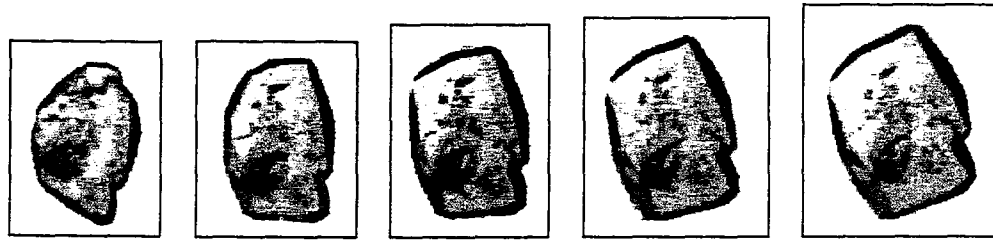
t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=22°C, G=0.39E-07 m/s

Şekil F.1.6 1-3 kV'da ayrılmış -180+125 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aş kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

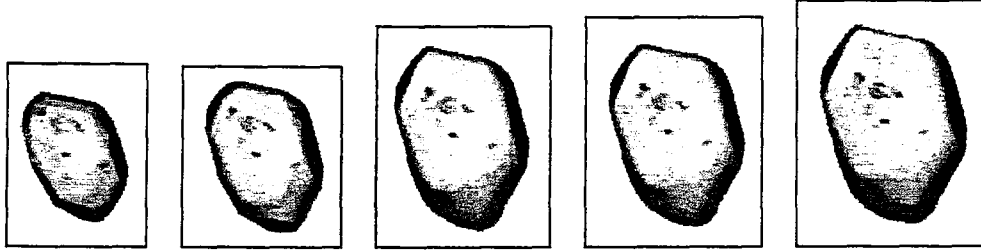
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=21°C, G=0.9E-07 m/s



t=0

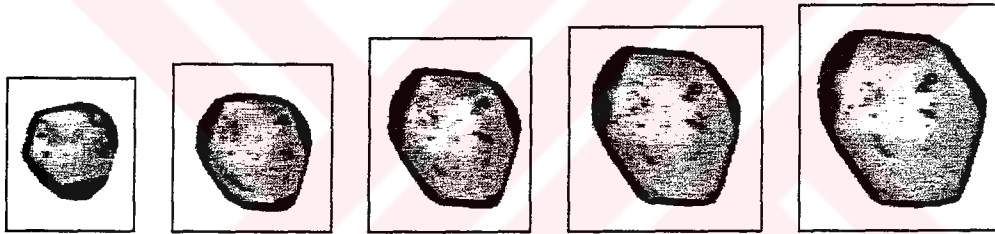
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=20°C, G=1.4E-07 m/s



t=0

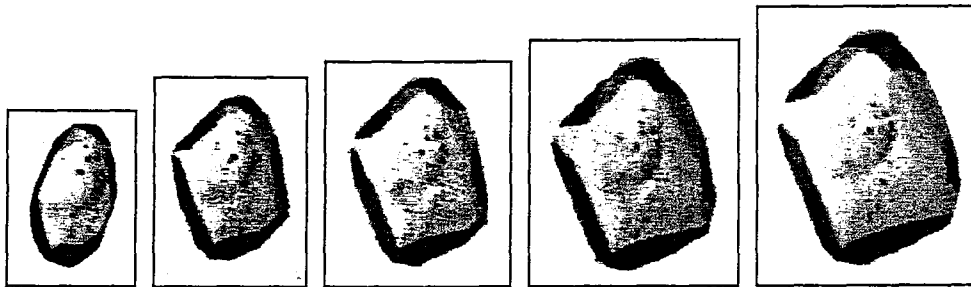
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=19°C, G=1.75E-07 m/s



