

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POTASYUM DİHİDROJEN FOSFATIN  
NÜKLEASYONUNUN İLETKENLİK TAKİBİ İLE  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kim. Müh. Ayşe Kübra SERTBAŞ  
506051003**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Aralık 2007  
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Ocak 2008**

**Tez Danışmanı : Doç.Dr. G. Yıldız YÜKSEL  
Diğer Jüri Üyeleri Doç.Dr. Özgül ÖZCAN  
Doç.Dr. Sibel TİTİZ SARGUT**

**OCAK 2008**

## ÖNSÖZ

Bir kristalizasyon işlemi sonucu oluşan ürünün özelliklerinin geliştirilmesi, bu işlemi oluşturan kademelerin ve bu kademeleri etkileyen olayların bilinmesi ile mümkündür. Bu çalışma da, potasyum dihidrojen fosfatın nükleasyonuna katkıların etkisini araştırmak amacıyla yapılmıştır.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren değerli hocam Sayın Doç.Dr. G. Yıldız YÜKSEL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine bu çalışma sırasında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan başta Dr. Abdullah CEYHAN, Kim.Yük.Müh. Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölümü'nün tüm değerli hocalarına teşekkürü bir borç bilirim. Eğitim hayatım boyunca beni destekleyen aileme ve yakın dostlarıma da ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Aralık,2007

Ayşe Kübra SERTBAŞ

## İÇİNDEKİLER

<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>v</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>vi</b>
<b>ÖZET</b>	<b>vii</b>
<b>SUMMARY</b>	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
1.1. Giriş ve Amaç	1
<b>2. KRİSTALİZASYON</b>	<b>3</b>
2.1. Aşırı Doymuluk ve Yarı-kararlılık	3
2.1.1. Yarı-kararlı bölge genişliği	5
2.2. Nükleasyon	6
2.2.1. Nükleasyon hızı ölçümü	8
2.3. Katkıların Nükleasyona Etkisi	11
2.4. Kristal Büyümesi	12
2.4.1. Kristal büyüme hızını etkileyen parametreler	12
2.4.2. Kristal büyüme ve çözünme hızlarının ölçüm yöntemleri	13
<b>3. POTASYUM DİHİDROJEN FOSFAT KRİSTALİZASYONU</b>	<b>14</b>
3.1. Potasyum Dihidrojen Fosfat Hakkında Genel Bilgiler	14
3.2. Potasyum Dihidrojen Fosfat Üzerine Yapılan Çalışmalar	14
<b>4. DENEYSEL YÖNTEMLER</b>	<b>21</b>
4.1. Yarı-kararlı Bölge Ölçüm Yöntemleri	21
4.1.1. Bekleme süresi deneyleri	21
4.1.2. Politermal yöntemle yapılan deneyler	24
4.2. Analiz Yöntemleri	25
<b>5. KRİSTALİZASYON</b>	<b>26</b>
5.1. Potasyum Dihidrojen Fosfatın Bekleme Süresinin Ölçülmesi	26
5.2. Potasyum Dihidrojen Fosfatın Katkısız ve Katkı İçeren Ortamlarda Nükleasyon Kinetiğinin İncelenmesi	30
5.2.1. 200 mL lik nükleasyon hücresinde yapılan çalışmalar	30
5.2.2. 50 mL lik nükleasyon hücresinde yapılan çalışmalar	32
<b>6. SONUÇLAR</b>	<b>36</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>38</b>
<b>EKLER</b>	<b>40</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	<b>64</b>

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 3.1</b>	: KDP'nin Katkılı ve Katkısız Çözeltilerinin Yarı-kararlı Bölge Genişlikleri	16
<b>Tablo 5.1</b>	: Tüplerle Yapılan Bekleme Süresi Deney Sonuçları	29
<b>Tablo 5.2</b>	: 200 mL'lik hücrede saf KDP'nin nükleasyon deneyi sonuçları	31
<b>Tablo 5.3</b>	: KDP'nin 25 °C/sa Soğutma Hızı ile Çeşitli Katkıların Varlığında Yapılan Yarı-kararlı Bölge Ölçümü Deney Sonuçları	32
<b>Tablo 5.4</b>	: 50 mL lik Hücrede Katkısız KDP'nin Nükleasyon Deneyi Sonuçları	34
<b>Tablo 5.5</b>	: 50 mL lik Hücrede Katkı İçeren KDP'nin Nükleasyon Deneyi Sonuçları	35

## ŞEKİL LİSTESİ

<b>Şekil 2.1</b>	: Çözünürlük ve Aşırı Doygunluk Grafiği	4
<b>Şekil 2.2</b>	: Nükleasyon Çeşitleri	6
<b>Şekil 2.3</b>	: Aşırı Doygunluktan Uzaklaşma Eğrisi	10
<b>Şekil 3.1</b>	: KDP Çözeltisinin 15,5 °C/saat Soğutma Hızıyla, Katkılı ve Katkısız Ortamlarda Çözünürlük Eğrileri ve Yarı-kararlı Bölge Genişlikleri	17
<b>Şekil 3.2</b>	: Büyüme Hızının KDP Kristalinin [100] ve [001] Yönleri Boyunca Çözeltideki Cr(III) Derişimine Bağlılığı	19
<b>Şekil 4.1</b>	: Bekleme Süresi ve Nükleasyon Sıcaklığı Ölçme Düzeneği	22
<b>Şekil 4.2</b>	: KDP'nin Suda Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi	23
<b>Şekil 4.3</b>	: 50 mL Hacminde Hücre ve Deney Düzeneği	24
<b>Şekil 5.1</b>	: KDP Çözeltisinin Kriyostat Başlangıç Sıcaklığı 10°C iken, 19°C Son Sıcaklıkta Bekleme Süresi Ölçümü	27
<b>Şekil 5.2</b>	: KDP Çözeltisinin Kriyostat Başlangıç Sıcaklığı 12°C iken, 21°C Son Sıcaklıkta Bekleme Süresi Ölçümü	27
<b>Şekil 5.3</b>	: KDP Çözeltisinin Kriyostat Başlangıç Sıcaklığı 12°C iken, 21°C Son Sıcaklıkta Bekleme Süresi Ölçümü	28
<b>Şekil 5.4</b>	: 200 mL lik Hücrede, Katkısız KDP Çözeltisinin Nükleasyon Hız Sabiti ve Nükleasyon Mertebesinin Belirlenmesi	30
<b>Şekil 5.5</b>	: 50 mL lik Hücrede, Katkısız KDP Çözeltisinin Nükleasyon Hız Sabiti ve Nükleasyon Mertebesinin Belirlenmesi	33
<b>Şekil 5.6</b>	: 1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Katkılı KDP Çözeltisinin Nükleasyon Deneyi Sonuçları	34
<b>Şekil A.1</b>	: 5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:1	41
<b>Şekil A.2</b>	: 5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:2	41
<b>Şekil A.3</b>	: 5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:3	42
<b>Şekil A.4</b>	: 5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:4	42
<b>Şekil A.5</b>	: 5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:5	43
<b>Şekil A.6</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:6	43
<b>Şekil A.7</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:7	44
<b>Şekil A.8</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:8	44
<b>Şekil A.9</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:9	45
<b>Şekil A.10</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:10	45

<b>Şekil A.11</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:11	46
<b>Şekil A.12</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:12	46
<b>Şekil A.13</b>	: 8,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:13	47
<b>Şekil A.14</b>	: 24,2°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:14	47
<b>Şekil A.15</b>	: 24,9°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:15	48
<b>Şekil A.16</b>	: 24,8°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:16	48
<b>Şekil A.17</b>	: 24,6°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:17	49
<b>Şekil A.18</b>	: 24,5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:18	49
<b>Şekil A.19</b>	: 24,6°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:19	50
<b>Şekil A.20</b>	: 24,5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:20	50
<b>Şekil A.21</b>	: 25,2°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:21	51
<b>Şekil A.22</b>	: 38,1°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:22	51
<b>Şekil A.23</b>	: 37,6°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:23	52
<b>Şekil A.24</b>	: 36,5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:24	52
<b>Şekil A.25</b>	: 36,2°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:25	53
<b>Şekil A.26</b>	: 38,5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:26	53
<b>Şekil A.27</b>	: 36,2°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:27	54
<b>Şekil A.28</b>	: 37,6°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:28	54
<b>Şekil A.29</b>	: 37,6°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:29	55
<b>Şekil A.30</b>	: 38,5°C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:31	55
<b>Şekil A.31</b>	: 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney no:1	56
<b>Şekil A.32</b>	: 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney no:2	56
<b>Şekil A.33</b>	: 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney no:3	57
<b>Şekil A.34</b>	: 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney no:4	57
<b>Şekil A.35</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 1	58

<b>Şekil A.36</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 2	58
<b>Şekil A.37</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 3	59
<b>Şekil A.38</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 4	59
<b>Şekil A.39</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 5	60
<b>Şekil A.40</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 1	60
<b>Şekil A.41</b>	: 25°C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 2	61
<b>Şekil A.42</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 3	61
<b>Şekil A.43</b>	: 25°C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 4	62
<b>Şekil A.44</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 1	62
<b>Şekil A.45</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 2	63
<b>Şekil A.46</b>	: 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 3	63

# POTASYUM DİHİDROJEN FOSFATIN NÜKLEASYONUNUN İLETKENLİK TAKİBİ İLE İNCELENMESİ

## ÖZET

Potasyum dihidrojen fosfatın (KDP) tek kristali, özellikle lazer ışını ile çalışan cihazlarda kullanılmaktadır. Bu alanda kullanılacak olan tek kristalin büyük boyutlarda olmasının yanı sıra optik olarak kusursuz olması da istenir.

Yüksek sıcaklıkta doymuş KDP çözeltisinin soğutulması yöntemiyle optimum sürede büyük boyutlarda KDP kristali üretebilmek için, kristal büyüme hızının artırılması gerekir. Bu amaçla, çözeltiliye verilen aşırı doymuşluk miktarı artırılabilir gibi, KDP nin kristalizasyon kinetiğini etkileyen katkılar ilave edilebilir. Ancak, çok yüksek aşırı doymuşluk miktarları nükleasyona neden olur. Katkı olarak ilave edilen maddeler ise ürün KDP'nin safsızlık içermesine neden olabilir.

Bu çalışmada, nükleasyona neden olmadan, düzgün ve büyük boyutta KDP kristali üretilebilmesi için uygulanabilecek kristalizasyon şartlarını araştırmak amacıyla, yüksek sıcaklıktaki doymuş KDP çözeltisinin, katkısız ve katkılı ortamlarında bekleme süresi ölçümleri ve politermal yöntemle yarı-kararlı bölge ölçümleri yapılmıştır. Katkı olarak KDP ile ortak iyonlar içeren maddeler kullanılmıştır. Ayrıca kristalizasyon ortamının iletkenliği sürekli ölçülerek, iletkenlik değişimleri ile kristalizasyon kinetiği arasında bir bağlantı kurulmaya çalışılmıştır.

KDP'nin bekleme süresine ilişkin ne 200 mL'lik nükleasyon hücresinde ne de deney tüplerinde tekrarlanır sonuçlar elde edilememiştir. Benzer şekilde 200 mL'lik nükleasyon hücresinde potasyum dihidrojen fosfatın nükleasyonuna ait tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. Bununla birlikte iletkenlik takibinin gözle görülen bulanıklık sıcaklığını belirlemede kullanılacak bir özellik olduğu sonucuna varılmıştır.

50 mL'lik nükleasyon hücresinde ise politermal yöntemle tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Bu hücreyle yapılan deneylerde kullanılan katkılardan sadece KOH katkısı yarı-kararlı bölgeyi daraltmıştır. KDP çözeltisi ile ortak iyonları bulunan katkılardan  $K_3PO_4$ , genişlik üzerine bir etki yapmazken;  $MgHPO_4$ ,  $H_3PO_4$  ve  $Ca(H_2PO_4)_2$  sırasıyla artan miktarlarda yarı-kararlı bölgeyi genişletmiştir.



# INVESTIGATION OF POTASSIUM DIHYDROGEN PHOSPHATES NUCLEATION BY CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

## SUMMARY

Potassium dihydrogen phosphate (KDP) single crystal is being used specially in devices working with laser ray. Besides being large in size, the single crystal used in this area should be optically perfect as well.

To produce KDP single crystals as large as in an optimum time by cooling saturated KDP solution, crystal growth rate should be increased. For this purpose, supersaturation level of the solution may be increased or additives may be added which affect crystallization kinetics of KDP. However, high levels of supersaturation cause nucleation and additives may cause the product to contain impurity.

The aim of this study is to define the crystallization conditions required to produce smooth and as big as possible KDP crystals without causing nucleation and crystal contamination. For this aim, salts which contain common ions with KDP added to the solutions saturated at high temperature, and induction times and metastability limit was measured. Additionally conductivity of the crystallization medium measured continuously. A relation between the change in the conductivity and crystallization kinetics of KDP examined.

It is found that to use the conductivity measurement as a control magnitude is possible in experiments in which nucleation observed by naked eye. Recurring results could not be obtained from the 200 mL nucleation cell for both metastability width and induction time. With the 50 mL nucleation cell recurring results obtained and metastability width determined. According to these results as KOH reduce the metastability width,  $K_3PO_4$ ,  $MgHPO_4$ ,  $H_3PO_4$  and  $Ca(H_2PO_4)_2$  enhanced it.

# 1.GİRİŞ

## 1.1 Giriş ve Amaç

Potasyum dihidrojen fosfat (KDP) en iyi bilinen elektro-optik kristallerin başında gelmektedir. KDP ve izomerleri ADP, DKDP, DADP nin sulu çözeltilerinden büyük boyutta kristalleri büyütülebilmektedir.

Füzyon araştırmalarında kullanılan çok yüksek enerjili lazerler, frekans dönüştürücüler ve elektro-optik anahtarlarda, büyük boyutta nonlinear kristaller kullanılmaktadır. Amerika ve Fransada yapılmakta olan lazerlerde, 50- 100 cm aralığında boyutlara sahip olan kristallere ihtiyaç duyulmaktadır. KDP ve analogları, fiziksel özellikleri sayesinde bu uygulamalarda kullanılabilen tek nonlinear kristallerdir. Bu kristalleri elde etmek için kullanılan eski yöntemlerde, büyüme hızı 0.5-1 mm/gün iken, büyüme süreleri 1-2 yılı bulabilmekteydi ve bu işlemler düşük verimli ve yüksek maliyetli olmaktadır. Daha büyük kristal ihtiyaçı ile birlikte, optik kalite sağlayarak büyüme hızını artırma çalışmaları başlamıştır.

Hızlı büyütme teknikleri ile boyutları 90 cm'ye yaklaşan kristaller 1-2 ay gibi bir sürede büyütülebilmektedir. Bununla birlikte bu teknikler bu işlemlerin kararlı olması zordur çünkü yüksek hız elde etmek için gerekli yüksek aşırı doğunluklar çözeltide ani nükleasyona neden olabilmektedir. Çözeltinin kararlılığı, ağır metal saflığı, çözeltinin gördüğü ön işlemler, kristalizör dizaynı, hidrodinamik koşullar, sıcaklık düşüş hızı gibi pek çok farklı koşula bağlıdır. Bu sebeple ortamın büyümeye etkilerinin araştırılarak; büyüme şartlarının, büyüme mekanizmasının ve kristal özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir.

Çözeltilerin yarı-kararlı bölge genişliklerini artırarak, kararlılıklarını artırmak mümkündür. Yarı-kararlı bölgeyi genişletmenin yollarından biri çözeltiyi ağır metal safsızlıklarından kurtarmaktır. Bir diğer yöntem ise katkı kullanmaktır.

Bu çalışmada büyük boyutlarda potasyum dihidrojen fosfat kristali elde edebilmek için gerekli kristalizasyon şartlarının araştırılması amaçlanmıştır. nce saf ortamda çözeltinin davranışı incelenecek, bekleme süresi ve yarı-kararlı bölgesi genişliği belirlenecektir. Daha sonra çözeltiye KDP ile ortak iyon içeren katkılar ilave edilecek ve yarı-kararlı bölge üzerine olan etkileri gözlemlenecektir.

## 2. KRİSTALİZASYON

Kristalizasyon, pek çok malzemenin üretiminde kullanılan bir saflaştırma ve ayırma tekniğidir. Çözeltiden ürün olarak kristal elde edilen bir faz değişimi olarak tanımlanabilir.

Kristalizasyon üç aşamada oluşur:

- a) Çözeltinin aşırı doymun hale gelmesi: Aşırı doymunluğa ulaşılmadan kristalizasyon gerçekleşemez. Fakat bu durum tek başına kristalizasyon için yeterli değildir.
- b) Nükleasyon aşaması: Aşırı doymunluğa ulaşmış çözeltide tanecik (katı yüzey) oluşması olayıdır ve kristalizasyon için yeter şarttır.
- c) Kristal büyüme aşaması: Aşırı doymun çözeltide meydana gelen kristal partiküllerinin derişim itici gücü ile büyümesi yer alır. Bu olay, sıvı fazdan katı faza kütle aktarımı yolu ile olur.

### 2.1 Aşırı Doymunluk ve Yarı-kararlılık

Çözelti, iki ya da daha fazla maddenin homojen karışımından oluşur. Belli bir sıcaklıkta belli miktardaki çözücünün çözebileceği maksimum bir miktar vardır. Bu miktara ulaşan çözeltiye doymun çözelti denir. Verilen koşullarda doymun çözelti oluşması için gerekli miktara çözünebilirlik denir [1].

Doymun bir çözelti belirli bir sıcaklıkta katı fazı ile termodinamik olarak dengededir. Bununla birlikte doymunluğundan fazla miktarda katı içeren çözeltiler hazırlamak mümkündür. Bu çözeltiler aşırı doymun çözeltiler olarak adlandırılırlar. Termodinamik olarak dengesiz olan bu çözeltiler ise denge durumuna dönme eğilimindedir. Bu eğilim, çözelti derişimi ile doymunluk derişimi arasındaki farkla “ $\Delta C$ ” orantılı olarak gelişir. Kısaca,  $\Delta C$ , hem nükleasyonun oluşmasında hem de ortamdaki çekirdekçik veya kristallerin büyümesinde ana etkiyi oluşturur.

Aşırı doymunluk genelde üç şekilde ifade edilir:

a) Aşırı doymunluk derecesi :  $\Delta C = C - C_0$  (2.1)

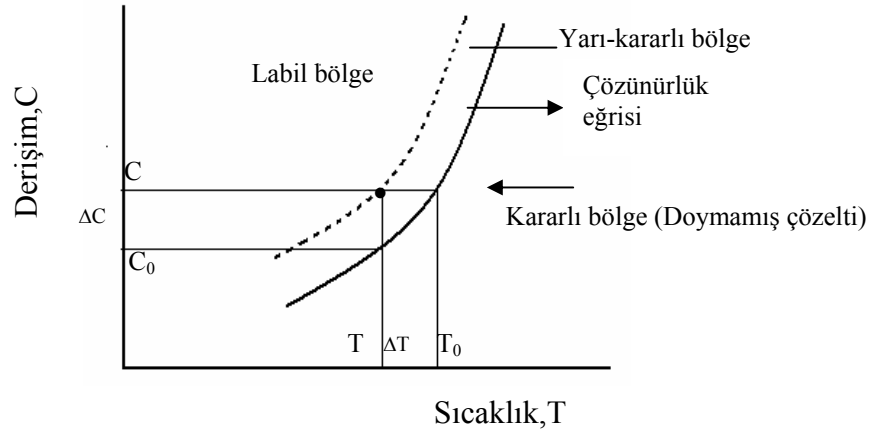
b) Aşırı doymunluk oranı :  $S = C/C_0$  (2.2)

c) Bağıl aşırı doymunluk :  $\sigma = \Delta C/C_0 = S - 1$  (2.3)

C çözelti derişimi,  $C_0$  ise belirlenen sıcaklıkta denge doymunluğudur.

Ani çekirdeklenmenin gerçekleştiği veya gerçekleşmediği aşırı doymun çözeltileri sınıflandırmak amacıyla Ostwald, kararsız (labile) ve yarı kararlı (metastable) terimlerini kullanmıştır [2].

Şekil 2.1' de çözünürlüğü sıcaklıkla artan bir madde için çözünürlük-aşırı doymunluk grafiği görülmektedir. Alttaki devamlı çizgi çözünürlük eğrisidir. Üstteki aşırı doymunluk eğrisi ise, kontrolsüz, kendi kendine kristalizasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları ve derişimleri göstermektedir. Ancak bu çizgi, çözünürlük eğrisi kadar iyi belirlenmemektedir. Bu çizginin diyagramdaki yeri, karıştırma, aşırıdoymunluğun yaratıldığı hızdan, safsızlıklardan, çözeltinin ısısıl geçmişinden etkilenmektedir.



Şekil 2.1 : Çözünürlük ve Aşırı Doymunluk Grafiği [3].

Aşırı doymunluk eğrisinin yerinin kesin belirlenememesine rağmen, çözünürlük eğrisinin üzerinde bir yarı-kararlı bölge vardır ve böylece grafik üç bölgeye ayrılarak incelenebilir.

1. Kararlı bölgede kristalizasyon imkansızdır.
2. Yarı-kararlı bölge, belirli hidrodinamik şartlar altında o maddenin değişik sıcaklıklarda erişebileceği en yüksek derişim değerleri ile çözünürlük değerleri arasında kalan kısımdır. Burada, ani kristalizasyon olmadan, ortamda bir aşırı kristali olması halinde kristal büyümesi gerçekleşebilir.
3. Kararsız bölge ani kristalizasyon bölgesidir [2].

Bir sistemde aşırı doyunluk aşağıdaki yöntemlerle yaratılabilir.

- a) Çözünürlüğün sıcaklığa bağımlılığından yararlanılabilir. Çözünürlük sıcaklıkla artıyorsa, doyun çözelti soğutularak aşırı doyun hale getirilir.
- b) Çözücü buharlaştırılabilir.
- c) Buharlaştırma ve soğutma birlikte yapılabilir (adyabatik soğutma).
- d) Çözücü ile karışabilen ikinci bir çözücü ekleyerek çözünürlük düşürülebilir.
- e) Ortak iyon içeren ikinci bir maddenin çözülmesiyle çözünürlük düşürülebilir.
- f) Kimyasal reaksiyonlarla aşırı doyunluk yaratılabilir [3].

### **2.1.1 Yarı-kararlı bölge genişliği**

Yarı-kararlı bölgeyi etkileyen dış faktörler arasında hidrodinamik şartlar, karıştırma hızı, çözeltinin fiziksel saflığı, çözeltinin ısıl geçmişi, yabancı iyonların bulunması, soğutma hızı, ultrasonik ses sayılabilir.

Çözeltinin doğası kadar içerdiği safsızlıklar da yarı-kararlı bölge üzerinde etkilidir. Pek çok çalışmaya rağmen safsızlık derişiminin büyüme mekanizmasına etkisi de tam olarak anlaşılamamıştır. Pek çok durumda çok küçük miktarlar nükleasyon kinetiğini etkilemektedir. Bu, katkının çekirdekçik üzerinde adsorbe olmasının çekirdekçik serbest enerjisini ve nükleasyon mekanizmasını değiştirmesi ile açıklanabilir.

Yarı-kararlı bölge genişliği iki yöntemle tayin edilmektedir; izotermal ve politermal yöntemler.

İzotermal yöntemde amaç, çözeltide aşırı doyunluğa en hızlı şekilde ulaşılarak kristalizasyon oluşumu için gerekli süreyi belirlemektir. “Bekleme süresi” olarak

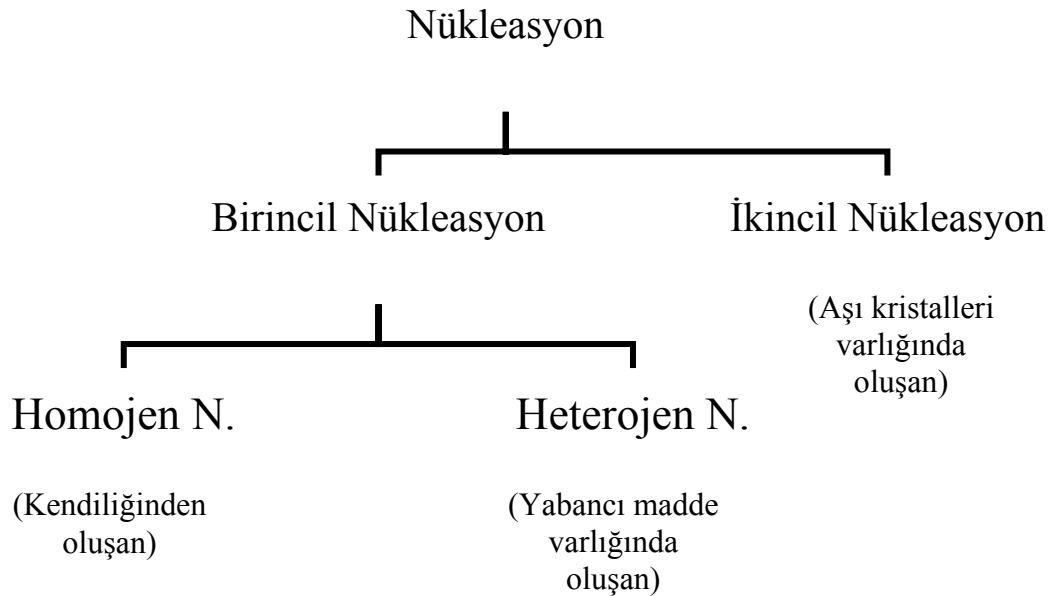
adlandırılan bu süre,  $t_{ind}$ , eğer çözeltinin soğuması için geçen zamandan daha uzunsa güvenli sonuçlar verir.

Politermal yöntemde ise çözelti doyumluk sıcaklığından belirli bir hızla soğutulur ve görülen ilk kristallerin oluştuğu veya iletkenlik gibi fiziksel özelliklerin sıcaklığa bağımlılığında bir süreksizliğin başladığı sıcaklık ölçülür. İki sıcaklık arasındaki fark maksimum aşırı soğuma,  $\Delta T_{max}$  'tır.

## 2.2 Nükleasyon

Aşırı doyumluk ya da aşırı soğutma kristalizasyonun başlaması için tek başına yeterli değildir. Kristallerin oluşabilmesi için çözeltide kristalizasyon için merkez görevi görececek çekirdekçik ya da embriyo denilen katı partiküllere ihtiyaç vardır.

Nükleasyon kendiliğinden olabildiği gibi dışarıdan bir etkiyle de gerçekleşebilir. Bununla birlikte nükleasyonun kendiliğinden mi yoksa dışarıdan bir etkiyle mi gerçekleştiği her zaman bilinmemektedir. Nükleasyon birincil ve ikincil nükleasyon olarak iki sınıfa ayrılır.



Şekil 2.2 : Nükleasyon Çeşitleri

Birincil nükleasyon, içinde kristal madde içermeyen sistemleri kapsar. Birincil nükleasyon kendi içinde ikiye ayrılır; homojen ve heterojen nükleasyon.

Homojen nükleasyon, aşırı doymun çözeltilerde çekirdek oluşumunun kendi kendine yani moleküllerin bir araya gelmesi ile oluşan çekirdeklenme biçimidir. Bununla birlikte aşırı doymun bir çözeltide kararlı bir kristal çekirdekçığının nasıl oluştuğu kesin olarak bilinmemektedir. Yerel derişim dalgalanmaları çekirdekçik kümeleri oluşmasına sebep olur. Buların çoğu büyümeden yok olur. Eğer belli bir büyüklüğe ulaşırsa kararlı hale gelir. Homojen nükleasyon hızı, birim zamanda ve birim hacimde oluşan bu kristalizasyon merkezlerinin sayısı olarak tanımlanabilir.

Homojen nükleasyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişki ise,

$$J = K_n \exp(-E/RT) \quad (2.4)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Buradaki E, bir çekirdekçik oluşturmak için gerekli minimum enerjiyi ifade eder. Bu da çekirdekçiknin yüzey oluşumu için gerekli enerji ile hacim oluşumu için gerekli enerjinin toplamına eşittir. Nükleasyon hızının aşırı doymunluğa bağıllığı ise

$$J = K_n \exp(-B/\ln^2 S) \quad (2.5)$$

ifadesiyle tanımlanır. Bu eşitlikten çıkan sonuçlar, nükleasyon hızının aşırı doymunluğa bağıllığının logaritmik oluşu, aşırı doymunluğun artmasıyla nükleasyon hızının artmasıdır.

Homojen nükleasyon teorileri endüstriyel uygulamalarda geçerli olamamaktadır. Bu nedenle eşitlikler ampirik ifadelerle tanımlanmıştır.

$$J = K_n \Delta C_{\max}^n \quad (2.6)$$

Burada,  $\Delta C_{\max}$  maksimum aşırı doymunluk miktarını, n nükleasyon mertebesini gösterirken,  $K_n$  de nükleasyon hız sabitini belirtmektedir.

Heterojen nükleasyon, yabancı katı yüzey varlığında gerçekleşir. Böyle bir sistemdeki nükleasyon genellikle homojen sistemdekinden daha düşük bir aşırı doymunlukta gerçekleşmektedir. Bunun sebebi, aşırı doymun bir çözeltide bulunan yabancı bir maddenin genellikle nükleasyon için gerekli enerjiyi düşürmesidir [2].



İkincil nükleasyon ise aşırı doymun çözeltide çözünen maddenin kristallerinin bulunmasıyla oluşur. Bu kristaller nükleasyon olayında katalizör görevi görür ve bunun sonucunda homojen nükleasyon için gerekli olandan daha düşük bir aşırı doymunlukta nükleasyon gerçekleşir. Yapılan pek çok araştırmaya rağmen ikincil nükleasyonun kinetiği ve mekanizmasının çok azı anlaşılabilmiştir.

### 2.2.1 Nükleasyon hızı ölçümü

Bölüm 2.1.1’de anlatılan yarı-kararlı bölge genişliğinin belirlenmesi yöntemleri, nükleasyon hızını belirlemede kullanılmaktadır. Nvlyt’in politermal yöntemi olarak adlandırılan yöntemde nükleasyon hız eşitliği şu şekilde açılabilir;

$$J = K_n \Delta C_{\max}^n = q \cdot b \quad (2.7)$$

$$b = - dT/dt \quad (2.8)$$

$$q = \varepsilon (dC^*/dT) \quad (2.9)$$

Burada b, soğutma hızı, q ise çözelti 1 °C soğutulduğu zaman serbest çözeltinin birim kütesinden üretilen kristallerin kütesidir.

$$\varepsilon = R/[1 - c(R-1)]^2 \quad (2.10)$$

Aşırı soğuma ve aşırı doymunluk arasında ise aşağıdaki bağıntı vardır;

$$\Delta C_{\max} = (dC^*/dt) \Delta T_{\max} \quad (2.11)$$

Böylece 2.6 eşitliği şu şekilde yazılabilir;

$$\log b = (n-1)\log(dC^*/dt) - \log \varepsilon + \log k_n + n \log \Delta T_{\max} \quad (2.12)$$

(dC\*/dt) ifadesinin değeri, kullanılan maddenin sıcaklık-çözünürlük diyagramından elde edilebilir.

Politermal yöntemde farklı soğutma hızları verilerek elde edilen maksimum aşırı soğuma miktarlarının, bu soğutma hızlarına karşı logaritmik koordinatlarda çizilmesi lineer doğrular verir. Yukarıda çıkarılan eşitlik bunu göstermektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden nükleasyon hız mertebesi n, kayımından ise nükleasyon hız sabiti bulunabilmektedir.

İzotermal yöntemde ise genellikle aşırı doymunluğa ulaşılması ile kristallerin görünür hale gelmesi arasında bulunan zaman periyodu ölçülür. Bu zaman aralığı genellikle bekleme süresi olarak tanımlanır ve aşırı doymunluk seviyesi, karıştırma durumu, safsızlıkların varlığı, viskozite gibi durumlardan etkilenir.

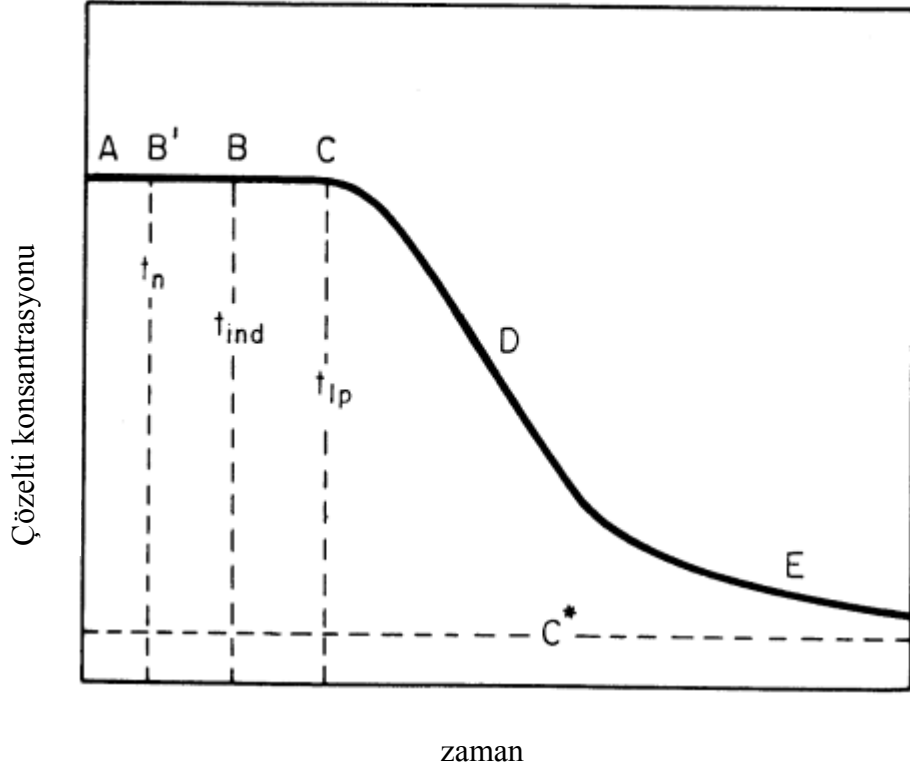
Aşırı doymun sistem içindeki bekleme süresi, ideal kararlı hal şartlarında ve aşırı doymunluğa ulaşıldığında hızlı çekirdeklenme tahmin edildiğini söyleyen klasik homojen çekirdeklenme teorisinden beklenenle terstir. Bu yüzden bekleme süresi birkaç kısımdan oluşmaktadır. Örneğin moleküler yığınları hemen kararlı hal dağılımına ulaşmak için belli bir gevşeme süresine ( $t_r$ ) ihtiyaç duyar. Ayrıca kararlı bir çekirdek oluşumu için  $t_n$  süresine ve çekirdeklerin görünebilir boyutlara büyümesi için  $t_g$  süresine ihtiyaç vardır. Bu sebeple bekleme süresi  $t_{ind}$ ,

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. Bu üç zamanı ayırmak oldukça güçtür.

Gevşeme süresi sistemin viskozitesi ve difüzyon hızının büyüklüğüne bağlıdır. Nielsen  $t_r$ 'nin  $10^{-17}D^{-1}$  ile orantılı olduğunu önermiştir. Burada  $D$ =difüzyon hızı ( $m^2/s$ ) dir. Bununla birlikte çok viskoz sistemlerde  $D$  değeri oldukça düşüktür. Dolayısıyla  $t_r$  çok yüksektir. Çekirdeklenme zamanı ( $t_n$ ), kritik çekirdek boyunu etkileyen aşırı doymunluğa bağlıdır. Büyüme zamanı bilinebilen çekirdek boyutuna ve gelişmenin ilk evrelerinde uygulanabilen büyüme hızına bağlıdır. Bu büyüklük, çekirdeğin büyüme hızı makro moleküllerle aynı büyüklükte olamayacağından tahmin edilemez, mekanizma oldukça farklı olabilir. Bazı sistemlerde, özellikle düşük aşırı doymunluklarda başka bir bekleme süresi gözlemlenebilir. Bunu bekleme süresinden ayırmak için yukarıda, sistemde ilk kristallerin görüldüğü nokta için gizli periyot terimi (latent period) kullanılmıştır ve burada önemli miktarlarda çekirdeklenme oluşması ya da çözeltilinin aşırı doymunluğunun kaybolması sistemde önemli değişikliklerin başlama noktası olarak tanımlanmıştır.

Şekil 2.2 tipik bir aşırı doymunluktan uzaklaşma eğrisinde bu olayların bazılarını grafiksel olarak göstermektedir. Aşırı doymunluk sıfır zamanında (A noktası) vardır ve kesin gecikme zamanı  $t_{ind}$ , ilk kristal görünmesinden önceki süredir. Tabi ki bu nokta çekirdeklenme zamanı  $t_n$  ( $B'$ ) değildir.



**Şekil 2.3 :** Aşırı Doygunluktan Uzaklaşma Eğrisi:  $c^*$ =denge doygunluğu,  $t_n$  = çekirdeklenme zamanı,  $t_{ind}$ =bekleme süresi,  $t_{ip}$ =gizli periyot

Çekirdek kritik boyuta ulaşamadığından kristalin gözlemlenebilir boyuta ulaşabilmesi için gerekli kesin zaman,  $(t_{ind}-t_n)$ 'dir. Bununla birlikte B noktasından sonra genellikle uzunca bir süre çözeltide, C noktasına gelinceye kadar önemli bir değişiklik gözlemlenmez. Bu nokta bazen gizli zaman ( $t_{ip}$ )'in sonu olarak bildirilir. D'de de aşırı doygunluktan hızlı bir uzaklaşma olur. Aşırı doygunluktan uzaklaşma bölgesinde kristal büyür. Denge noktası E'ye saatler hatta günler sürer. Çok yüksek aşırı doygunluklarda bekleme süresi ve gizli zaman çok kısa olabilir ve esasen ayırt edilemez.

Kristal çekirdeklerinin varlığı genellikle bekleme süresini azaltır, fakat onu yok etmesi zorunlu değildir. Hatta  $t = 0$  anında çekirdekli olan sistemlerde, görülen yeni kristaller oluşmadan önce, ölçülebilir bekleme süresi  $t_{ind}$  bulunur. İkinci çekirdeklenme ve bunların gizli zaman boyunca birçok çekirdeklenme görülmesi gerçek bekleme süresini yakalamayı zorlaştırır.

Bu nedenlerden, gizli zamanı sistemin daha pratik karakteristiği olarak kaydetmek tercih edilebilir. Gecikme ve gizli zamanı ile aşırı doygunluktan uzaklaşmayı

etkileyebilen faktörler; sıcaklık, karıştırma, kristalizasyon esnasında ısınma etkileri , çekirdek boyutu, çekirdek yüzey alanı ve safsızlıkların varlığıdır.

Bu yöntemlerle ulaşılan değerler, o andaki hidrodinamik şartlarda geçerli değerlerdir. Bu sebeple endüstriyel olarak kullanılması pek mümkün görünmemektedir. Yine de katkıların nükleasyon kinetiğine ve yarı-kararlı bölge genişliğine olan etkilerini görmek açısından çok yararlı olmaktadır.

Buradan hareketle çalışmamızda hem bekleme süresi tayini hem de politermal yöntemle potasyum dihidrojen fosfatın nükleasyon deneyleri yapılmıştır. Deney düzeneği ve yöntemleri, deneysel kısımda ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

### **2.3 Katkıların Nükleasyona Etkisi**

Sistem içinde safsızlıkların varlığı çekirdeklenme davranışını oldukça etkileyebilir. Örneğin sulu çözeltide çok az miktarda kolloidal madde varlığının çekirdeklenmeyi önleyebileceği ve ayrıca kullanılan yüzey aktif maddelerin de güçlü yavaşlatma etkisi sağlayabileceği çok uzun zamandır bilinmektedir. Özellikle  $Cr^{3+}$  ve  $Fe^{3+}$  gibi az miktardaki yabancı iyonlar inorganik tuzlarda benzer etkiye sahip olabilir.

Çekirdeklenmenin önlenmesi olayını açıklamak için şimdiye kadar yapılmış çalışmalar yeterli gelmemektedir. Fakat kesin davranış modelini açıklamak için başlangıç olabilir. Daha yüksek yüklü katyonlar daha güçlü geciktirme etkisine sahiptir, örneğin  $Cr^{3+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ni^{2+} > Na^{2+}$ . Bununla birlikte genellikle katkı derişiminde belli bir seviye aşıldığında (eşik derişimi) bu etki azalabilir. Yüksek molekül ağırlıklı maddeler ve katyonların etkileri de oldukça farklı olabilir. Örneğin yüksek molekül ağırlıklı maddelerin esas etkisi çekirdek üzerinedir. Bu maddeler çekirdeğin yüzeyine yapışarak aktifleşmesini önlerler. Diğer yandan katyonlar çözeltide yapı kırıcı olarak davranırlar.

Çözünebilir safsızlıkların varlığı ayrıca gecikme zamanını ( $t_{ind}$ ) etkileyebilir, fakat esasen etkiyi önceden tahmin etmek imkansızdır [2].

### **2.4 Kristal Büyümesi**

Aşırı doygun ya da aşırı soğutulmuş bir sistemde kararlı çekirdekçikler, oluşur oluşmaz büyümeye başlayarak görünür boyuttaki kristaller haline gelirler. Kristal

büyümesi, oluşan kristalin yüzeyi tarafından şekillendirilen bir difüzyon ve birleşme prosesidir.

Büyüme hızı ise verilen kristal yüzeyinin, yüze dik şekilde çıkışının hızı olarak tanımlanabilir [4].

Nükleasyonu takip eden kristal büyümesi, sistemde elde edilen ürünün partikül boyut dağılımını kontrol eder. Büyüme hızı ve şartları, ürün saflığında ve kristal habitinde çok etkilidir.

#### **2.4.1 Kristal büyüme hızını etkileyen parametreler**

Kristal büyüme hızını etkileyen önemli parametrelerden ikisi, safsızlıklar ve hidrodinamik şartlardır.

Kristallerin çözeltiden büyümesi sırasında safsızlık barındırması sonucu, çeşitli faktörlerin birleşimi olan bir etki ortaya çıkar. Bu faktörler arasında, ana maddenin ve safsızlıkların çözünürlükleri, iki maddenin molekülleri arasındaki etkileşim, ana maddenin ve safsızlık iyonlarının boyutları, kristalografik yapılarındaki benzerlikler sayılabilir. Bir safsızlık kristalin büyümesini bastırabilir, geliştirebilir ya da tamamen durdurabilir. Safsızlıklar genellikle belirli kristalografik yüzlerde etkili olurlar.

Büyüyen kristalin yüzeyine bağlı çözelti akışının hızını artırarak, büyüme işlemini kinetik rejime yönlendirmek kadar ağır metallerin saflaştırılması da büyüme hızını artıracaktır [2]. Ancak, safsızlık içeriğinin ve hidrodinamik koşulların çeşitlenmesi, bu özelliklerin büyüyen kristallerin optik kalitesinde etkili olmaları nedeniyle kısıtlıdır.

Büyüme hızının artışı, aşırı doymunluğu artırarak elde edilebilir. Fakat büyüme hızındaki herhangi belirgin bir artış, çözeltide ani nükleasyona ve kristalde büyük kusurlara sebep olabileceğinden çalışmalar genellikle düşük aşırı doymunluklarda yapılmıştır [5].

Yüksek soğutma hızlarında daha büyük ve kaliteli tek kristallerin büyüebilmesi ise temel olarak, çözeltilerin aşırı doymunluk bölgelerindeki kararlılıklarına bağlıdır. Bu da gerçekte çözeltilerin aşırı doymunluk bölgesindeki yarıkararlılık bölgesinin genişliğine bağlıdır. Yarı-kararlı bölge genişliği arttıkça kararlılıkta artar [6].