t=0

t=5

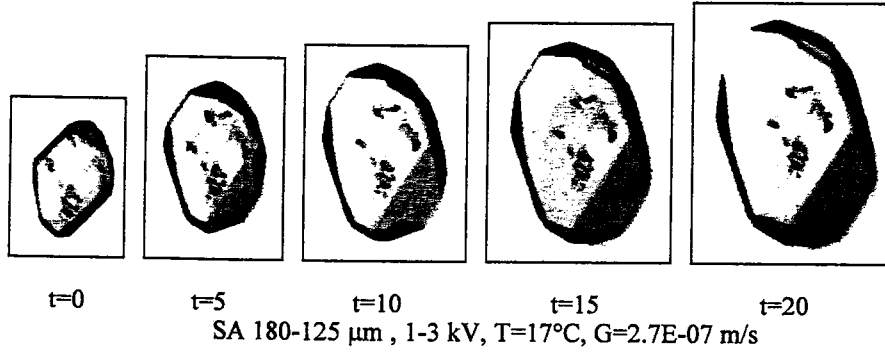
t=10

t=15

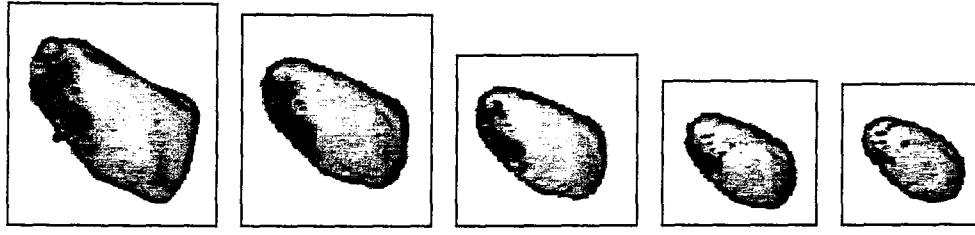
t=20

SA 180-125 μm , 1-3 kV, T=18°C, G=2.2E-07 m/s

Şekil F.1.6'nın devamı



Şekil F.1.6'nın devamı



t=0

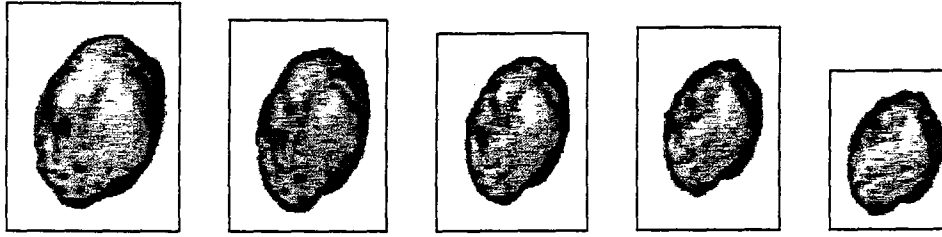
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=23.5°C, G= -0.98E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=23°C, G= -0.63E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=22.5°C, G=0.1E-07 m/s



t=0

t=5

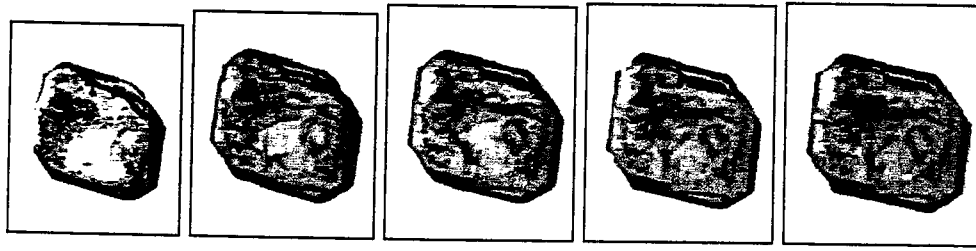
t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=22°C, G=0.29E-07 m/s

Şekil F.1.7 7-10 kV'da ayrılmış -180+125 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0

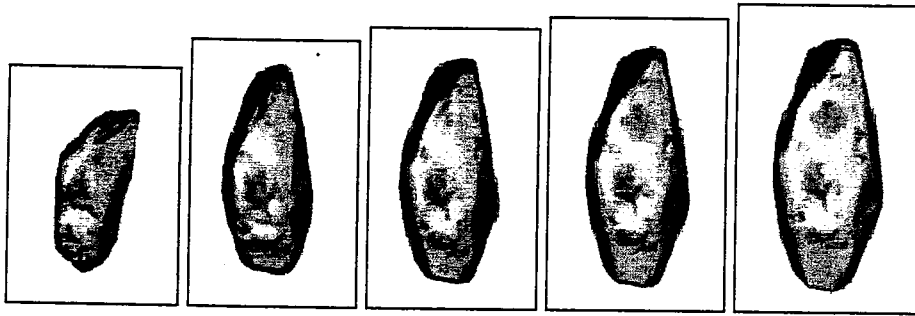
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=21°C, G=0.66E-07 m/s