Çözeltinin kararlılığı; ağır metal içeriği, çözeltilere uygulanan ön işlemler, kristalizör dizaynı, hidrodinamik koşullar, sıcaklık düşüş hızı gibi pek çok farklı koşula bağlıdır. Bu değişkenlerin etkileri doğrudan araştırılabilir fakat genellikle deneysel veriler gerçek büyüme proseslerinde kantitatif bir değerlendirme olarak kullanılamaz. Çünkü bu deneyler genellikle küçük hacimli çözeltilerde gerçekleşir ki, soğutma ve hidrodinamik koşullar geniş kristalizörlerde çok farklıdır.

#### **2.4.2 Kristal büyüme ve çözünme hızlarının ölçüm yöntemleri**

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

- a) Lineer kristal büyüme ve çözünme hızının doğrudan ölçümüne dayanan tek kristal metodu. Tek kristal ölçümü, habit modifikasyonunun ve büyüme-çözünme mekanizmasının anlaşılması için kullanılmaktadır.
- b) Çözelti içindeki kristal kütlesinin ağırlık artışı veya azalışı ölçümüne dayanan kristal popülasyon ölçme metodu. Bu metod daha çok tasarım amacıyla kullanılmaktadır.
- c) Çok sayıda kristalin sabit aşırı doygunluktaki büyüme ve çözünme hızlarının akışkanlaşma koşullarında ölçümüne dayanan akışkan yatak ölçüm metodu. Gerçek kristalizör şartlarına oldukça uygun olan bu metod, toplam büyüme ve çözünme hızlarının ölçümünde kullanılmaktadır [7].

### **3. POTASYUM DİHİDROJEN FOSFAT KRİSTALİZASYONU**

#### **3.1 Potasyum Dihidrojen Fosfat Hakkında Genel Bilgiler**

Nükleer füzyon araştırmalarında kullanılan çok yüksek güçlü lazer sistemlerinde, elektro-optik anahtarlar ve frekans dönüştürücüleri için çok geniş boyutlu kristallere ihtiyaç duyulmaktadır. Gerekli tek kristallerin boyutları 50-100 cm'ye kadar ulaşmıştır. KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ile analogları DKDP ( $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}$ ) ve ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), fiziksel özellikleri ile son zamanlarda katı faz lazer kaynağı cihazlarında geniş kullanım alanı bulabilen nonlineer optik malzemelerdir. Bu özellikler, optik spektrumun geniş bir bölgesinde transparanlığı, yüksek lazer gücüne karşı yüksek bozunma eşiğini, geniş ve yüksek verimli frekans dönüşümünü içermektedir. Bunların yanı sıra geniş boyutlara büyüebilmesi de en önemli özelliklerindendir [5].

80'lerin ilk yıllarından itibaren KDP'nin düşük büyüme hızları ve uzun büyüme periyoduna dayanan geleneksel büyüme yönteminden kaynaklanan pek çok problemi gidermek ve büyük kristaller elde etmek için yeni, hızlı büyüme teknikleri geliştirilmeye başlanmıştır. Özellikle Lawrence Livermore National Laboratory'de Nova lazerinin yapılmasıyla bu yöndeki çalışmalar hızlanmıştır. Bu yöntemlerle KDP'nin daha geniş büyütülebildiği söylenebilir. Ayrıca hızlı büyüyen kristallerin de, yavaş büyüyenler kadar iyi optik özelliklere sahip olabilecekleri gösterilmiştir [8,9].

#### **3.2 Potasyum Dihidrojen Fosfat Üzerine Yapılan Çalışmalar**

Geniş boyutlu KDP kristalleri elde etmek için kristallerin büyüme hızını artırmak en etkili yoldur. Bu sebeple son yıllardaki çalışmalar, kristal kalitesini koruyarak, ve maliyeti düşürerek, büyüme süresini kısaltma amacıyla yoğunlaşmıştır.

Zaitseva ve arkadaşları da bu yönde çalışmalar yürütmüşler, KDP ve DKDP çözeltilerini büyük kristallerin büyümesi için gerekli şartlarda incelenmiştir. Çalışmada geleneksel hızla ( $0.1 \text{ }^\circ\text{C/sa.}$ ) kıyaslandığında gayet yüksek olan  $0.8 \text{ }^\circ\text{C/sa.}$  soğutma hızı kullanılarak yarı-kararlı bölge genişliği ölçülmüştür.  $44\text{-}75 \text{ }^\circ\text{C}$  arası

doygunluk sıcaklıkları kullanılarak, 60 d/d karıştırma hızı ile 5 L lik kristalizörde 40 °C'ye varan genişlikler ve izotermal yöntemle yapılan deneylerde üç aya varan bekleme süreleri elde edilmiştir. Ayrıca ani nükleasyon olmadan 10-40 mm/gün büyüme hızı ile 5-16 cm boyutlarında ve yüksek kalitede kristaller elde edilmiştir [9].

Endüstriyel kristalizasyonların çoğu, çok bileşenli ortamlarda gerçekleşir. Bu bileşenler, yan ürünler ve reaksiyona girmeyen maddeler olabileceği gibi, akışla gelen safsızlıklar veya kristalizasyonu iyileştirmek için eklenen katkıları da olabilir. Nükleasyonun ve büyümenin kinetiği, ürün kristalin habiti, düşük derişimli katkılarda bile belirgin bir şekilde değişebilir. KDP tek kristalinin büyüme hızına katkıların etkisi pek çok makalede raporlanmıştır [10].

Fe, Cr, Al gibi safsızlıklar nükleasyonu tetikleyerek yarı-kararlı bölge genişliğini daraltırlar. Kompleks yapıcı kimyasallar ise ana çözeltide çözünebilirler ve Fe, Cr, Al ile çok az iyonize olan bileşikler oluştururlar. Kompleks yapıcılar kullanılarak safsızlıkların kimyasal aktivitelerini önleyecek iyon bileşikleri oluşturmaları sağlanabilir. Srinivasan ve arkadaşları yarı-kararlı bölgeyi genişletmek için bu yöntemi uygulamışlar ve KDP'nin nükleasyonunda kompleks yapıcı olarak etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kullanmışlardır. Çalışmada politermal yöntem kullanılmış, 30, 35, 40, 45 ve 50 °C de doygun, saf ve %1 mol EDTA katkılı KDP çözeltilerinde 0,5 °C/dk. soğutma hızı ile nükleasyon deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak EDTA ilavesinin yarıkararlı bölge genişliğini artırdığı bulunmuştur. Bunun temelinde metal iyonlarının aktivitelerinin ve ikincil nükleasyon sayısının azalması olduğu belirtilmiştir. Tablo 3.1 de bu çalışmaya ait sonuçlar görülmektedir.

EDTA katkılı çözeltilerde, maddenin büyütülen kristalin kalitesine etki etmediği, kafes yapısında herhangi bir bozulmaya sebep olmadığı görülmüştür. Yöntem, yüksek soğutma hızları için uygun bir yöntem olarak nitelendirilmiştir [11].

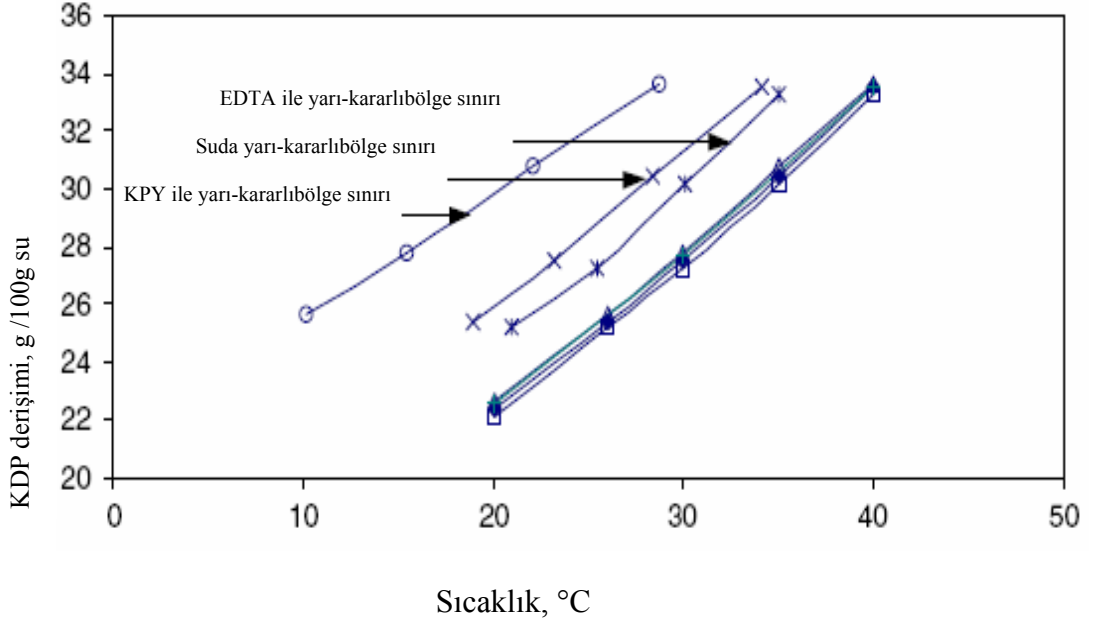


**Tablo 3.1 :** KDP'nin Katkılı ve Katkısız Çözeltilerinin Yarı-kararlı Bölge Genişlikleri [11].

Doygunluk Sıcaklığı, °C	SAF		EDTA Katkılı	
	Nükleasyon Sıcaklığı, °C	Metastabil Bölge Genişliği, °C	Nükleasyon Sıcaklığı, °C	Metastabil Bölge Genişliği, °C
30	20,69	9,31	17,53	12,47
35	28,10	6,90	25,13	9,77
40	35,5	4,84	32,41	7,69
45	42,2	2,59	39,68	5,32
50	48,04	1,96	46,32	3,68

KDP kristalizasyonuna EDTA ve potasyum pirofosfat (KPY) katkılarının etkisini incelemek üzere Haiyan Qu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [10], yukarıdakine benzer şekilde politermal yöntemle nükleasyon sıcaklıkları ölçülerek yarıkararlı bölgedeki değişiklikler incelenmiş, daha sonra bekleme süresi ölçülmüş ve son olarak da aşırı kristalleriyle kristalizasyon yapılarak oluşan kristaller “hatta görüntüleme” (in-line image) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 3.1 deki grafikte görüldüğü gibi, EDTA yarıkararlı bölgeyi daraltırken, KPY genişletmektedir. Çalışmanın sonunda yazarlar pek çok durumda katkının, büyüme ile nükleasyonu aynı yönde etkilediği ve büyümeyi engelleyen bir katkının, yarı-kararlı bölge genişliğini artırırken, büyümeyi destekleyen bir katkının düşürdüğü sonucuna varmışlardır.

Çalışmada EDTA'nın bekleme süresini düşürdüğü bulunmuş, düşük aşırı doyumluklarda tekrarlanan ölçümlerde sapmanın büyük olduğu belirlenmiştir. Hatta görüntüleme tekniği ise, kristal kalitesini belirlemede en önemli özellikler olan boyut ve şekil bilgilerini sağlamıştır. Katkılar kristalizasyon davranışını termodinamik ve kinetik yönden etkileyerek yeniden yapılandırmıştır. EDTA varlığı, nükleasyon ve büyüme kinetiklerini desteklemiş, kristal yüzeyine adsorbe olan çözünen madde yoğunluğunu artırarak, büyüme hızını artırmıştır [10].



**Şekil 3.1** : KDP Çözeltisinin 15,5 °C/saat Soğutma Hızıyla, Katkılı ve Katkısız Ortamlarda Çözünürlük Eğrileri ve Yarı-kararlı Bölge Genişlikleri [10].

Bir başka çalışmada sülfosalisilik asit (SSA) kompleks yapıcı olarak kullanılmış ve çözeltinin yarıkararlı bölge genişliği ölçülmüştür. Guohui Li ve arkadaşları [6] bu çalışmalarını farklı doygunluk sıcaklıklarındaki saf ve katkıli çözeltilerle nükleasyon deneyleri yaparak yürütmüşler ve SSA eklenmesinin bölgeyi tüm sıcaklıklarda genişlettiği sonucunu bulmuşlardır.

SSA katkıli çözeltilerden hızlı soğutma yöntemi ile kristal büyütüldüğünde ise kristalde  $Fe^{+3}$ ,  $Cr^{+3}$  ve  $Al^{+3}$  iyonlarının daha az olduğu saptanmıştır. 5000 mL lik hacimde  $52 \times 48 \times 70 \text{ mm}^3$  olarak büyütülen kristalin optik özelliklerinde değişme olmadığı, büyüme hızının ise geleneksel soğutma yöntemiyle elde edilenden daha hızlı olduğu gözlenmiştir [6].

J. Podder ise hem akademik hem de endüstriyel kullanımda daha iyi, nonlineer optik malzemeler elde etmek amacıyla KDP'ye farklı molar oranlarında üre ve KCl katarak çalışmıştır.

Üre kullanımındaki amaç, organik kristallerin yüksek frekans dönüşümü verimliliklerinden, yüksek bozunum eşiklerinden ve geniş transparanlık bölgelerinden faydalanmaktır. Organik kristaller bu iyi özelliklerine rağmen zayıf mekanik özellikleri ve termal kararlılıkları yüzünden cihazlarda yeterli derecede kullanılamamaktadırlar. Bu nedenle iki türün de özelliklerini taşıyarak daha iyi

termal, mekanik ve optik özellikleri olan yarı organik kristaller oluşturmaya çalışılmıştır.

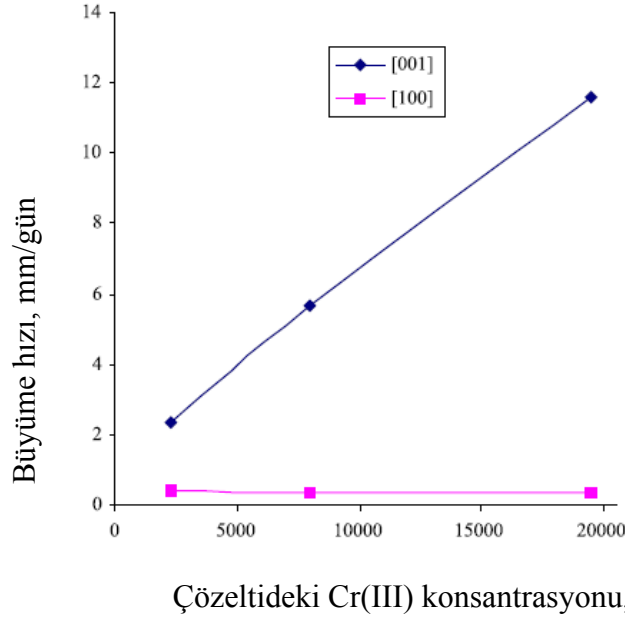
Kristaller yavaş soğutma tekniği ile (0,2 °C/gün) 8-12 gün büyütülmüş, katkıların %1,5 ile 10 mol arasında değişen oranları kullanılmıştır. Yapılan FT-IR incelemesi, ürenin KDP kristal kafes yapısında bulunduğunu göstermiştir. Üre ve KCl'nin katkı olarak varlığı büyüme hızını artırmış, üre KCl den daha hızlı bir büyüme sağlamış, aynı zamanda üre, KDP kristalini KCl'ye göre mekanik olarak da daha güçlü hale getirmiştir. KCl'nin büyüme ortamındaki varlığı ise metal iyonu safsızlıklarını bastırarak, en yüksek transparanlıkla kristal kalitesini artırmıştır [12].

Benzer bir çalışmada, Rajesh N.P. ve arkadaşları [13], daha iyi nonlineer özellikler elde edebilmek için yine organik katkılarla sulu çözeltisinden KDP kristali büyütmüşlerdir. Katkı olarak EDTA, üre ve tiyoüre kullanılmış, kristaller yavaş soğutma yöntemi ile büyütülerek optik geçirgenlik ve mikrosertlik testlerine tabi tutulmuştur.

Katkıların KDP'nin aşırı doymuluk bölgesi üzerine olan etkilerini incelemek isteyen Shimomura O. ve Suzuki M., katkı olarak  $Cr^{3+}$  ü seçmişler ve 0-100 ppm miktarlarında katkılar ile deneyler yapmışlar, sonuç olarak  $Cr^{3+}$  iyonunun bölgeyi genişlettiği sonucuna ulaşmışlardır. Literatürde bulunan ağır metal safsızlıklarının KDP'nin nükleasyon hızını artırdığı yönündeki sonuçlardan farklı olarak,  $Cr^{3+}$  safsızlığının eklenmesiyle aşırı doymuluk derecesinin artırılarak daha hızlı büyüyen KDP kristalleri elde edilebileceği belirtilmiştir [14].

Katkıların kristal büyümesi ve habiti üzerine olan etkilerini incelemek için Selemani Seif ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, bir safsızlığın, kristalin iki yüzündeki büyüme kinetiğine etkisinin farklı olabileceği sonucuna varılmıştır. 40 °C'de doymun KDP çözeltisine Cr(III) katkısı konmuş ve evaporasyon ile düşük aşırı doymulukta kristal büyütülmüştür.

Sonuçlar incelendiğinde, şekil 3.2 de görülebildiği gibi, çözeltideki Cr(III) derişimi arttıkça [001] yönünde büyüme artarken, [100] yönünde neredeyse sabit kalmıştır [15].



**Şekil 3.2** : Büyüme Hızının KDP Kristalinin [100] ve [001] Yönleri Boyunca Çözeltideki Cr(III) Derişimine Bağlılığı [15].

Shanmungam ve arkadaşlarının çalışmalarında ise, çözünebilir katkıları seçilerek, 20 ve 40 °C arasında KDP'nin bekleme süresi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu katkıları, potasyum karbonat, potasyum sülfat, potasyum oksalat, sodyum borat ve potasyum kromat olarak belirlenmiş, katkı miktarı her deneyde 100 ppm olarak sabit tutulmuştur. 15 mm çaplı cam tüplerin kullanıldığı her bir deney, 10 mL KDP çözeltisi ile yapılmıştır. Deneyler iki bölümden oluşmaktadır:

- Sabit aşırı doymulukta, farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler ile,
- Sabit sıcaklıkta, farklı aşırı doymuluklarda yapılan deneyler.

Çalışmada elde edilen sonuçlara göre tüm katkılarda belirli bir aşırı doymulukta, sıcaklık yükseldikçe bekleme süresi düşmektedir ve tüm şartlarda belirli sıcaklıkta, aşırı doymuluk arttıkça bekleme süresi düşmektedir.

Ayrıca kristalleşen madde ile ortak iyonuna sahip olan katkıların bekleme süresini düşürdüğü, sodyum boratın ise büyüme destekleyici olacağı sonucuna varılmıştır [16].

Shanmungam ve arkadaşları benzer bir çalışmayı  $XO_4$  katkılarıyla yürütmüşlerdir (  $X = Cr, S, Cl, Mn, I, V$  ). Potasyum kromat, potasyum sülfat, potasyum klorat, potasyum manganat, potasyum iyodat ve potasyum vanadatın KDP'nin

nükleasyonuna etkileri incelenmek üzere katkı olarak kullanıldığı deneyler, farklı aşırı doygunluklar, farklı sıcaklıklar ve farklı katkı derişimleri için tekrarlanmıştır.

Aşırı doygunluğun ve katkı derişiminin sabit tutulduğu deneyler 20-40 °C arasında seçilen beş sıcaklıkta yapılmıştır. Verilen katkı konsantrasyonu ve aşırı doygunluk seviyesinde, bekleme süresinin sıcaklığın artmasıyla düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca deneyler, aşırı doygunluğun artmasıyla bekleme süresinin düştüğünü ve tüm katkıların varlığı bekleme süresini düşürmüştür. 100-400 ppm perklorat varlığında yapılan deneyler ise, katkı derişimindeki artışın da bekleme süresini düşürdüğünü göstermiştir [17].

## 4. DENEYSEL YÖNTEMLER

### 4.1 Yarı-kararlı Bölge Ölçüm Yöntemleri

Potasyum dihidrojen fosfatın nükleasyonuna katkıların etkisinin incelenmesi amacıyla bekleme süresi ölçümü yöntemi ile politermal yöntem kullanılarak yarı-kararlı bölge genişlikleri ölçülmüştür.

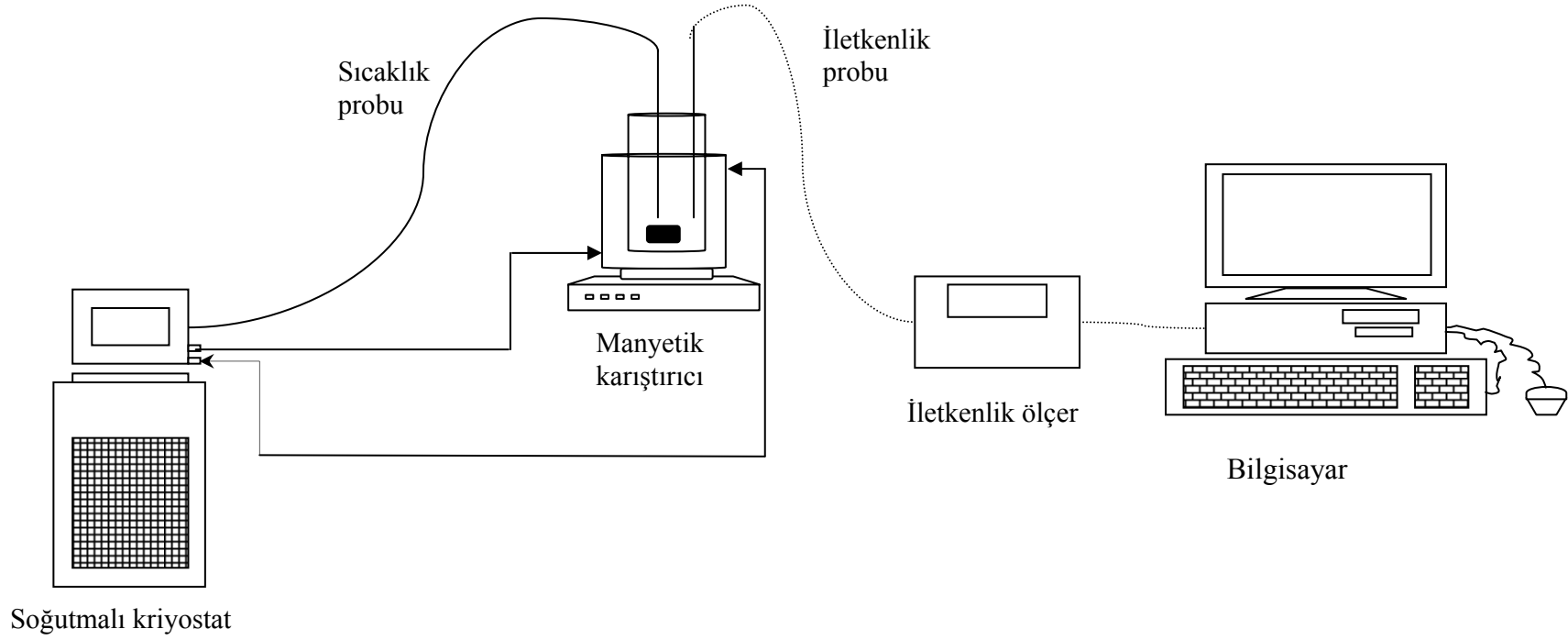
Deneyleerde analitik saflıkta Merck marka potasyum dihidrojen fosfat, kalsiyum dihidrojen fosfat hidrat, potasyum fosfat ve magnezyum fosfat trihidrat kullanılmıştır.

Her iki yöntemde de nükleasyon sıcaklığı, çözeltildeki ilk kristallerin görüldüğü sıcaklık olarak alınmıştır. Nükleasyon gerçekleşikten sonra çözeltili hızla doymuluk sıcaklığının biraz altına ısıtılıp bir saat süreyle bu sıcaklıkta bekletilmiş, sonra 2 °C/h hızla ısıtılarak doymuluk sıcaklığı belirlenmiştir. Yarı-kararlı bölge genişliği,  $\Delta T_{max}$ , bu iki sıcaklığın farkı olarak hesaplanmıştır.

#### 4.1.1 Bekleme süresi deneyleri

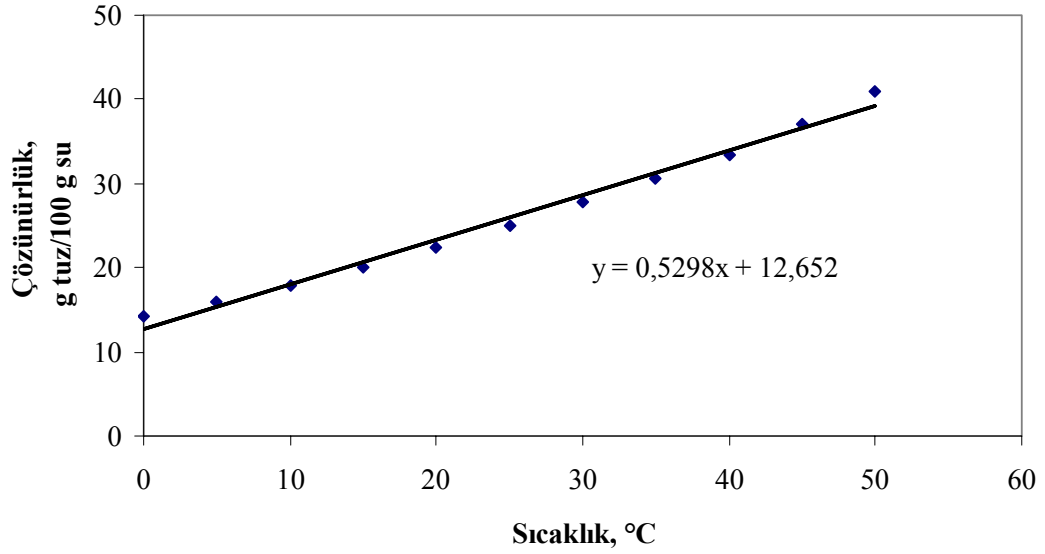
Bekleme süresi ölçümü deneyleri için kullanılan düzenek şekil 4.1 de gösterilmiştir. İçerisine manyet atılmış ceketli, camdan yapılmış 250 mL lik bir nükleasyon hücresi manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Programlanabilir bir kriyostat, hücrenin ceketinin giriş ve çıkışına bağlanarak sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Kriyostata ait bir termometre de hücrenin içerisine yerleştirilmiş, sıcaklık değerleri buradan elde edilmiştir. Aynı şekilde bir iletkenlik ölçer probu da hücrenin içine yerleştirilmiştir. İletkenlik ölçere yüklenen program vasıtasıyla iletkenlik değerleri 10 saniyede bir okunmuş ve bilgisayara aktarılmıştır.

Herbir deney için 190 gram çözeltili nükleasyon hücresine konmuş, karıştırma hızı tüm deneylerde 710 d/d olarak sabit tutulmuştur. Nükleasyon hücresinin üzeri, çözeltili içine konur konmaz, parafilm ile kapatılarak çözücü kaybı önlenmiştir.



**Şekil 4.1 :** Bekleme Süresi ve Nükleasyon Sıcaklığı Ölçme Düzenegi

Bekleme süresi deneylerinde doymuş çözelti hazırlamak için, potasyum dihidrojen fosfatın o sıcaklıktaki çözünürlük değeri kullanılmıştır [18]. Şekil 4.2 de potasyum dihidrojen fosfatın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi, grafikte gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıkta çözünme sağlandıktan sonra 0,45 µm'lik filtreden (tüm deneylerdeki süzme işlemi için kullanılmıştır) süzülen çözelti, doymuşluk sıcaklığından birkaç derece üzerindeki etüvde saklanmıştır.



**Şekil 4.2 :** KDP'nin Suda Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi [18].

Bekleme süresi ölçümlerinde önce, hücreye konan çözeltinin mümkün olan en kısa sürede belirlenen son sıcaklığa soğutulmuş aşırı doymuşluk sağlanması, sonra da bu sıcaklıkta nükleasyon görülünceye kadar bekletilerek sürenin ölçülmesi amaçlanmıştır. İletkenlik verileri de deney boyunca takip edilerek, nükleasyonla eş zamanlı bir değişim olup olmadığının kontrolü amaçlanmıştır.

Bekleme süresi ölçmek için belirlenen ikinci yöntemde ise deney tüpleri ve kriyostattan oluşan bir düzenek kullanılmıştır. Burada deney tüpleri nükleasyon hücresi, kriyostat içindeki su ise, tüplerin belirli aşırı doymuşlukta (sabit sıcaklıkta) beklediği ortam konumundadır.

Deneylerde kullanılan çözeltiler ve tüpler 38 °C de etüvde bekletilmiştir. Herbiri eş olan tüplere 10'ar mL çözelti, pipet yardımıyla konarak hızlı bir şekilde önceden sabit sıcaklığa ayarlanmış kriyostata yerleştirilmiştir. Bu andan itibaren çözeltilerde ilk kristallerin görüldüğü ana kadar geçen süre kaydedilmiştir.



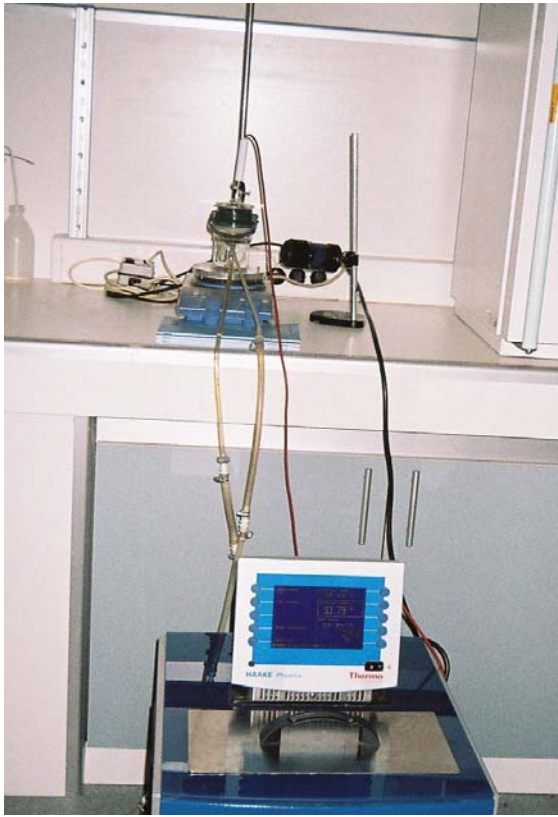
#### 4.1.2 Politermal yöntemle yapılan deneyler

Doygun KDP çözeltisi, KDP'nin, 35 °C sıcaklıktaki çözünürlüğüne göre fazlası kullanılarak çalkalamalı termostatta hazırlanmış ve daha sonra süzülerek 38 °C deki etüvde bekletilmiştir.

Politermal yöntem ile iki farklı nükleasyon hücresinde çalışılmıştır. Önce şekil 4.1'de görülen düzenek kullanılmıştır.

Deneylerde, süzülerek etüvde bekletilen çözeltilerden 190 g hücreye aktararak 38 °C de yarım saat karıştırma ile bekletilmiş, sonra belirli bir soğutma hızı verilerek soğutulmuş ve nükleasyonun görüldüğü sıcaklık kaydedilmiştir. Yine iletkenlik değerleri ölçülmüş ve nükleasyonla iletkenlik düşüşü arasındaki ilişki araştırılmıştır. Farklı soğutma hızları kullanılarak deneyler tekrarlanmıştır.

Daha sonra ise şekil 4.3 te görülen 50 mL lik hücre kullanılmıştır. Buradaki karıştırma hızı ise 1010 d/d olarak belirlenmiştir. İlk düzeneden farkı, boyutları dışında, içinde iletkenlik ölçer probu bulunduramaması ve nükleasyonun takip edilmesinde hücrenin yan tarafına yerleştirilen bir lambadan yardım alınmasıdır. Bu hücredeki deneylerde 50 g çözelti kullanılmıştır.



Şekil 4.3 : 50 mL Hacminde Hücre ve Deney Düzeneği.

Tüm bu deneysel çalışmalardan elde edilen yarı-kararlı bölge genişliği verileri denklem 4.1 de kullanılarak nükleasyon hız sabiti ve nükleasyon mertebesi bulunacaktır.

$$\log \Delta T_{\max} = A + (1/n) \log b \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1 e göre  $\log \Delta T_{\max} - \log b$  grafiği bir doğru verecek, doğrunun eğiminde nükleasyon mertebesi bulunabilecektir. Denklem 2.12 ye göre

$$\log k_n = (1-n) \log \frac{dC^*}{dT} - n.A \quad (4.2)$$

dir. Denklemdaki  $dC^*/dT$  terimi, KDP'nin su bazındaki derişim-sıcaklık eğrisinin çalışılan bölgedeki eğimidir. Şekil 4.2 deki grafiğin eğimi  $dC^*/dT$  değeri olarak alınacaktır. Katkı içeren çözeltilerin çözünürlüklerinin saf KDP çözeltisinden farklı olmasına rağmen, sıcaklıkla değişiminde benzer eğim göstereceği varsayılarak tüm çözeltiler için aynı  $dC^*/dT$  değeri kullanılacaktır.

#### 4.2 Analiz Yöntemleri

Deneysel olarak kullanılan potasyum dihidrojen fosfat'ın içerisindeki safsızlıkları belirlemek için Optical Emission Spektrometer (Perkin Elmer Optima 2100 DV) cihazında elementlerin var-yok analizi yapılmıştır. Çözeltide; Mn, As, Cd, Cr, Ni, Hg, Sb, Pb, Cu, Mg, Fe, Zn, Al, Ag, Sn, Co, Ca, Na elementlerinin varlığı araştırılmıştır. Bulunan elementler ve miktarları aşağıda listelenmiştir.

35°C de doymuş potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinde;

Arsenik (As) : 3,95 ppm

Krom (Cr) : 2,73 ppm

Magnezyum (Mg) : 0,118 ppm

Sodyum (Na) : 51.76 ppm

Kalsiyum (Ca) : 0.012 ppm

bulunmuş, diğer elementlere rastlanmamıştır.

## 5. DENEYSEL KISIM

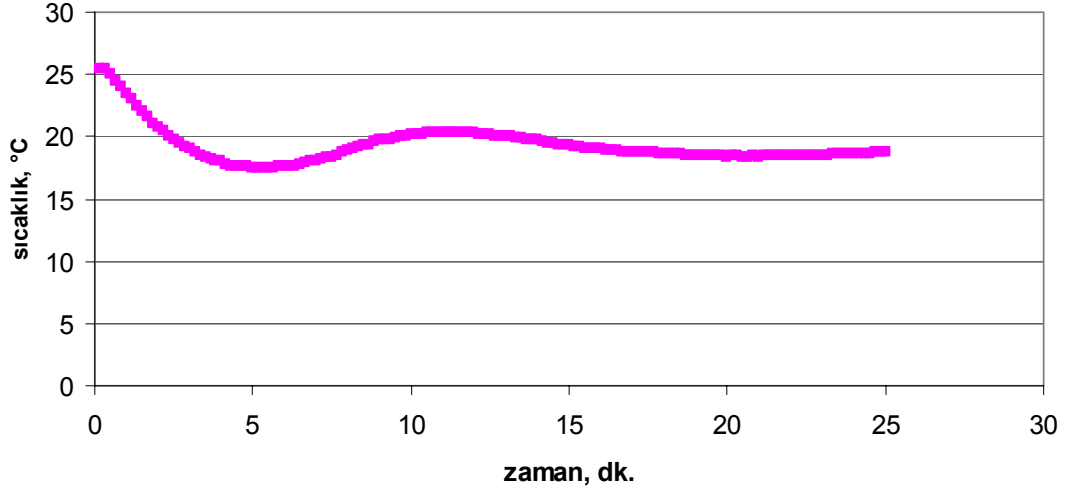
### 5.1 Potasyum Dihidrojen Fosfatın Bekleme Süresinin Ölçülmesi

Saf KDP'nin bekleme süresini tayin etmek için 25 °C de doymuş çözelti hazırlanmış, süzülüp, 30 °C deki etüvde bekletilmiştir. Aşırı doymuşluk sağlanıp, bekleme süresinin ölçüleceği sıcaklık ise, son sıcaklık olarak tanımlanmıştır. Çözeltiyi son sıcaklığına düşürebilmek için kriyostat çok düşük bir sıcaklığa ayarlanmış, çözelti hücreye konur konmaz ise son sıcaklığa ayarlanarak dengeye gelmesi sağlanmıştır.

Burada çözeltinin son sıcaklığa gelme süresinin hem mümkün olduğu kadar kısa olması, hem de bekleme süresi ile arasında kabul edilebilir bir farkın olması amaçlanmış, uygun şartları bulabilmek için farklı son sıcaklıklar ve farklı kriyostat sıcaklıkları denenmiştir. Son sıcaklık için 18-22 °C arası sıcaklıklar kullanılırken, kriyostat iç sıcaklığı 10,12 ve 15 °C ler için denenmiştir.

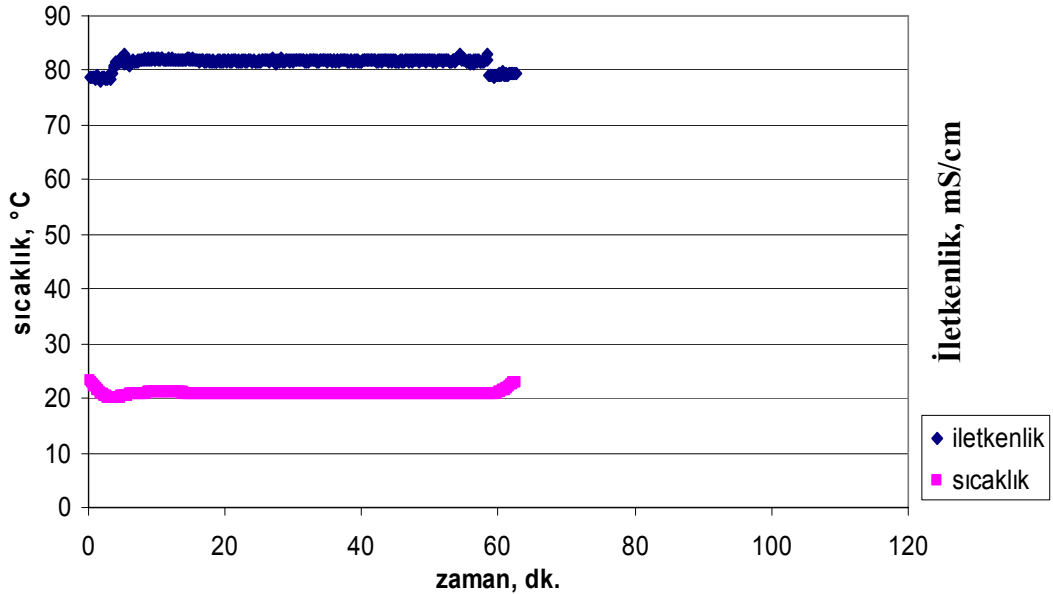
Kriyostatın iç sıcaklığının ısınmasına bağlı olarak çözeltiler, son sıcaklık değerine ilk ulaştıkları anda bu sıcaklıkta sabit kalamayıp soğumaya devam etmişler, daha sonra tekrar ısınmışlardır. Sıcaklıktaki bu dalgalanmalar azalıp çözelti dengeye gelene kadar da ayrıca bir süre geçmiştir.

15 °C kriyostat sıcaklığı ile yapılan deneylerde, son sıcaklığa ilk geliş sürelerinin 17 – 18 dakika olduğu belirlenmiştir. 10 °C kriyostat sıcaklığının ise dengeye ilk geliş süresini azaltmasına rağmen yüksek sıcaklık dalgalanmalarına sebep olduğu gözlenmiştir. Örneğin, son sıcaklık 19 °C'ye, kriyostat başlangıç iç sıcaklığı da 10 °C'ye ayarlandığında, çözelti son sıcaklığa 3 dakikada ulaşsa da, şekil 5.1 de görüldüğü gibi dengeye gelmesi 20 dakikadan fazla sürmüştür ve bu süre içerisinde çözelti 17,5 °C'ye kadar düşmüştür. Ayrıca sıcaklık dengeye ulaşmadan nükleasyon görülmüştür.

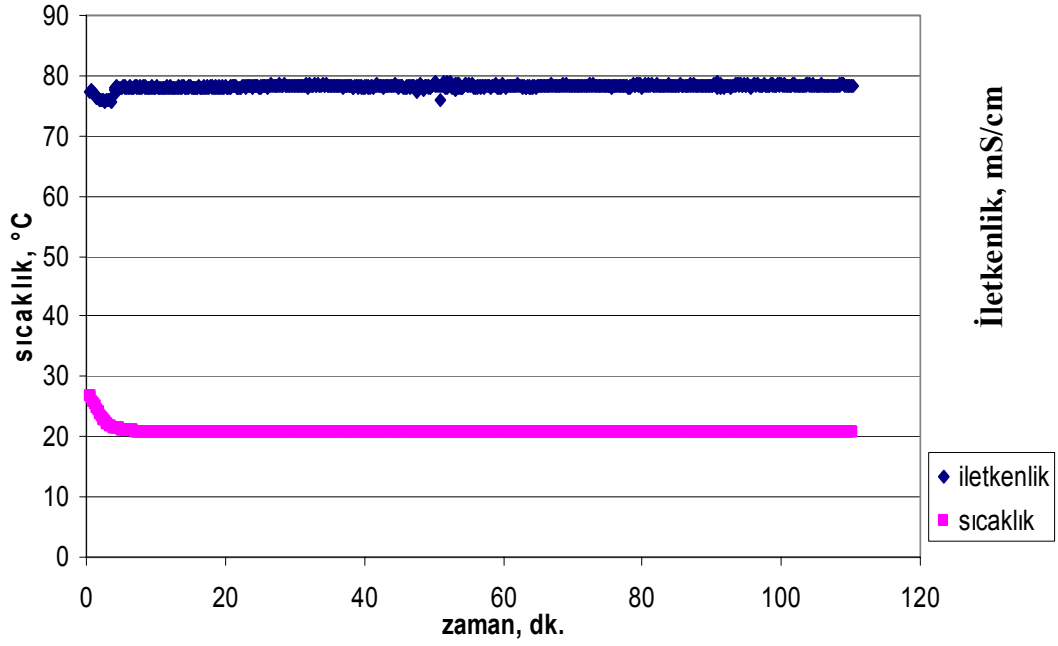


**Şekil 5.1 :** KDP Çözeltisinin Kriyostat Başlangıç Sıcaklığı 10 °C iken, 19 °C Son Sıcaklıkta Bekleme Süresi Ölçümü.

Kriyostat başlangıç sıcaklığı 12 °C'ye ayarlanarak farklı son sıcaklıklarda yapılan deneylerde ise, 7-8 dakika içinde son sıcaklığa ulaşılmış, dengeye ulaşılırken görülen dalgalanmalar azalmıştır. Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 te, ikisi de 21 °C son sıcaklığa soğutularak bekleme süresi ölçümü yapılan çözeltilerin sıcaklık ve iletkenlik grafikleri görülmektedir. Şekil 5.2 deki çözeltilerde 1 saatte nükleasyon görülürken, şekil 5.3 teki çözeltilerde 2 saatin sonunda nükleasyon görülememiştir.



**Şekil 5.2 :** KDP Çözeltisinin Kriyostat Başlangıç Sıcaklığı 12 °C iken, 21 °C Son Sıcaklıkta Bekleme Süresi Ölçümü.



**Şekil 5.3 :** KDP Çözeltisinin Kriyostat Başlangıç Sıcaklığı 12 °C iken, 21 °C Son Sıcaklıkta Bekleme Süresi Ölçümü.

Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için yapılmasına karar verilen deney tüpleri yönteminde, kullanılacak uygun bekleme süresini bulabilmek amacıyla farklı doymuluktaki çözeltilerin, çeşitli aşırı doymuluklardaki bekleme süreleri bulunmaya çalışılmıştır. Toplu sonuçlar Tablo 5.1 de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 de, harfler farklı doymuluk sıcaklıklarındaki çözeltileri, numaralar ise bu doymuluk sıcaklığındaki tüplerin sayısını göstermektedir. Buradan görülebileceği gibi deneylerin sonucunda tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. 5 no'lu deneyde  $c^1$  ve  $d^2$  ile gösterilen deneylerde farklı termal geçmişlere sahip çözeltiler kullanılmıştır. Burada a ve b 1 hafta ve  $c^1$  20 gün beklemiş,  $d^2$  ise hiç beklememiş çözeltilerle yapılan deneyleri göstermektedir. Elde edilen sonuçlarla termal geçmişin bekleme süresini nasıl etkilediği ile ilgili kesin bir sonuca varılamamıştır.