t=0

t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=20°C, G=1.11E-07 m/s



t=0

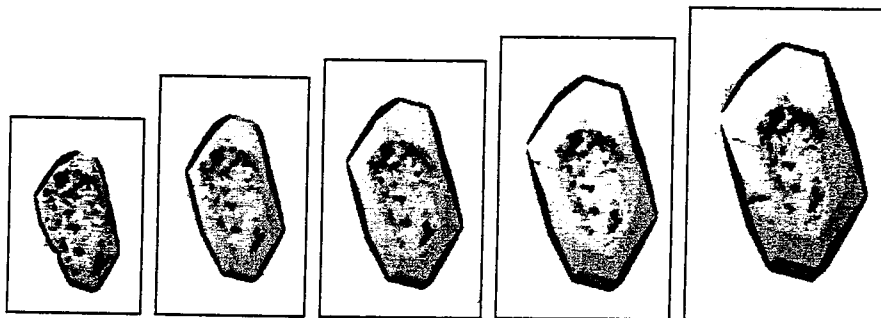
t=5

t=10

t=15

t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=19°C, G=1.63E-07 m/s



t=0

t=5

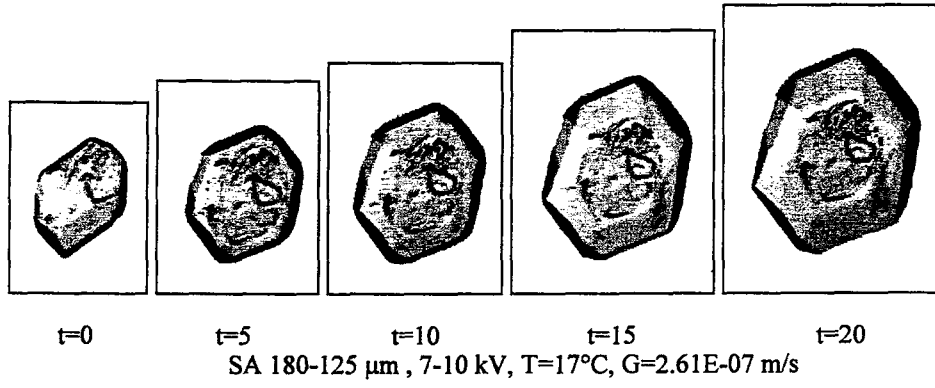
t=10

t=15

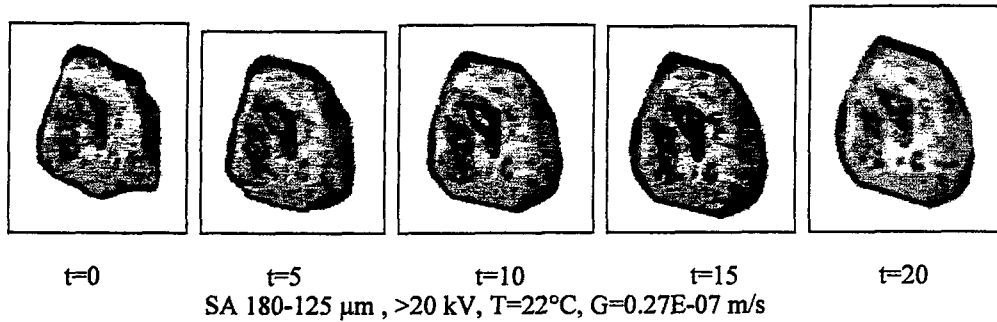
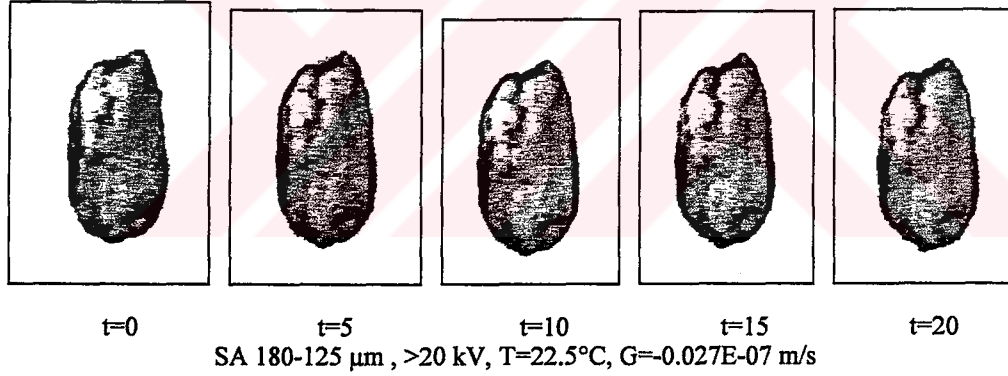
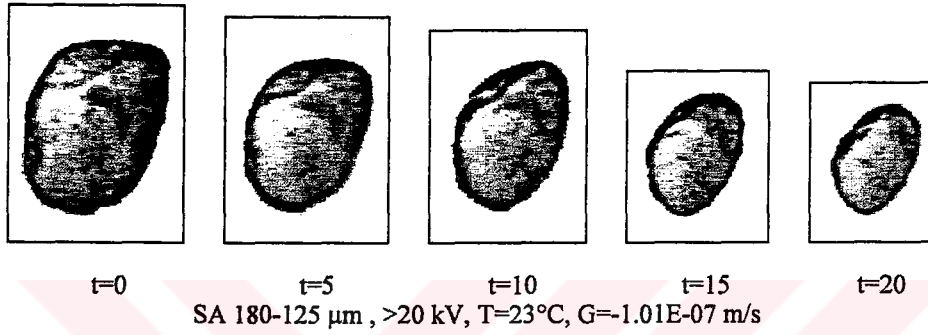
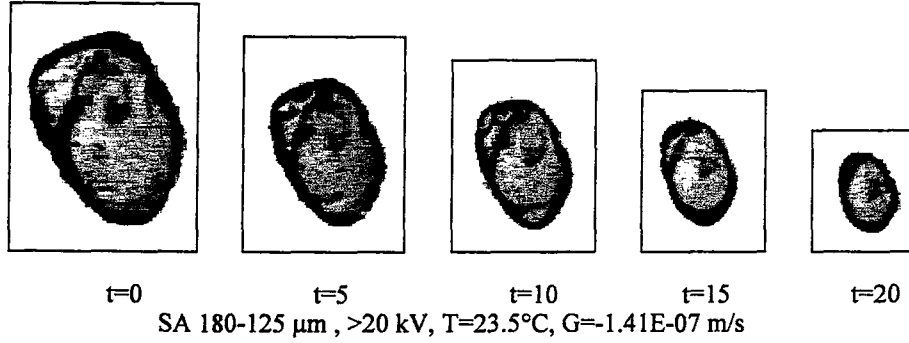
t=20