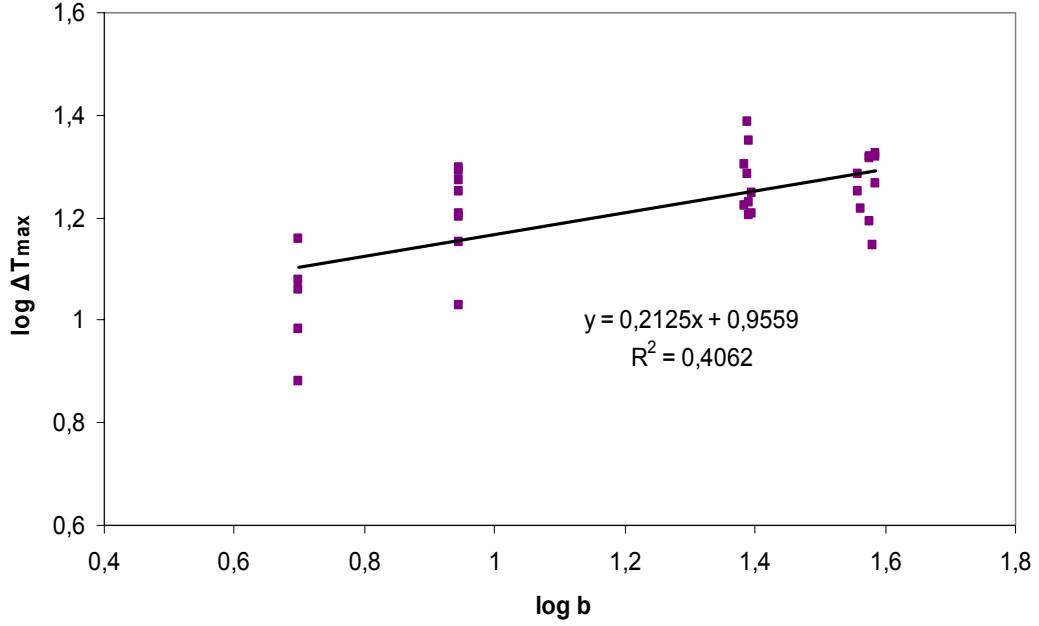
**Tablo 5.1 : Tüplerle Yapılan Bekleme Süresi Deney Sonuçları**

Deney Grup No:		Çözeltinin doygunluk sıcaklığı, °C	Son Sıcaklık, °C	Sonuçlar
1	a	30	19	Birkaç dakika içinde tanecikler oluştu.
	b	32	19	Birkaç dakika içinde tanecikler (çubuk şeklinde) oluştu.
	c	35	19	15 dk sonra tanecik oluştu.
2	a1	30	19	4 saat sonunda tanecik görülmedi.
	a2	30	19	4 saat sonunda tanecik görülmedi.
	b1	32	19	Birkaç dakika içinde tanecikler oluştu.
	b2	32	19	
	c1	35	19	
	c2	35	19	
3	a1	30	20	20 dk sonra tanecik oluştu.
	a2	30	20	30 dk sonra tanecik oluştu.
	b1	32	20	17 dk sonra tanecik oluştu.
	b2	32	20	25 dk sonunda tanecik görülmedi.
	c1	35	20	5 dk sonra tanecik oluştu.
	c2	35	20	5 dk sonra tanecik oluştu.
4	a1	30	20	40 dk sonunda tanecik görüldü.
	a2	30	20	1 saat 40 dk sonra tanecik oluştu.
	b1	32	20	Birkaç dakika içinde tanecikler oluştu.
	b2	32	20	2,5 saat sonra tanecikler oluştu.
5	a	30	20	55 dk sonra tanecik görüldü.
	b	30	20	4 saat sonunda ince bir tanecik görüldü.
	c <sup>1</sup>	30	20	3,5 saat sonunda tanecik görüldü.
	d <sup>2</sup>	30	20	3 saat sonra tanecik gözlemlendi.
6		35	20	Dört adet tüpte de birkaç dakika içinde tanecik oluşumu gözlemlendi.
7	a	35	25	2 saat sonunda tanecik görülmedi.
	b	35	25	2 saat sonunda tanecik görülmedi.
	c	35	25	30 dk sonra tanecik oluştu.
8		35	23	Tüplerden üçünde 1 saatte tanecik oluşurken, bir tüpte 2 saatin sonunda tanecik görülemedi.
9		35	23	Beş adet tüpte de 15 dk içinde toz halinde tanecikler çöktü.
		35	23	Kullanılan üç adet tüpte de 10 dk içinde toz halinde tanecikler çöktü.
		35	20	Kullanılan altı adet tüpte de 10 dk içinde tanecikler oluştu.
10		35	20	Beş adet tüpte de birkaç dakikada, birinde ise 25 dk sonra tanecik görüldü.
11		35	25	Kullanılan iki tüpten birinde 18, diğerinde 23 dk sonra tanecik görüldü.
12		35	25	Kullanılan iki tüpten birinde 20. dakikada tanecik görüldü, diğerinde 5 saat sonunda tanecik görülemedi.

## 5.2 Potasyum Dihidrojen Fosfatın Katkısız ve Katkı İçeren Ortamlarda Nükleasyon Kinetiğinin İncelenmesi

### 5.2.1 200 mL lik nükleasyon hücresinde yapılan çalışmalar

Saf potasyum dihidrojen fosfattan 35 °C de doygun çözelti hazırlanmış ve farklı soğutma hızlarında deneyler yapılmış, sonuçlar Tablo 5.2 ve şekil 5.4 te verilmiştir.



**Şekil 5.4 :** 200 mL lik Hücrede, Katkısız KDP Çözeltisinin Nükleasyon Hız Sabiti ve Nükleasyon Mertebesinin Belirlenmesi.

Saf çözeltinin nükleasyon mertebesi 4,70 olarak bulunmuştur. Nükleasyon hız sabiti ise  $8,5208 \times 10^3$  olarak hesaplanmıştır. Deneylere ait iletkenlik-sıcaklık grafikleri eklerde verilmiştir. Katkıların çözeltinin kararlılığına etki edip etmeyeceğini görmek amacıyla katkılı deneylerle çalışmaya başlanmıştır. Katkıların ilavesiyle tek bir soğutma hızında (25 °C/sa) deneyler yapılmıştır.  $K_3PO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $MgHPO_4$  katkılarının 1000 ppm oranında kullanıldığı bu deneylerin sonuçları ise Tablo 5.3 te verilmiştir. Bu deneylere ait grafikler eklerde verilmiştir. Buradan görülebileceği gibi, yine de tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir ve bu sebeple katkılı çözeltilere farklı soğutma hızları uygulanmamıştır.

**Tablo 5.2 : 200 mL'lik hücrede saf KDP'nin nükleasyon deneyi sonuçları**

Deney no	Soğutma Hızı, b °C/sa	Nükleasyon Sıcaklığı, °C	$\Delta T_{max}$
1	5	26	9,6
2	5	23,6	12
3	5	28	7,6
4	5	21,2	14,4
5	5	24,1	11,5
6	8,8	24,9	10,7
7	8,8	19,5	16,1
8	8,8	21,4	14,2
9	8,8	16	19,6
10	8,8	17,8	17,8
11	8,8	19,7	15,9
12	8,8	16,8	18,8
13	8,8	15,8	19,8
14	24,2	19	16,7
15	24,9	18	17,7
16	24,8	19,5	16,1
17	24,6	13,2	22,4
18	24,5	16,4	19,3
19	24,6	19,63	16,07
20	24,5	18,74	16,96
21	25,2	15,68	20,02
22	38,1	21,5	14,05
23	37,6	20,15	15,55
24	36,5	19,11	16,54
25	36,2	17,81	17,79
26	38,5	17,2	18,5
27	36,2	16,2	19,3
28	37,6	15,04	20,66
29	37,6	15	20,8
30*	38,5	15	20,8
31	38,5	14,5	21,2

\* : deney iletkenlik ölçer çıkarılarak yürütülmüştür.



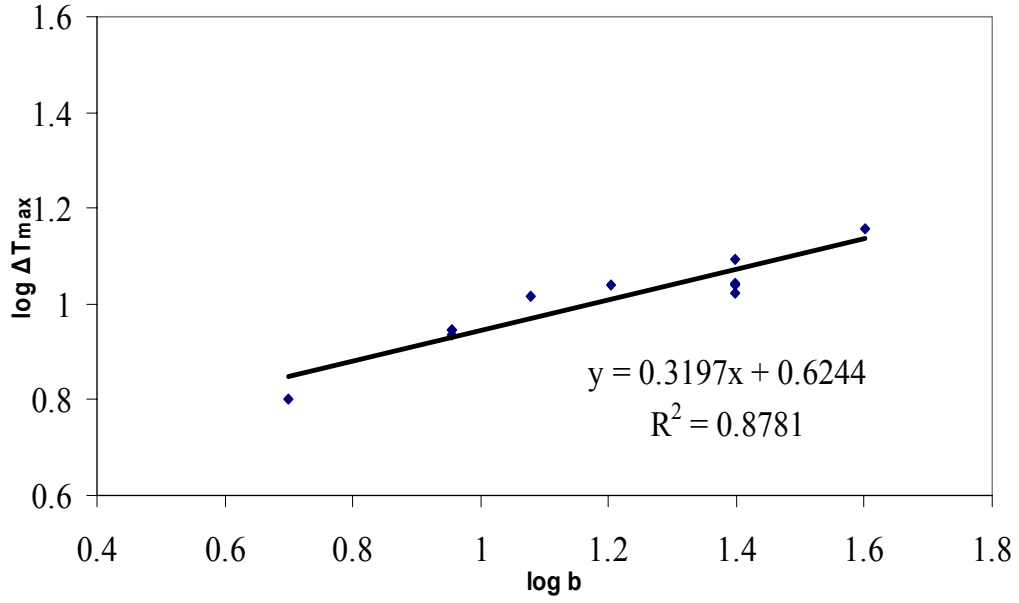
**Tablo 5.3 :** KDP'nin 25 °C/sa Soğutma Hızı ile Çeşitli Katkıların Varlığında Yapılan Yarı-kararlı Bölge Ölçümü Deney Sonuçları.

Deney No	1000 ppm fosforik asit katkılı		1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı		1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> katkılı		1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> katkılı	
	Nükl. sic. C°	ΔT <sub>max</sub>	Nükl. sic. C°	ΔT <sub>max</sub>	Nükl. sic. C°	ΔT <sub>max</sub>	Nükl. sic. C°	ΔT <sub>max</sub>
1	19,67	16,11	15	20,6	14,9	20,8	12,35	23,17
2	22,5	13,28	12,9	22,7	24,32	11,38	16,9	19,62
3	14,25	21,45	15,65	19,95	14,2	21,5	13,24	22,28
4	15,45	20,25	18,52	17,08	14,85	20,85	-	-
5	-	-	18,78	16,82	-	-	-	-

### 5.2.2 50 mL'lik nükleasyon hücresinde yapılan çalışmalar

200 mL lik hücreden tekrarlanır sonuçlar elde edilemediğinden deneyler katkısız ve katkı içeren ortamlar için tekrarlanmıştır. 35 °C de doymuş potasyum dihidrojen fosfat çözeltisinden 50 g alınarak deneyler yapılmıştır. Katkısız ortam için farklı soğutma sıcaklıkları kullanılarak nükleasyon hız sabiti ve nükleasyon mertebesi hesaplanmıştır. Sonuçlar büyük hücredeki sonuçlarla karşılaştırılarak, KDP'nin nükleasyon kinetiği değerlendirilmeye çalışılmıştır. Potasyum dihidrojen fosfatın yarı-kararlı bölge genişliğine katkıların etkisinin incelendiği deneyler ise 25 °C/sa soğutma hızı kullanılarak yürütülmüştür. Yarı-kararlı bölge genişliğini belirgin olarak değiştirdiği görülen katkının kullanıldığı KDP çözeltisiyle, farklı soğutma hızlarında da deneyler yapılarak yine nükleasyon hız sabiti ve mertebesi hesaplanmıştır.

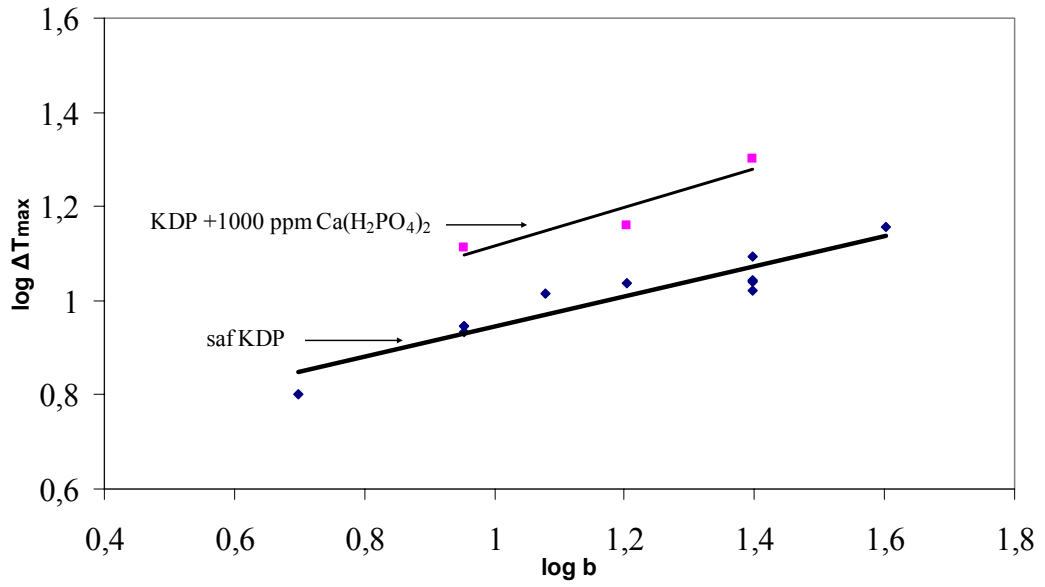
Katkısız KDP için elde edilen sonuçlar Tablo 5.4 te verilirken katkı kullanarak yapılan deneylerin sonuçları Tablo 5.5 te verilmiştir. Katkısız ve Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> içeren ortamlarda KDP nin nükleasyon hız sabiti ve nükleasyon mertebesi bulabilmek için, elde edilen yarı-kararlı bölge genişliği ile soğutma hızının logaritmasının grafiği, sırasıyla Şekil 5.5 ve 5.6 da verilmiştir.



**Şekil 5.5 :** 50 mL lik Hücrede Katkısız KDP Çözeltisinin Nükleasyon Hız Sabiti ve Nükleasyon Mertebesinin Belirlenmesi.

Tablo 5.4 teki sonuçlar incelendiğinde, 50 mL lik hücreyle yapılan deneylerde elde edilen sonuçların, 200 mL lik hücrede elde edilen sonuçlardan daha az sapma gösterdiği görülmüştür. Bunun üzerine KDP'ye kalsiyum dihidrojen fosfat  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  katkısı ilave edilerek 25, 16 ve 9 °C/sa soğutma hızıyla nükleasyon deneyleri yürütülmüştür. Elde edilen sonuçlarda  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  varlığının, KDP çözeltisinin yarı-kararlı bölge genişliğinin arttırdığı görülmüştür. Bu sonuçlar Şekil 5.6 daki grafikte gösterilmiştir. Grafikte katkısız KDP'nin nükleasyonuna ait veriler kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Katkısız potasyum dihidrojen fosfatın nükleasyon mertebesi 3,12 ve nükleasyon hız sabiti  $7,786 \times 10^2$  iken, kalsiyum dihidrojen fosfat katkılı çözeltinin nükleasyon mertebesi 2,43 ve nükleasyon hız sabiti  $0,359 \times 10^2$  olarak belirlenmiştir.



**Şekil 5.6** : 1000 ppm Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Katkılı KDP Çözeltisinin Nükleasyon Deneyi Sonuçları.

**Tablo 5.4** : 50 mL lik Hücrede Katkısız KDP'nin Nükleasyon Deneyi Sonuçları

Çözelti	b (°C/sa)	Nükleasyon sıcaklığı (°C)	ΔT <sub>max</sub>
Katkısız KDP	40	21,26	14,34
Katkısız KDP	25	25,1	10,5
Katkısız KDP	25	23,2	12,4
Katkısız KDP	25	24,62	10,98
Katkısız KDP	25	24,52	11,08
Katkısız KDP	16	24,68	10,92
Katkısız KDP	12	25,23	10,37
Katkısız KDP	9	27	8,6
Katkısız KDP	9	26,8	8,8
Katkısız KDP	9	26,75	8,85
Katkısız KDP	5	29,28	6,32

**Tablo 5.5 : 50 mL lik Hücrede Katkı İçeren KDP'nin Nükleasyon Deneyi Sonuçları**

Çözelti	b (°C/sa)	Nükleasyon sıcaklığı (°C)	$\Delta T_{max}$
1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> katkılı	25	21,68	13,92
1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> katkılı	25	20,8	14,2
1000 ppm MgHPO <sub>4</sub> katkılı	25	23,8	11,2
1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	16,8	18,2
1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	17,92	17,08
1000 ppm H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	18,5	16,5
1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	23,52	12,08
1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	24,88	10,12
1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	22,28	12,72
1000 ppm K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> katkılı	25	24,12	10,88
1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> katkılı	25	15,6	20
1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> katkılı	16	21,2	14,4
1000 ppm Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> katkılı	9	22,6	15,4
1000 ppm KOH katkılı	25	26,21	8,79
1000 ppm KOH katkılı	25	25,98	9,02

## SONUÇLAR

1) Aşırı doymuluğa çok yatkın bir madde olan KDP çözeltilerine yüksek miktarda aşırı doymuluk verildiğinde dahi nükleasyon meydana gelmesinde rastlantılar çok etkin olmaktadır. Bilindiği gibi, aşırı doymun bir çözeltilen ilk çekirdekçiklerin oluşumu, önce uygun kristal yapının oluşması daha sonra da kritik çapı aşanların büyümesi ile devam eder. KDP kristallerinin büyütülmesinde ise hem nükleasyon olmadan çalışılabilecek stabil bir çözelti, hem de mümkün olduğu kadar yüksek bir büyüme hızı amaçlanmaktadır.

Çalışmada hem büyük (200 ml) nükleasyon hücresinde yürütülen politermal yöntemle yarı-kararlı bölge genişliğinin ölçülmesi deneylerinde, hem de deney tüpleri ile yürütülen bekleme süresi (gecikme zamanı) deneylerinde tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. Aynı soğutma hızıyla yapılan farklı deneylerde, yarı-kararlı bölge genişliğinde 7-9 °C arasında değişen sapmalar olduğu görülmüştür. Aşırı doymuluğun farklı hızlarla verilmesi bu sonuçları etkilememiştir. Bu durum, KDP çözeltilerinden nükleasyonun meydana gelmesinde, rastlantıların çok etkin olduğunu göstermektedir. Termal geçmişin etkisini görmek amacıyla farklı sürelerle bekletilmiş çözeltilerle de deneyler yapılmış fakat yine tekrarlanır sonuçlar elde edilmemiştir.

2) Küçük (50 ml) nükleasyon hücresinde ise etkin karıştırma hızı ile yapılan deneylerde tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir. Etkin karıştırma, kristal yapıyı oluşturmak üzere iyonların bir araya gelmesine imkan sağlamakta ve rastlantısallığı en aza indirmektedir.

3) Çalışmada kullanılan katkılardan sadece KOH katkısı yarı-kararlı bölgeyi daraltmıştır. KDP çözeltisi ile ortak iyonları bulunan katkılardan  $K_3PO_4$ , genişlik üzerine bir etki yapmazken;  $MgHPO_4$ ,  $H_3PO_4$  ve  $Ca(H_2PO_4)_2$  sırasıyla artan miktarlarda yarı-kararlı bölgeyi genişletmiştir.

Çözeltide mevcut olan  $Ca^{++}$  iyonları yarı-kararlı bölgeyi genişletmekte, nükleasyon hız mertebesini (n) ve hız sabitini (kn) düşürmektedir. KDP kristallerinin su içinde yüzey yükü cinsine bakıldığında negatif olduğu görülmüştür. Dolayısıyla çözeltilerde

bulunan  $Ca^{++}$  iyonlarının, oluşan çekirdekçiklerin üzerine çekilerek aktif büyüme bölgelerini bloke ettiği ve büyüyerek kritik boyuta ulaşmalarını engellediği sonucuna varılmıştır. Bu durumda  $Ca^{++}$  iyonlarının yüzeye adsorbe olmasının büyüme hızını da düşürmesi beklenebilir.

4) Nükleasyon deneyleri sırasındaki gözlemler, KOH hariç diğer katkılarda kristalizasyonun benzer biçimde başladığını göstermiştir. Çözelti içinde birkaç tanecik oluşmakta, 0.5-1 dakika sonra bulutlanma gerçekleşmektedir. KOH katkılı çözeltilerde ise ilk taneciklerin oluşumundan 5-6 dakika sonra bulutlanma gerçekleşmiş ve bu süre zarfında tanecikler büyümüşür. Bu durum KOH katkısının, KDP'nin yarı-kararlı bölge genişliğini daraltmasına karşılık büyük miktarda nüklei oluşumunu engelleyerek kristalleri büyümeye yönlendirdiğini düşündürmektedir.

5) İletkenlik ölçümleri yapılarak yürütülen deneylerde, iletkenlikteki ani düşüşün başladığı sıcaklık ile gözle görülen bulutlanma sıcaklığının aynı olduğu görülmüştür.