SA 180-125 μm , 7-10 kV, T=18°C, G=2.13E-07 m/s

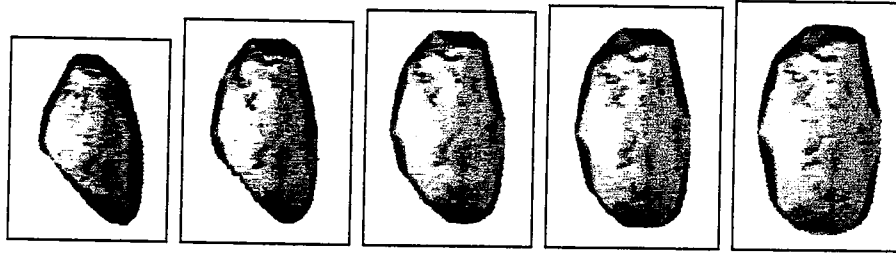
Şekil F.1.7'nin devamı



Şekil F.1.7'nin devamı



Şekil F.1.8 20 kV'a kadar ayrılmamış -180+125 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşı kristallerinin tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=21°C, G=0.74E-07 m/s

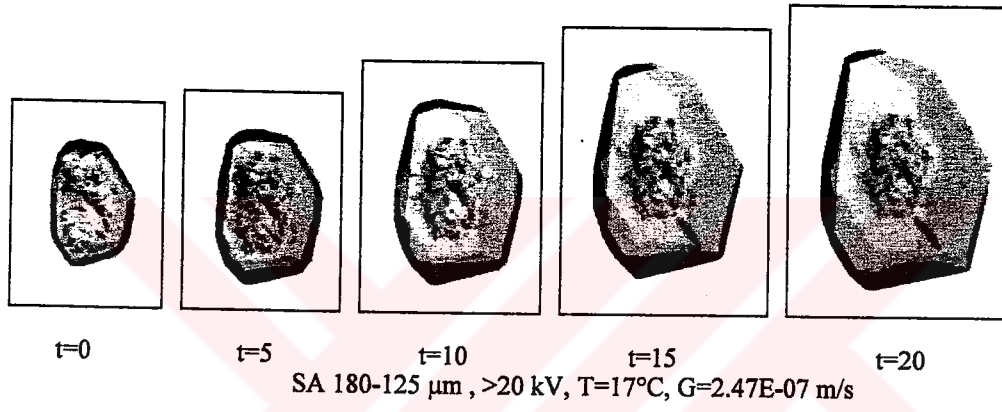
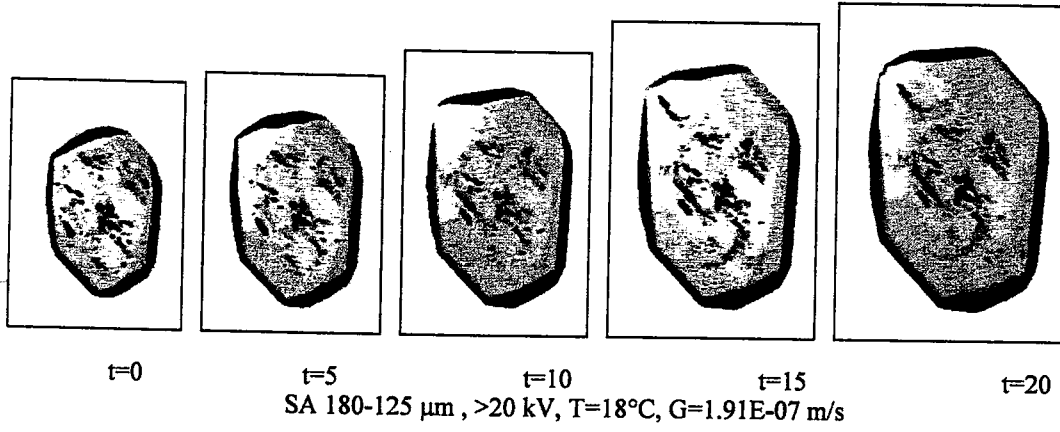