Tüm deneysel sonuçlar gözönüne alındığında, mümkün olan en kısa sürede büyük boyutlarda KDP kristalini nükleasyon olmadan büyütebilmek için yarı-kararlı bölgeyi daraltacak ağır hidrodinamik şartların uygulanmaması gerektiği görülmektedir. Yarı-kararlı bölgeyi artıracak katkılar büyüme hızını düşürse bile düzgün kristaller elde edileceğinden tercih edilebilecektir.

Bu noktada KDP kristali büyütülmesinde en uygun katkı ve konsantrasyonun bulunmasında, nükleasyon deneylerinin yanısıra tek kristal büyütme deneylerinin yürütülmesi önerilmektedir.

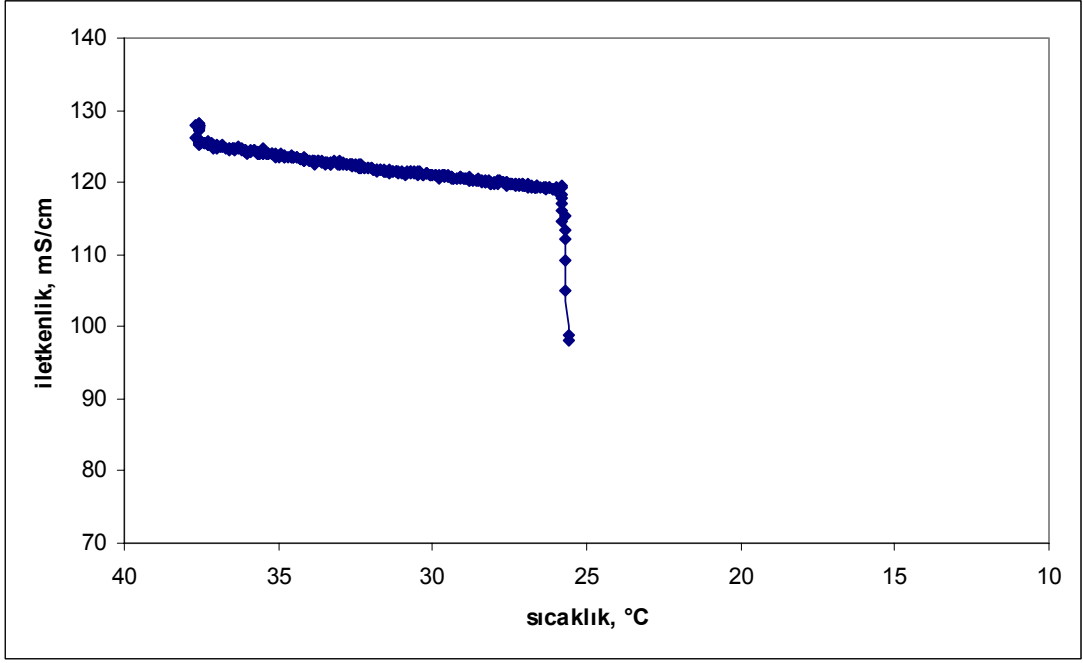
## KAYNAKLAR

- [1] **Myerson A.S.**, 2002. Handbook of Industrial Crystallization, 2<sup>nd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Boston.
- [2] **Mullin J.W.**, 2001. Crystallization, fourth edition, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [3] **Bulutcu N.**, 2006. Ders Notları, Endüstriyel Kristalizasyon, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [4] **Jones A.G.**, 2002. Crystallization Process Systems, Butterworth-Heinemann, Boston.
- [5] **Zaitseva N., Carman L.**, 2001, Rapid growth of KDP-type crystals, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, **43**, 1-118.
- [6] **Guohui Li, Genbo Su, Xinxin Zhuang, Zhengdong Li, Youping He.**, 2004, Rapid growth of KDP crystal with new additive, *Journal of Crystal Growth*, **269**, 443-447.
- [7] **İlyaskarov A.**, 2002. Elektriksel yüzey potansiyelinin kristlizasyon süreci üzerine etkisi, *Doktora tezi*, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] **Shangfeng Y., Genbo S., Zhengdong L., Rihong J.**, 1999, Rapid growth of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystals in aqueous solution with additives, *Journal of Crystal Growth*, **197**, 383-387.
- [9] **Zaitseva N.P., Rashkovich L.N., Bogatyreva S.V.**, 1995, Stability of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{K}(\text{H,D})_2\text{PO}_4$  solutions at fast crystal growth rates, *Journal of Crystal Growth*, **148**, 276-282.
- [10] **Haiyan Qu, Marjatta Louhi-Kultanen and Juha Kallas**, 2006, In-line image analysis on the effects of additives in batch cooling crystallization, *Journal of Crystal Growth*, **289**, 286-294.
- [11] **Srinivasan K., Meera K. and Ramasamy P.**, 2001, A contemporary method to enhance the metastable zone width for crystal growth from solution, *Materials Science and Engineering B*, **84**, 233-236.
- [12] **Podder J.**, 2002, The study of impurities effect on the growth and nucleation kinetics of potassium dihydrogen phosphate, *Journal of Crystal Growth*, **237-239**, Part 1, 70-75.

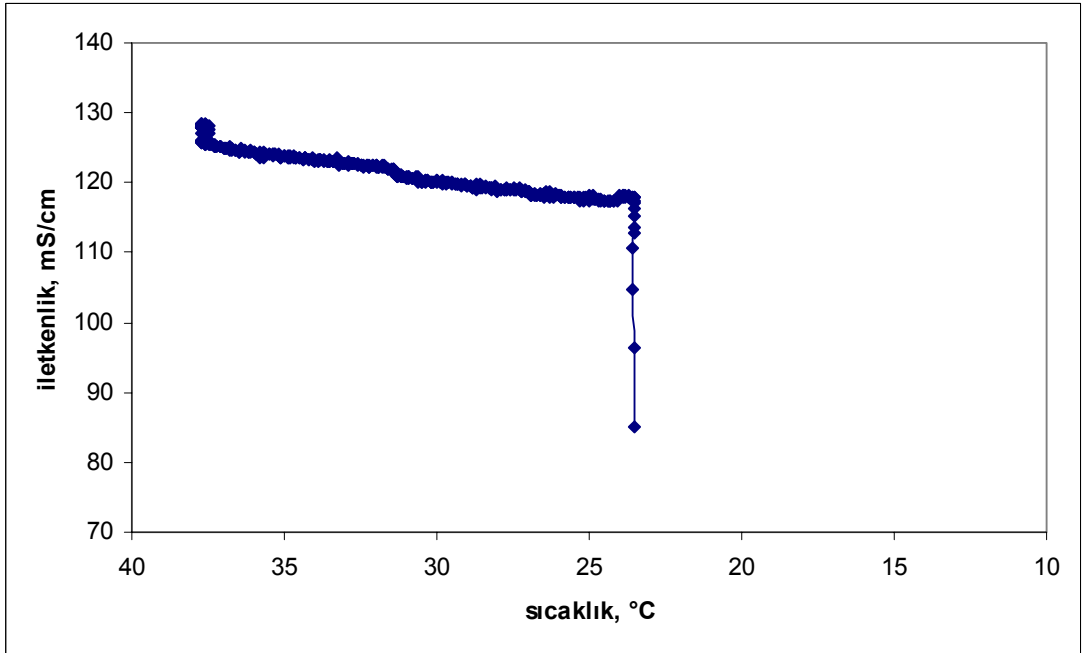
- [13] **N. P. Rajesh, V. Kannan, P. Santhana Raghavan, P. Ramasamy and C. W. Lan.**, 2002, Optical and microhardness studies of KDP crystals grown from aqueous solutions with organic additives, *Materials Letters*, **52**, 326-328.
- [14] **Shimomura O., Suzuki M.**, 1989, The increase of the temperature range in the region of supersaturation of KDP solution by addition of impurity, *Journal of Crystal Growth*, **98**, 850-852.
- [15] **Selemani Seif, Kamala Bhat, Ashok K. Batra, Mohan D. Aggarwal and Ravindra B. Lal.**, 2004, Effect of Cr(III) impurity on the growth kinetics of potassium dihydrogen phosphate and triglycine sulfate crystals grown from aqueous solutions, *Materials Letters*, **58**, 991-994
- [16] **Shanmugham M., Gnanam F.D., Ramasamy P.**, 1984, Nucleation studies in supersaturated potassium dihydrogen orthophosphate solution and the effect of the soluble impurities., *Journal of Material Science*, **19**, 2837-2844.
- [17] **Shanmugham M., Gnanam F.D., Ramasamy P.**, 1985, Non-steady state nucleation process in KDP solutions in presence of  $XO_4$  impurities, *Journal of Material Science*, **4**, 746-750.
- [18] **Linke W.F., Seidell A.**, 1958. Solubilities of inorganic and metal-organic compounds, 4th ed., vol. II, American Chemical Society, Washington.



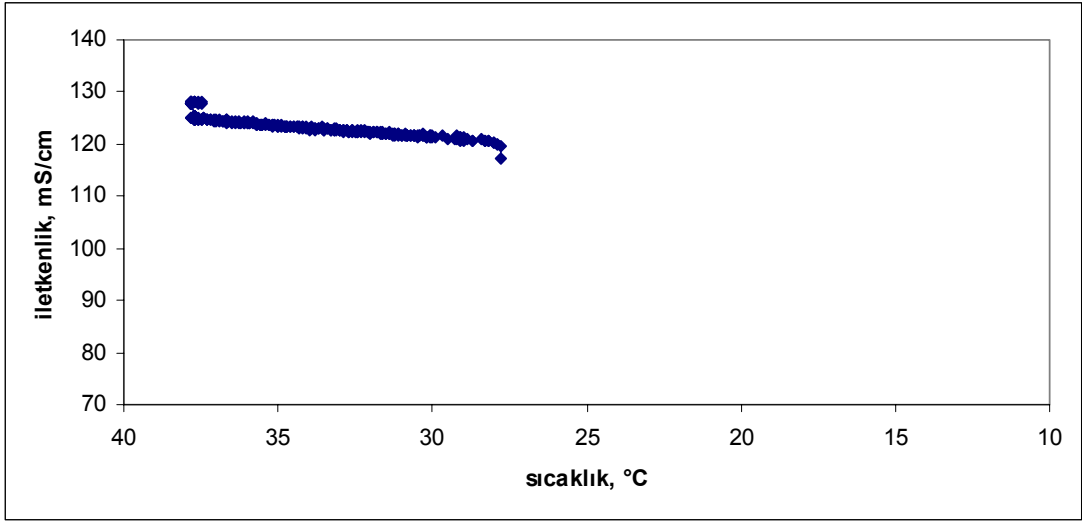
## **EKLER**



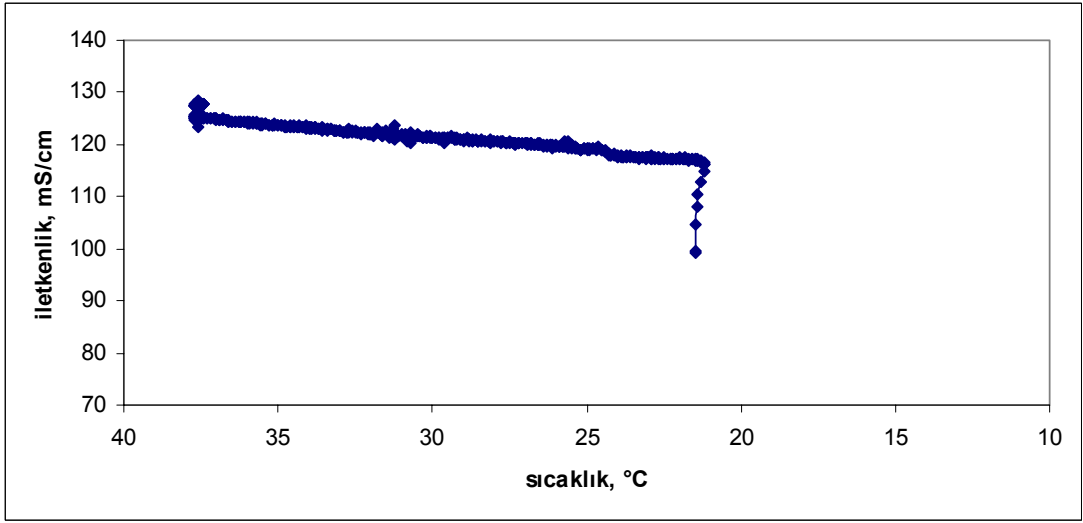
Şekil A.1. 5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:1



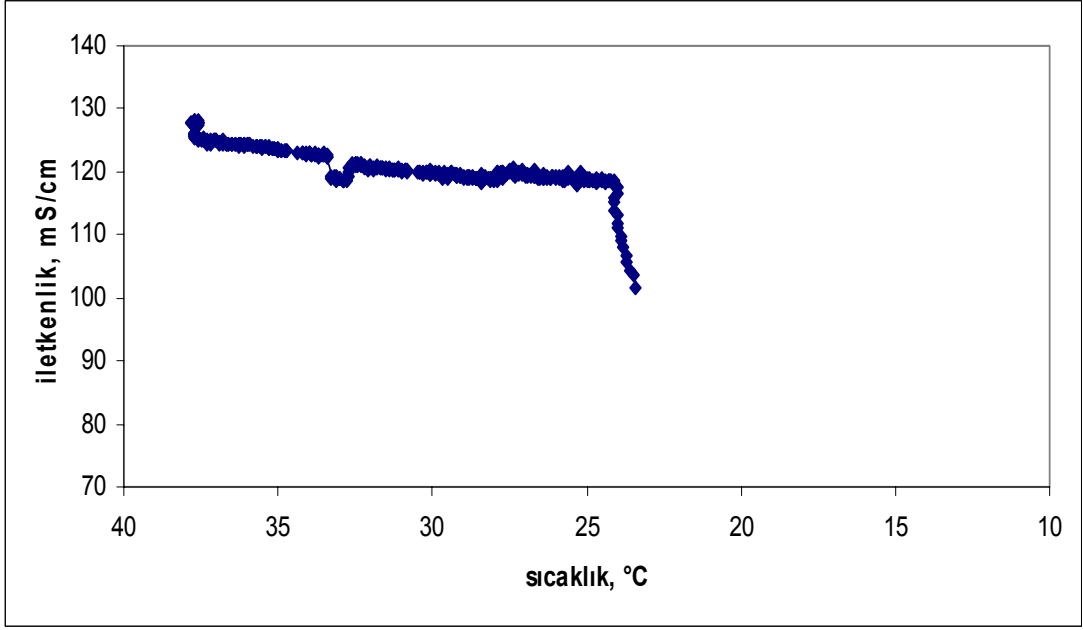
Şekil A.2. 5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:2



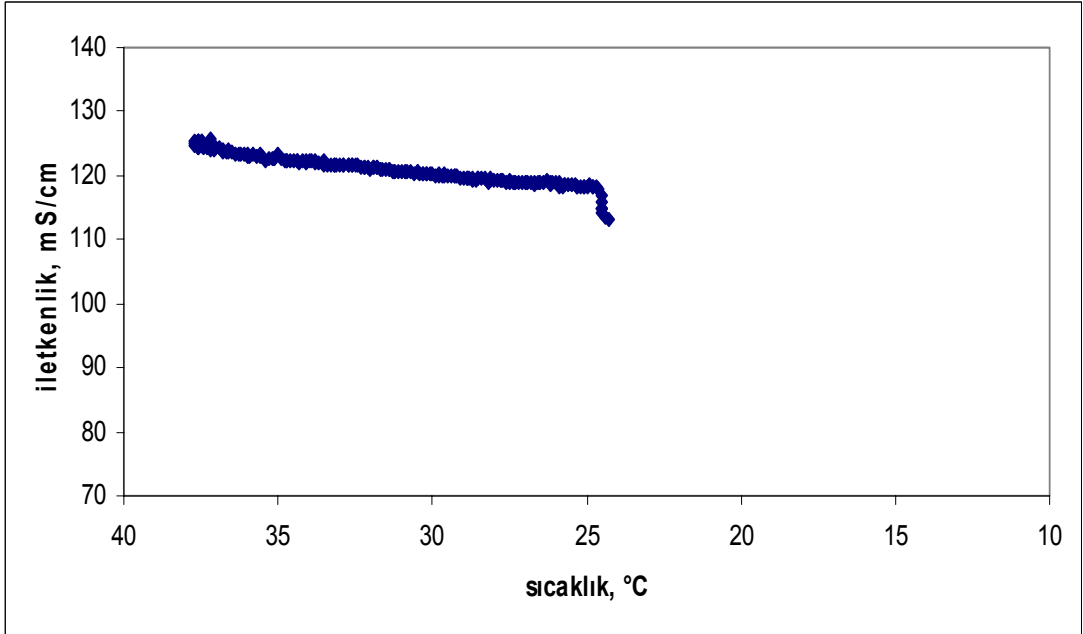
Şekil A.3. 5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:3



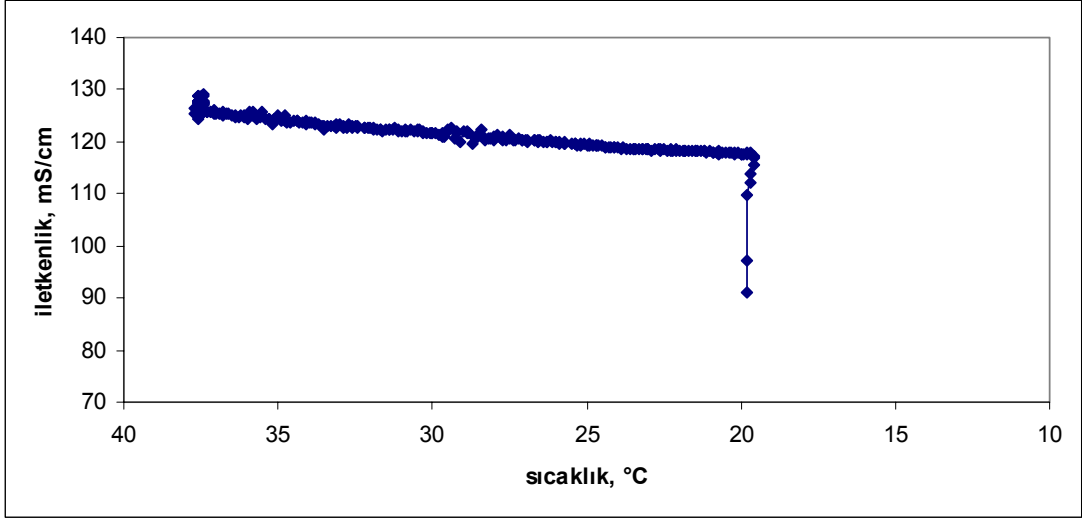
Şekil A.4. 5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:4



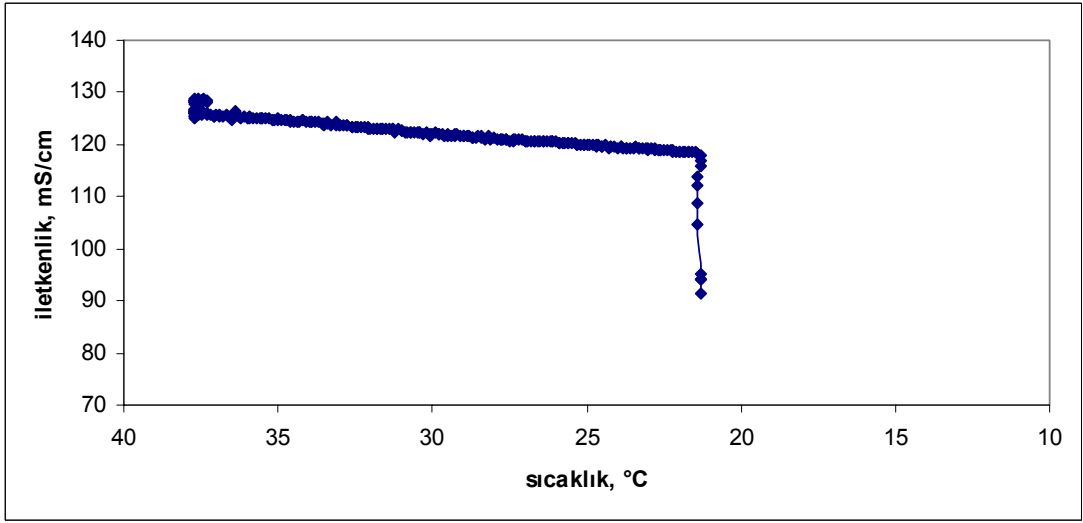
Şekil A.5. 5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:5



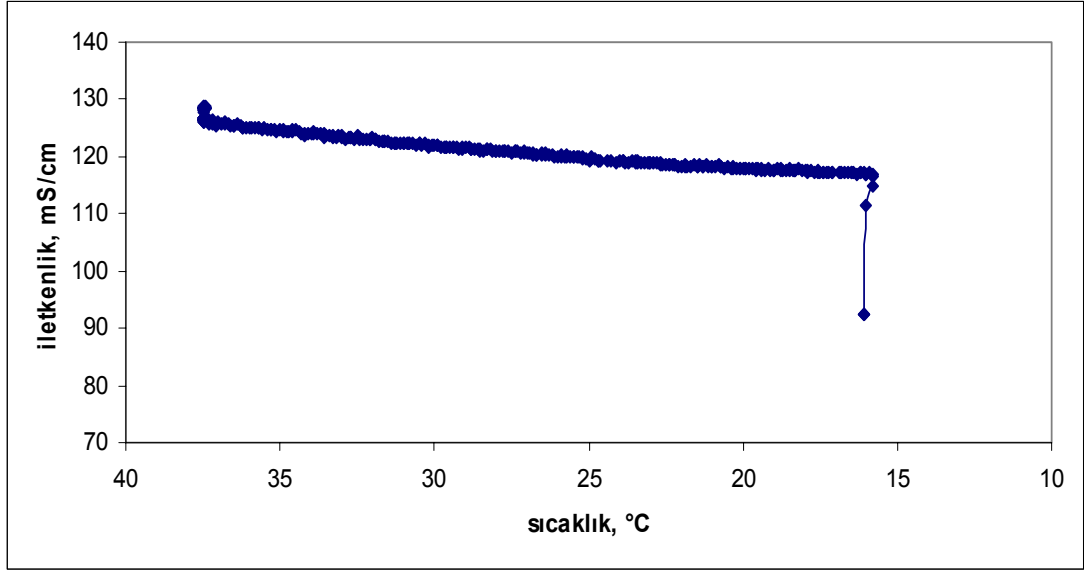
Şekil A.6. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:6



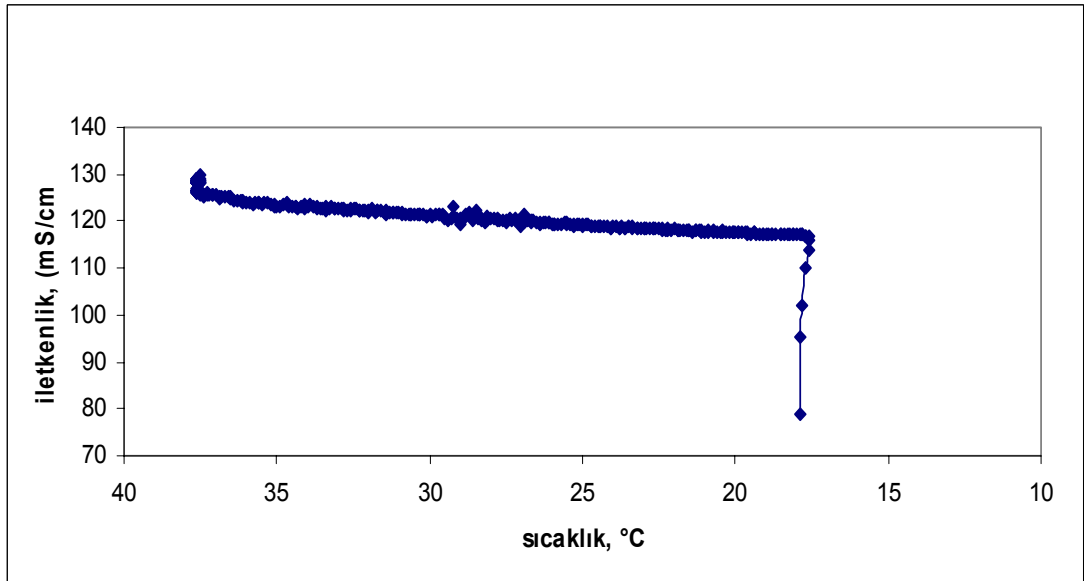
Şekil A.7. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:7



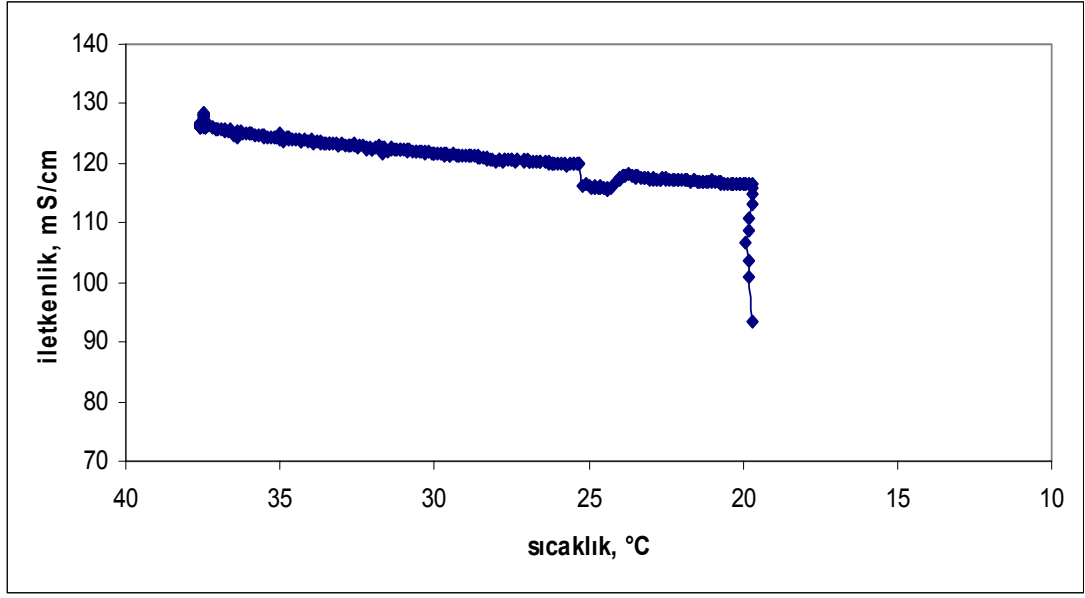
Şekil A.8. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:8



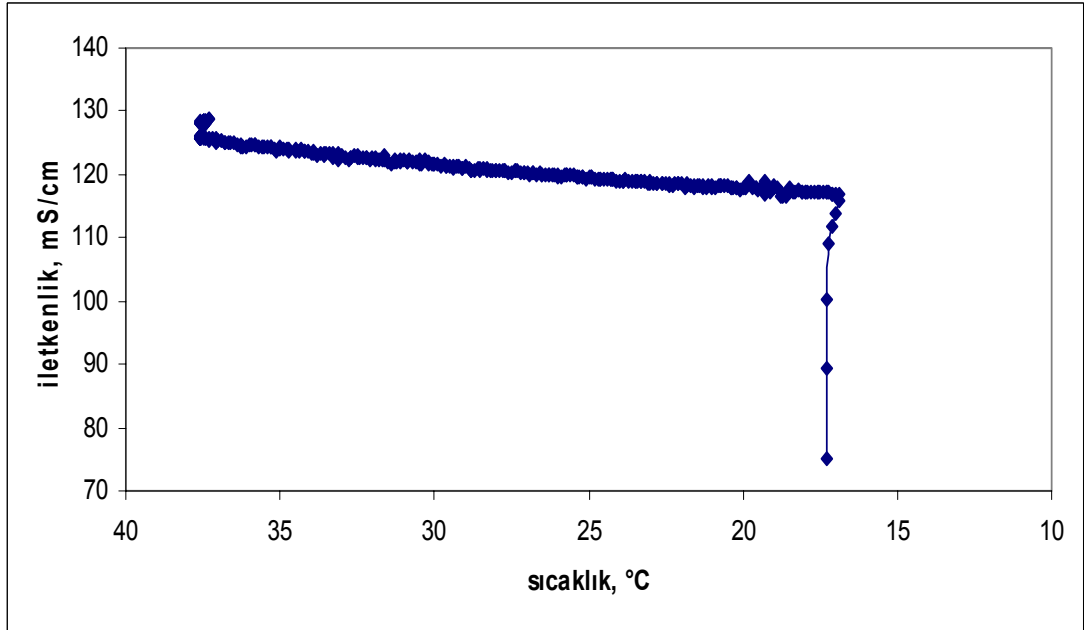
Şekil A.9. 8,8 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:9



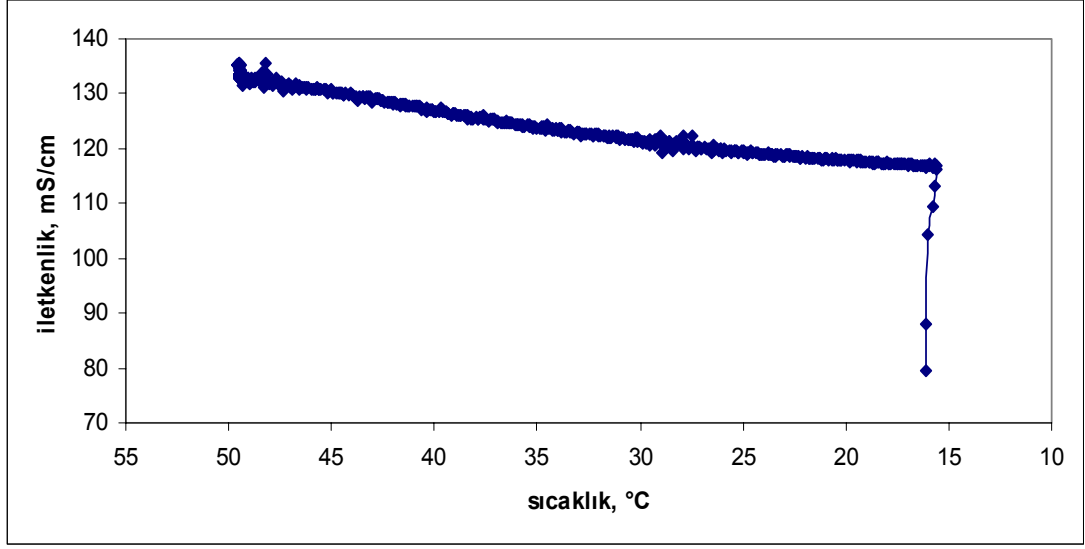
Şekil A.10. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:10



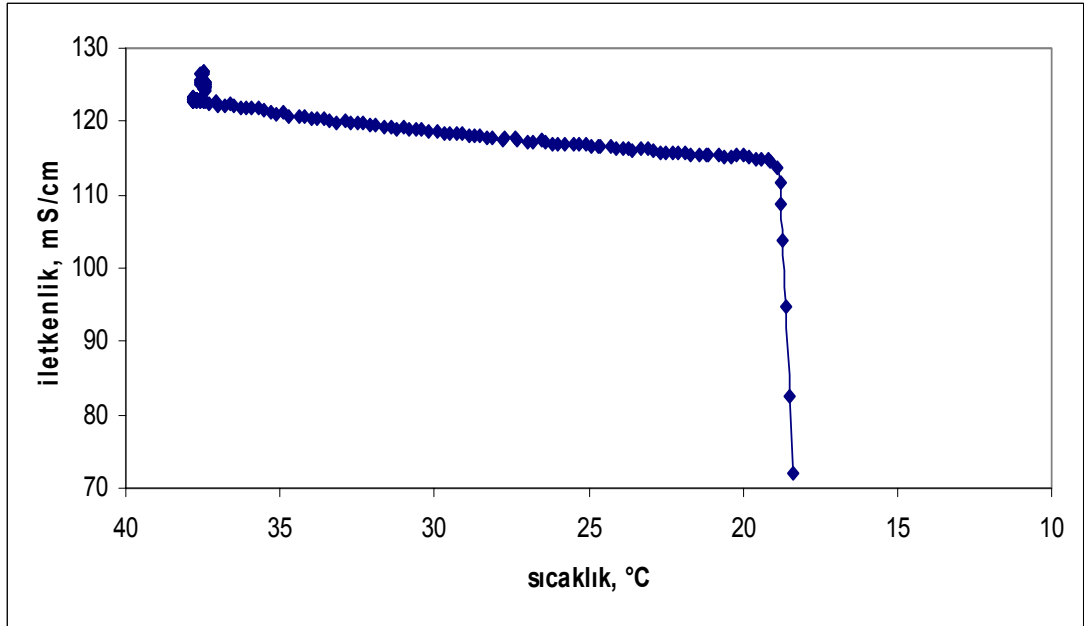
Şekil A.11. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:11



Şekil A.12. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:12

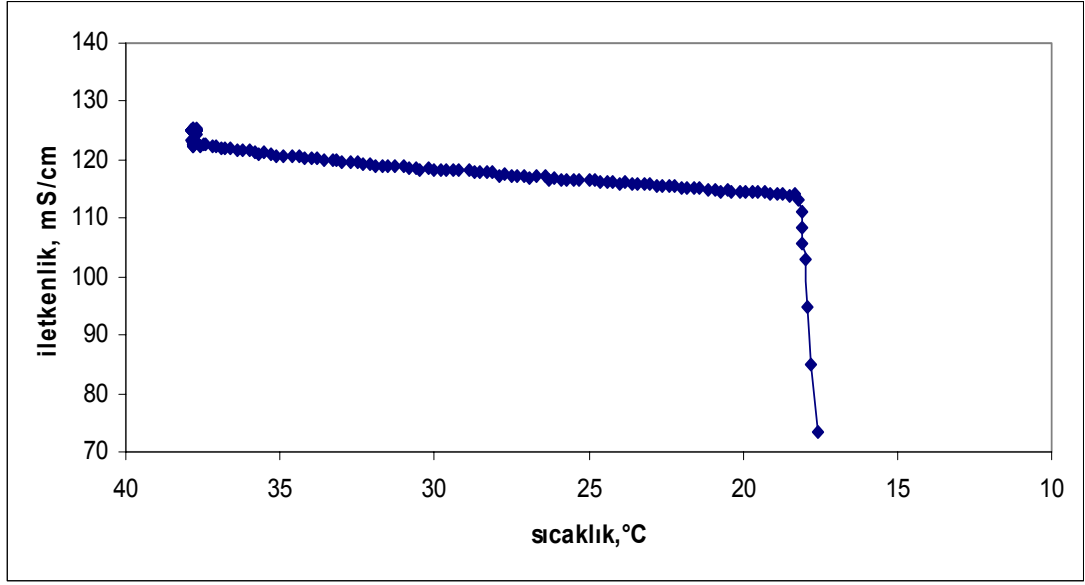


Şekil A.13. 8,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:13

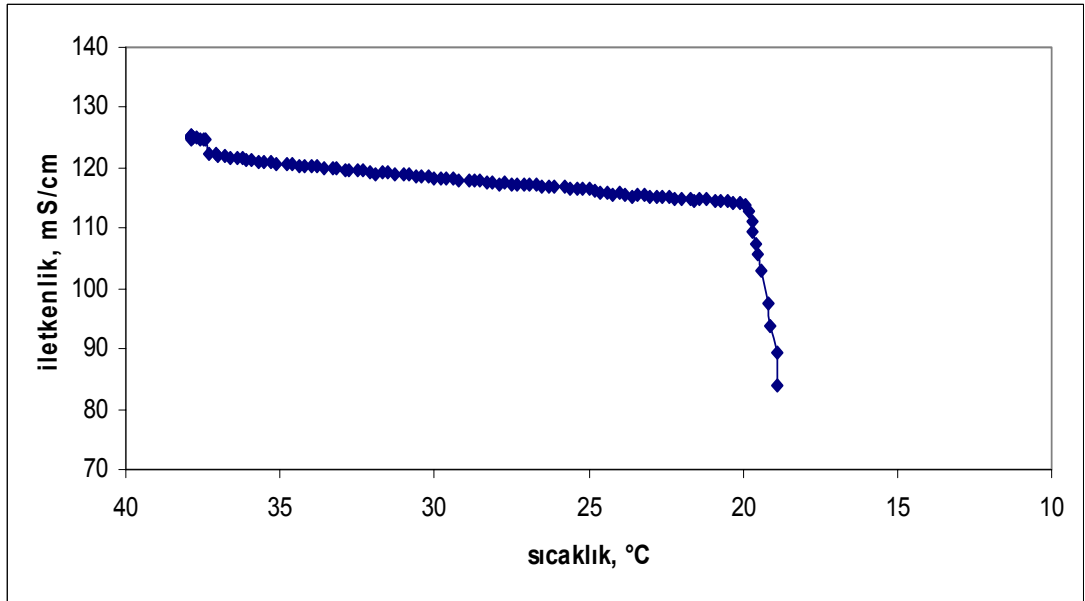


Şekil A.14. 24,2 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:14

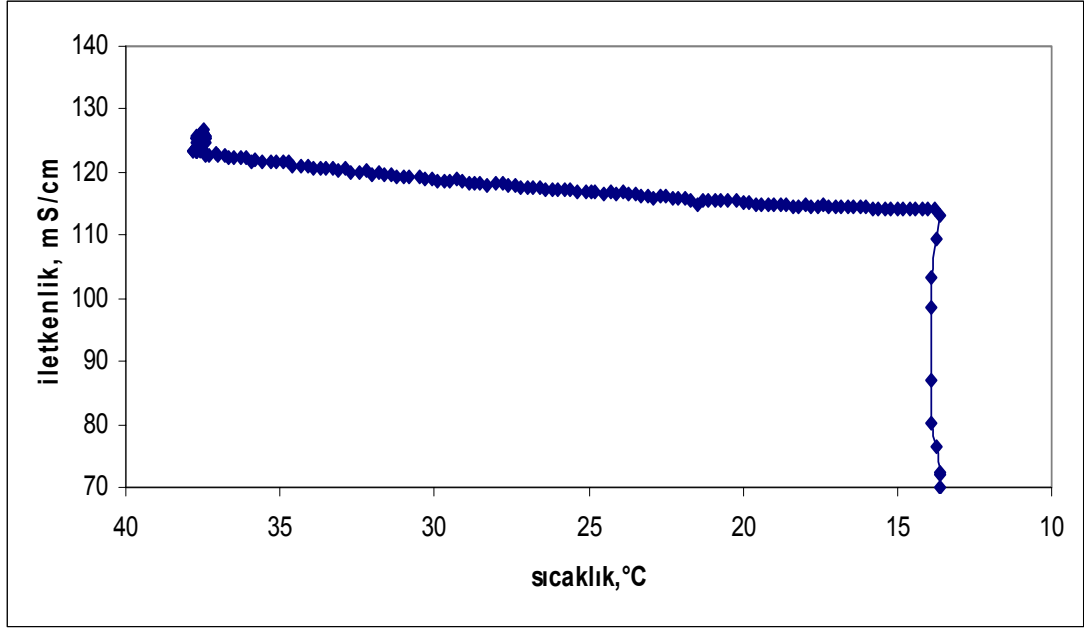




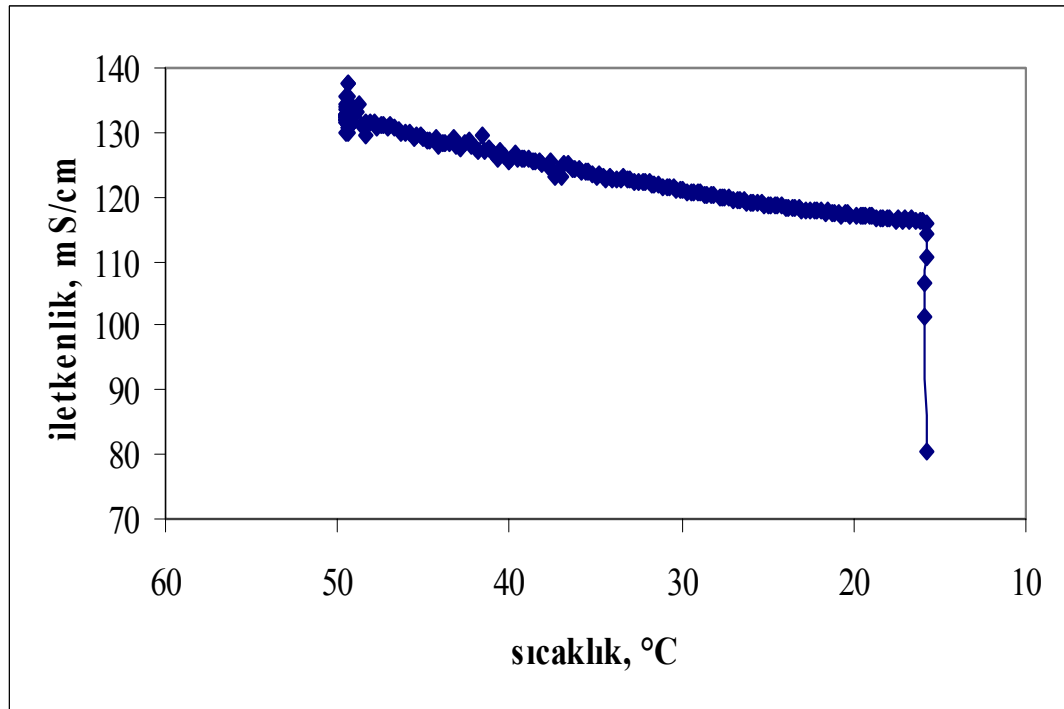
Şekil A.15. 24,9 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:15



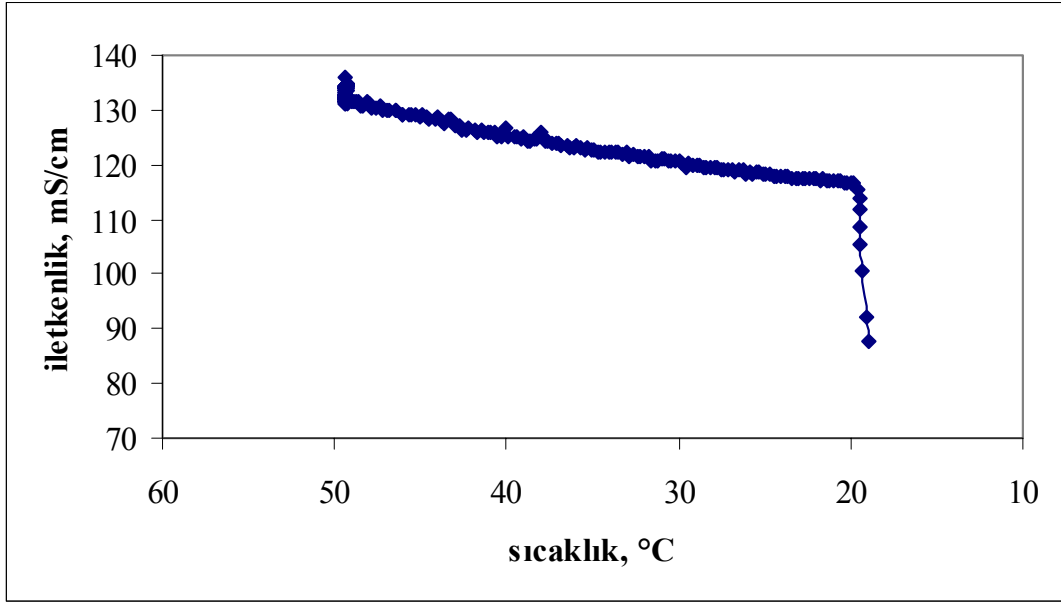
Şekil A.16. 24,8 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:16