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=20°C, G=1.08E-07



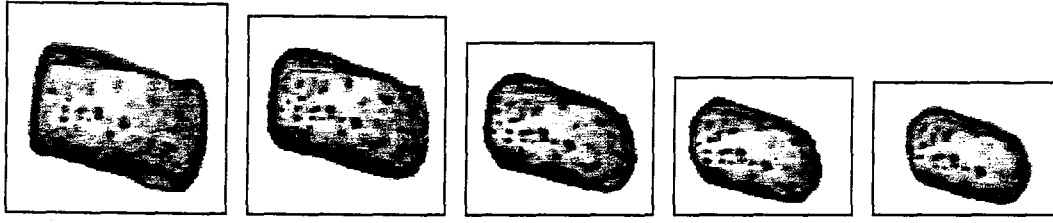
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=19°C, G=1.45E-07 m/s

Şekil F.1.8'nin devamı



Şekil F.1.8'nin devamı

**EK F-2 FARKLI BOYUTLU YÜZEY YÜKSÜZ SİATRİK ASİT MONOHİDRAT
AŞI KRİSTALLERİNİN 1 VOLT DC GERİLİM ALTINDA TEK
KRİSTAL ÖLÇÜM SİSTEMİNDE ÇEKİLEN BÜYÜME RESİMLERİ.**



t=0

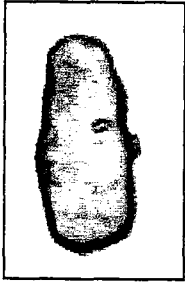
t=5

t=10

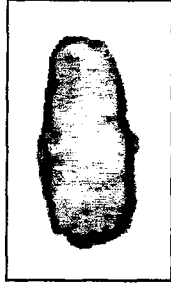
t=15

t=20

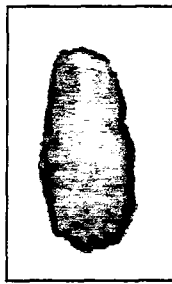
SA 180-125 μm , >20 kV, T=23.5°C, G=-0.76E-07 m/s, 1 Volt



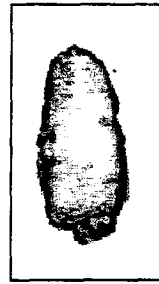
t=0



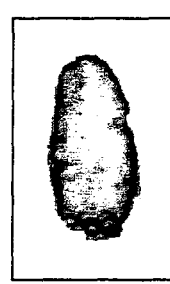
t=5



t=10



t=15



t=20

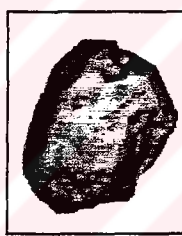
SA 180-125 μm , >20 kV, T=23°C, G=-0.33E-07 m/s, 1 Volt



t=0



t=5



t=10



t=15

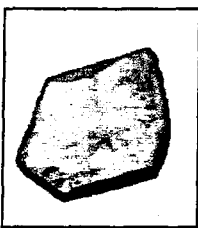


t=20

SA 180-125 μm , >20 kV, T=22.5°C, G=0.21E-07 m/s, 1 Volt



t=0



t=5



t=10



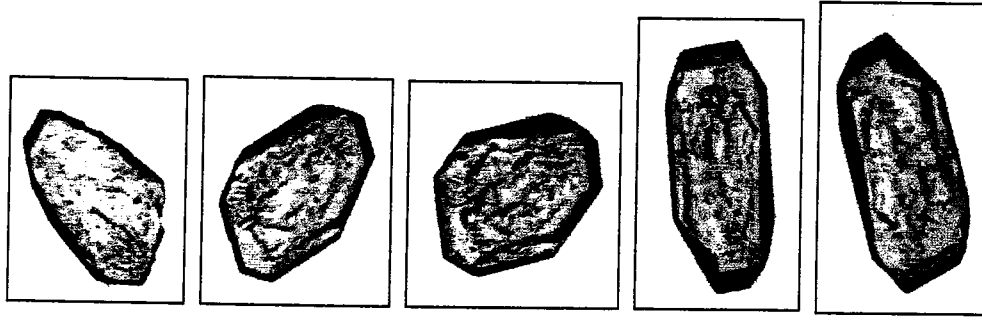
t=15



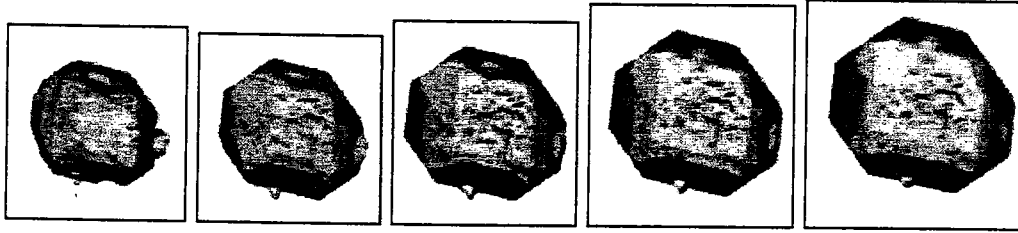
t=20

SA 180-125 μm , >20 kV, T=22°C, G=0.47E-07 m/s , 1 Volt

Şekil F.2.1 20 kV'a kadar ayrılmamış -180+125 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



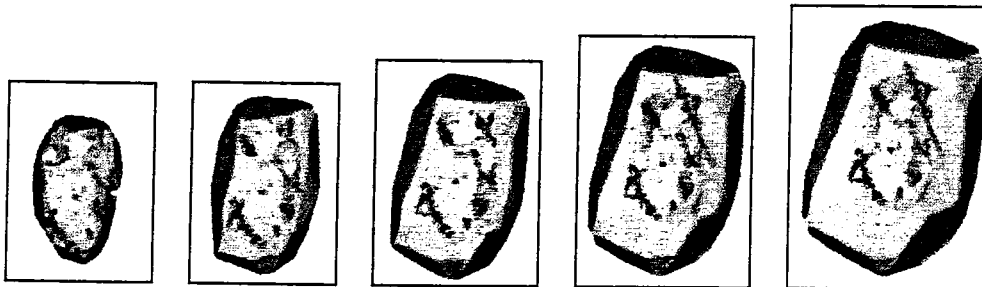
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=21°C, G=0.6E-07 m/s, 1 Volt



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=20°C, G=0.92E-07 m/s, 1 Volt

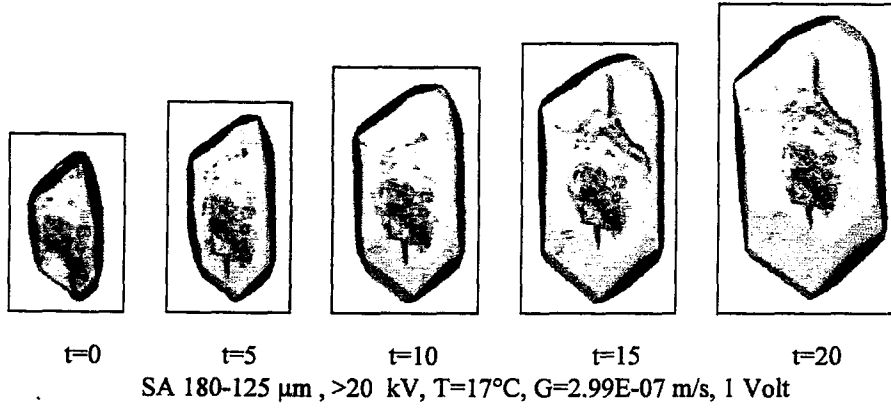


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=19°C, G=1.44E-07 m/s, 1 Volt

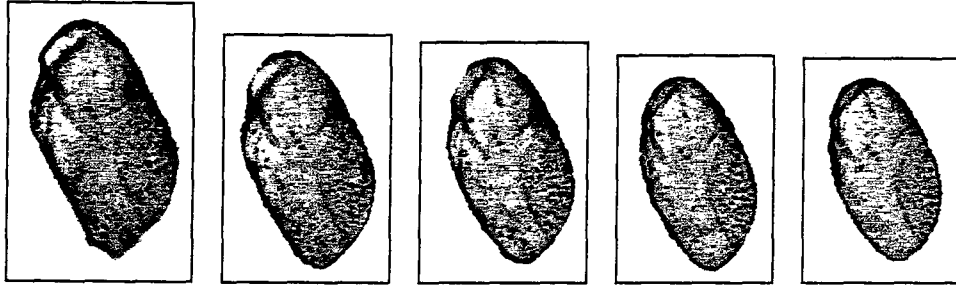


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 180-125 μm , >20 kV, T=18°C, G=2.3E-07 m/s, 1 Volt

Şekil F.2.1'nin devamı

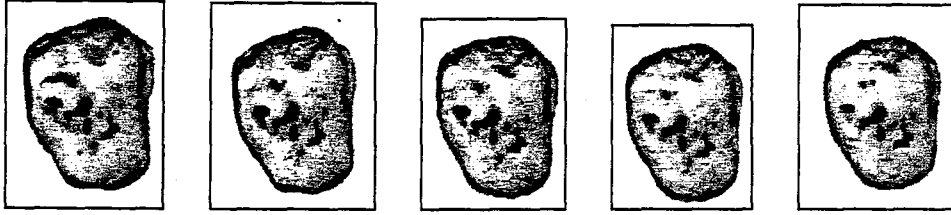


Şekil F.2.1'nin devamı



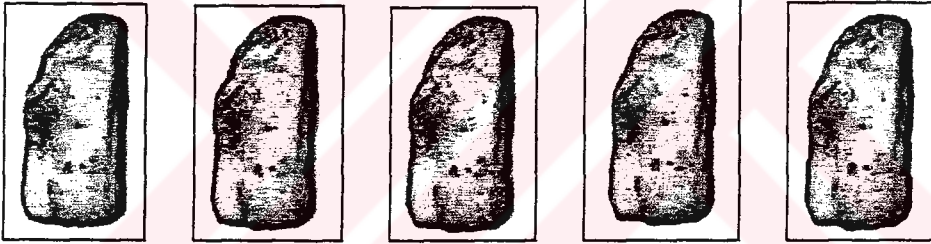
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20

SA 300-212 μm , >20 kV, T=24°C, G=-0.85E-07 m/s, 1 Volt



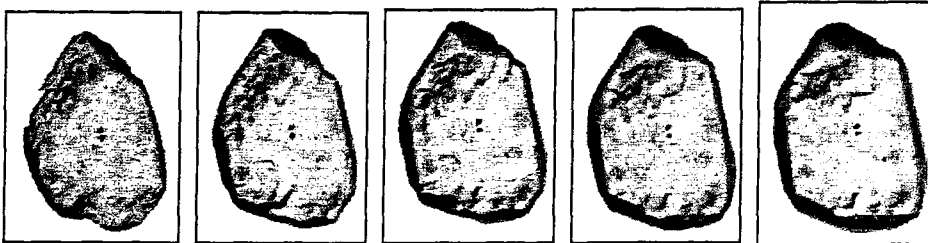
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20

SA 300-212 μm , >20 kV, T=23.5°C, G=-0.41E-07 m/s, 1 Volt



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20

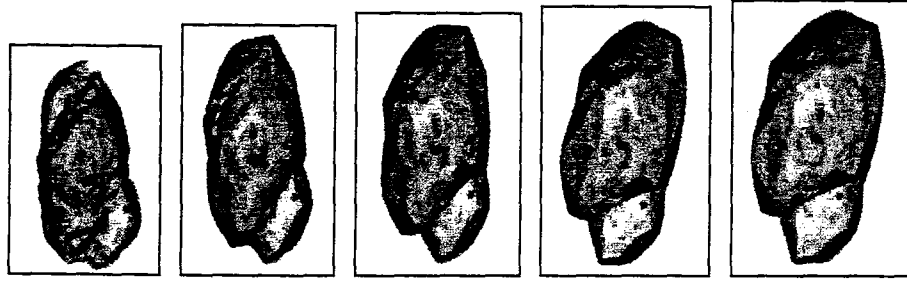
SA 300-212 μm , >20 kV, T=23°C, G=0.053E-07 m/s, 1 Volt



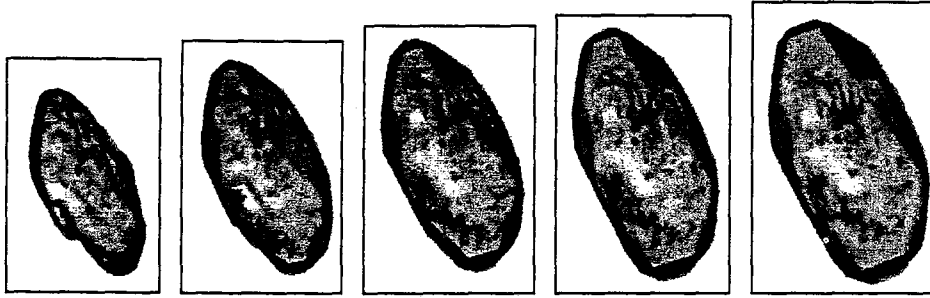
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20

SA 300-212 μm , >20 kV, T=22°C, G=0.42E-07 m/s, 1 Volt

Şekil F.2.2 20 kV'a kadar ayrılmamış -300+212 μm boyutlu sitrik asit monohidrat aşırı kristallerinin 1 Volt gerilim varlığında tek kristal ölçüm sisteminde çekilen farklı konsantrasyonlardaki büyüme ve çözünme resimleri.



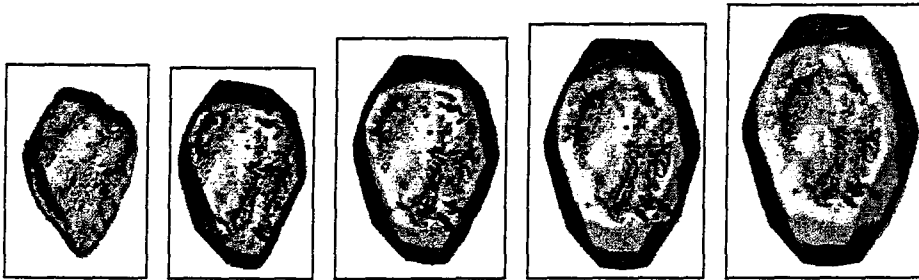
t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 300-212 μm , >20 kV, T=21°C, G=0.86E-07 m/s, 1 Volt



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 300-212 μm , >20 kV, T=20°C, G=1.45E-07 m/s, 1 Volt

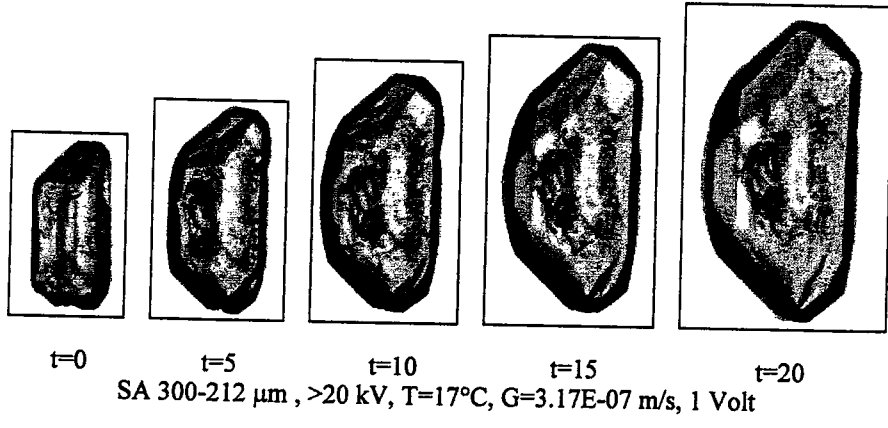


t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 300-212 μm , >20 kV, T=19°C, G=1.98E-07 m/s, 1 Volt



t=0 t=5 t=10 t=15 t=20
SA 300-212 μm , >20 kV, T=18°C, G=2.34E-07 m/s, 1 Volt

Şekil F.2.2'nin devamı



Şekil F.2.2'nin devamı

ÖZGEÇMİŞ

Askar İLYASKAROV, 1967 yılında Kazakistan'ın Şımkent şehrinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini No.43 Şımkent Ortaokulun'da tamamladı. 1984 yılında Kazak Kimya Teknolojileri Enstitüsü Proses Kontrol kürsüsünde öğrenimine başladı ve 1992 yılında kimya yüksek mühendisi olarak mezun oldu. 1994 yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında doktora öğrenimine başladı.