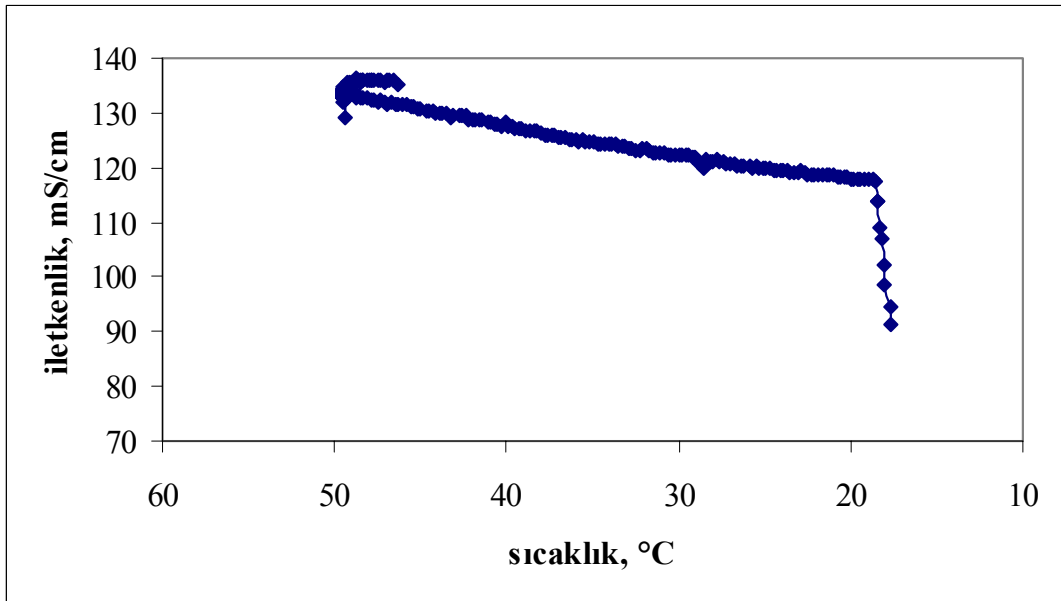
Şekil A.17. 24,6 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:17



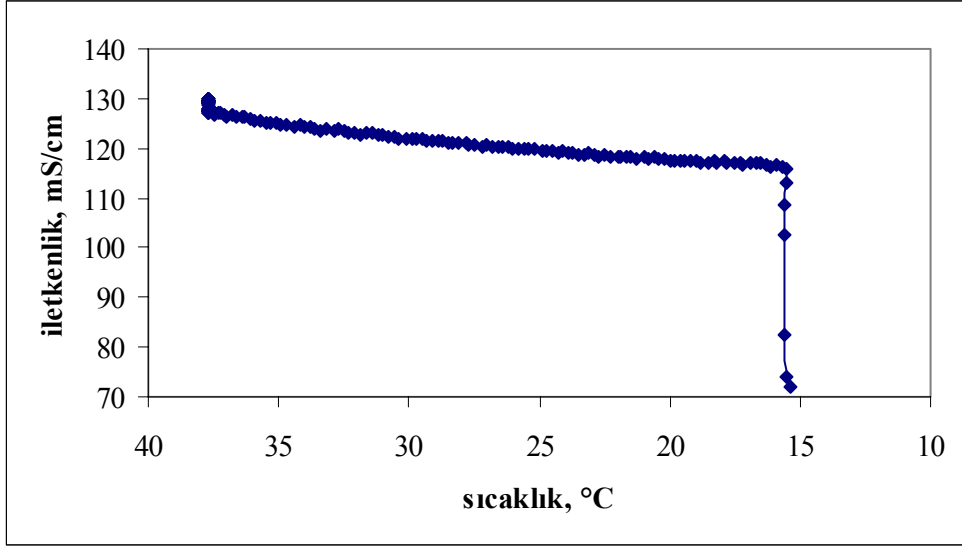
Şekil A.18. 24,5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:18



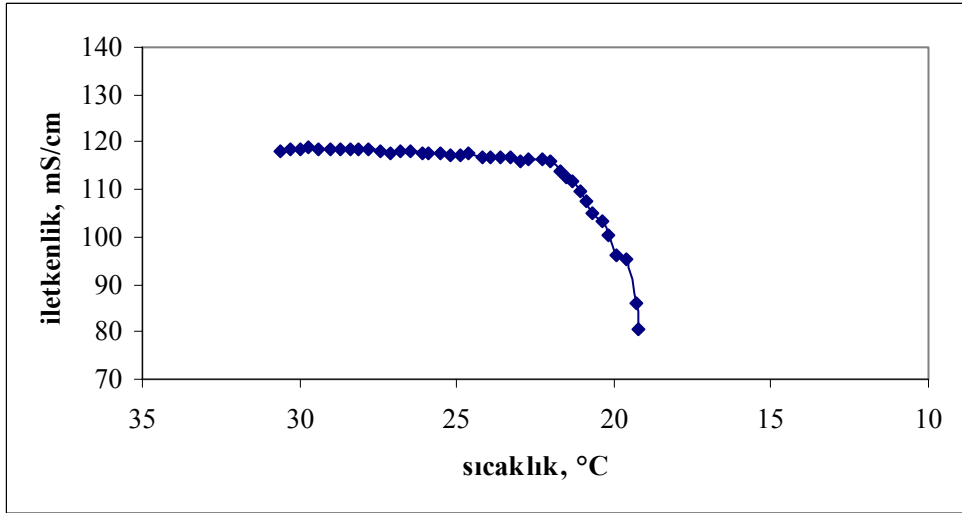
Şekil A.19. 24,6 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:19



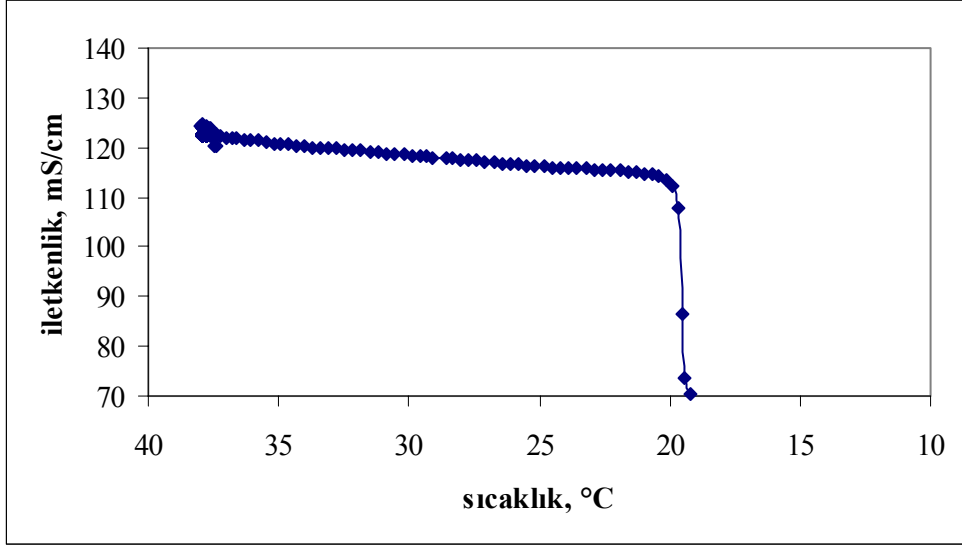
Şekil A.20. 24,5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:20



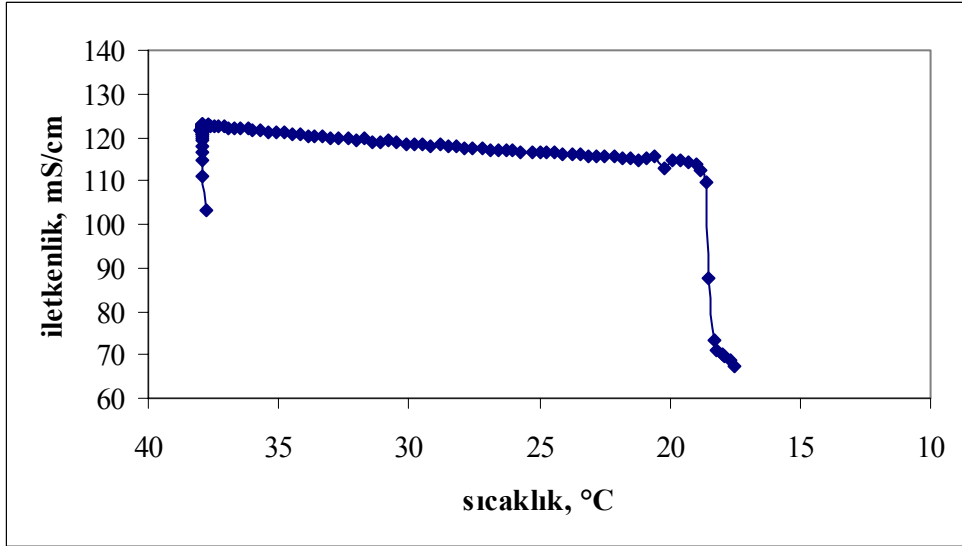
Şekil A.21. 25,2 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:21



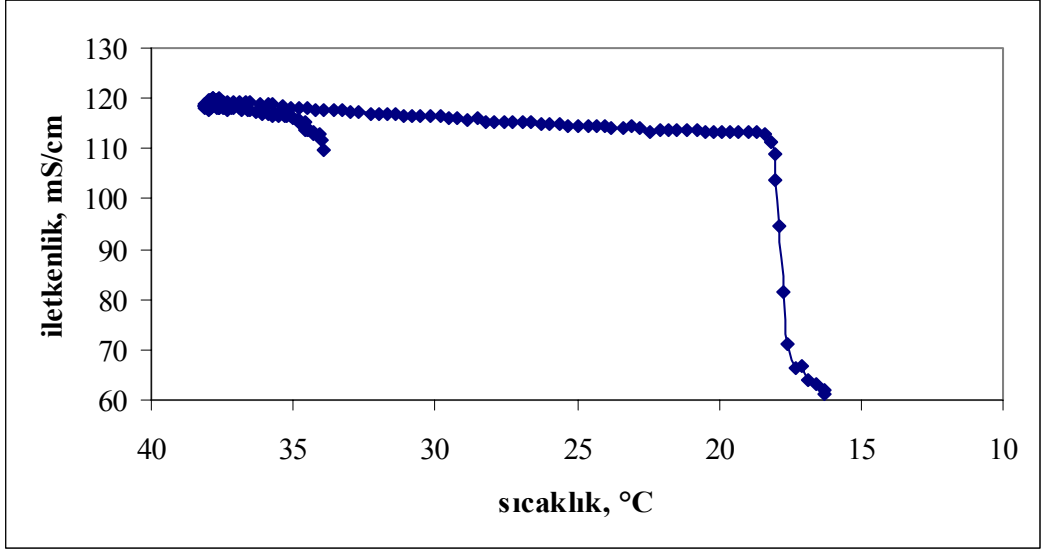
Şekil A.22. 38,1 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:22



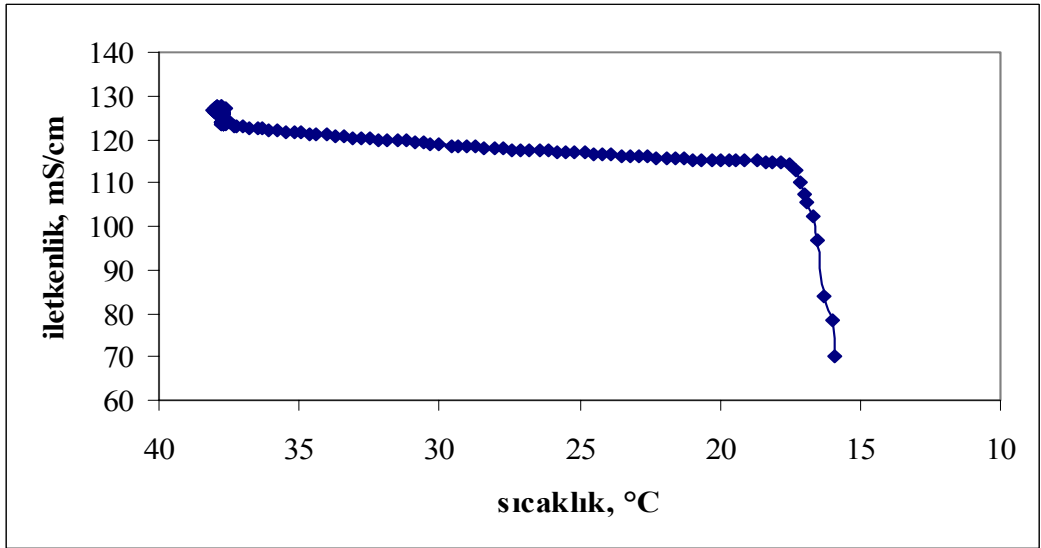
Şekil A.23. 37,6 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:23



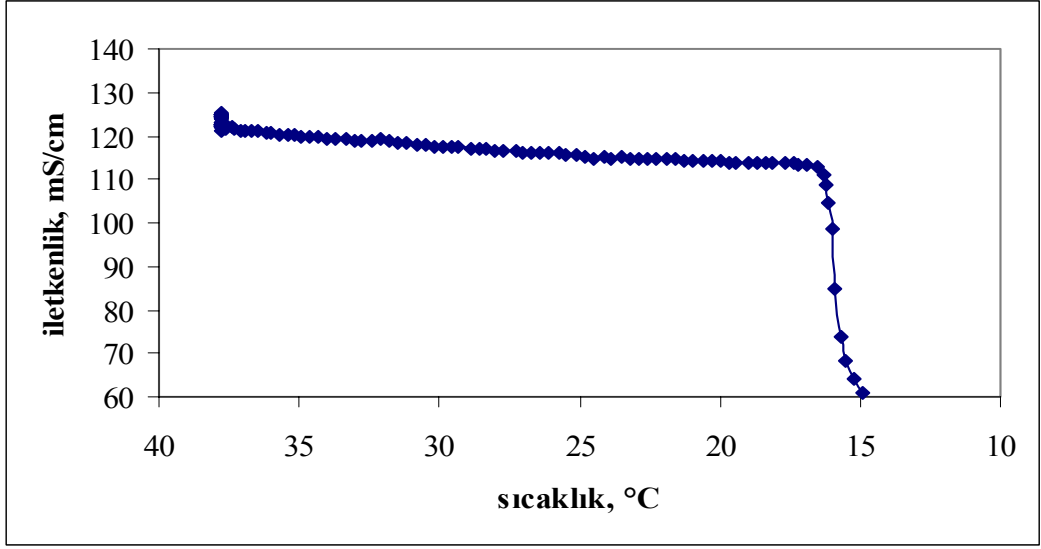
Şekil A.24. 36,5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:24



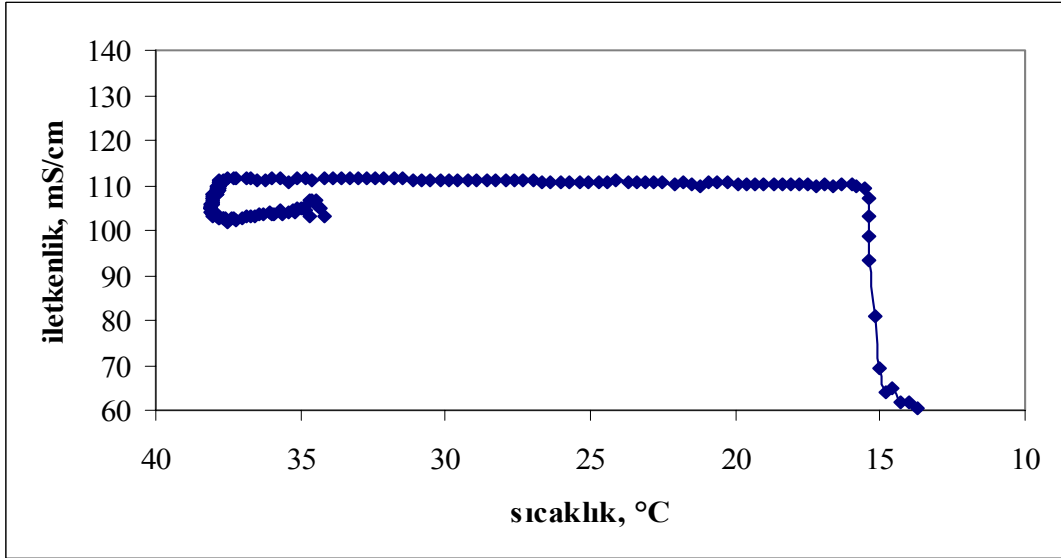
Şekil A.25. 36,2 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:25



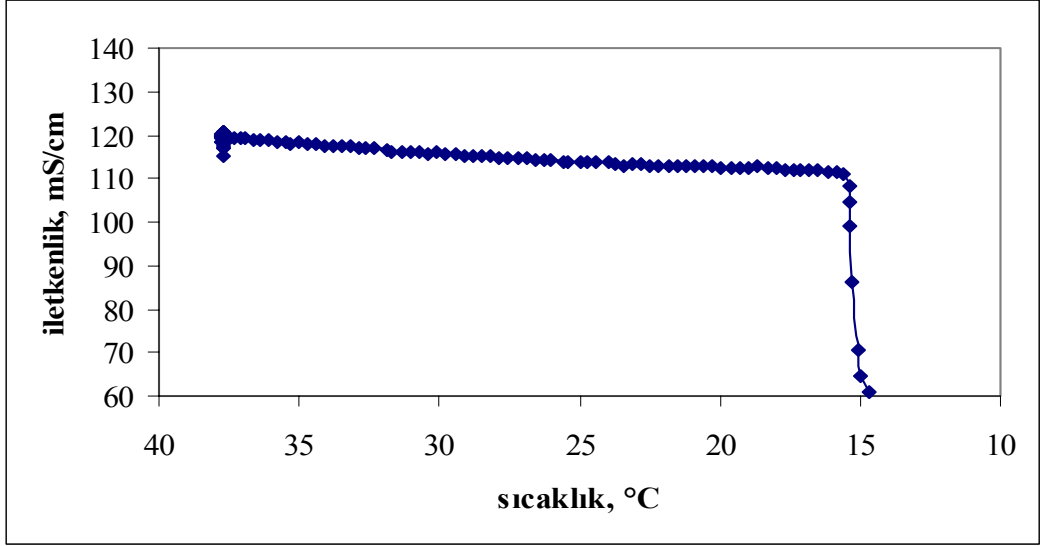
Şekil A.26. 38,5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:26



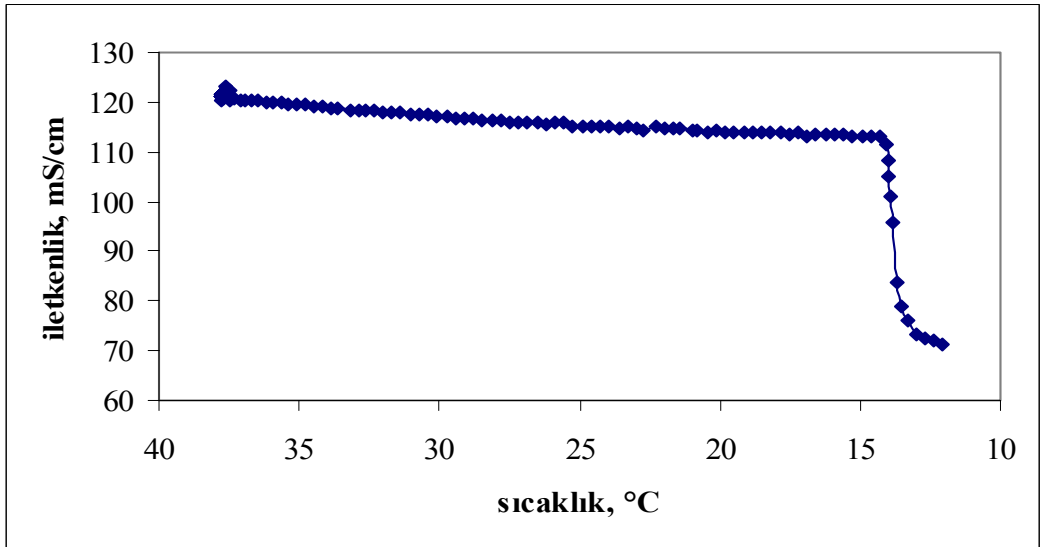
Şekil A.27. 36,2 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:27



Şekil A.28. 37,6 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:28

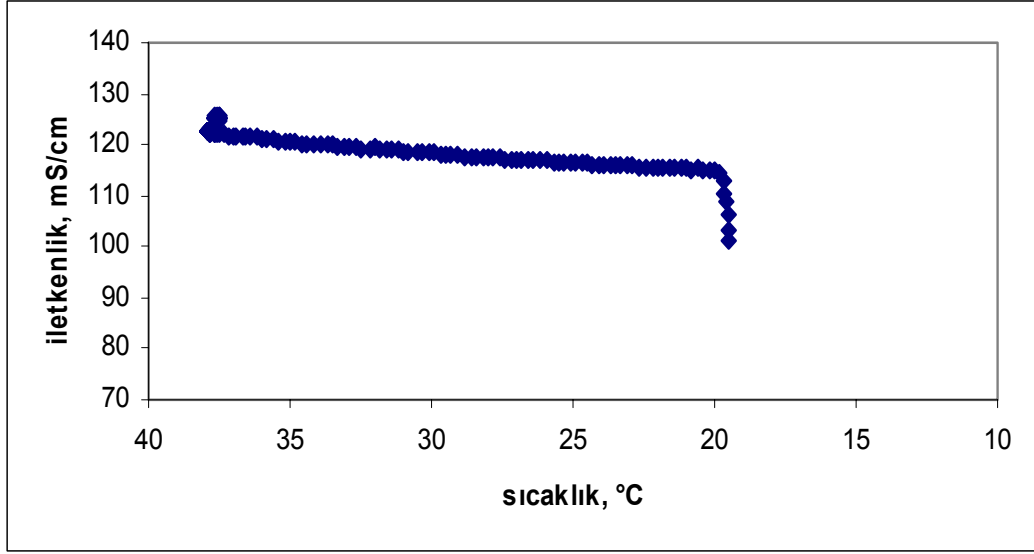


Şekil A.29. 37,6 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:29

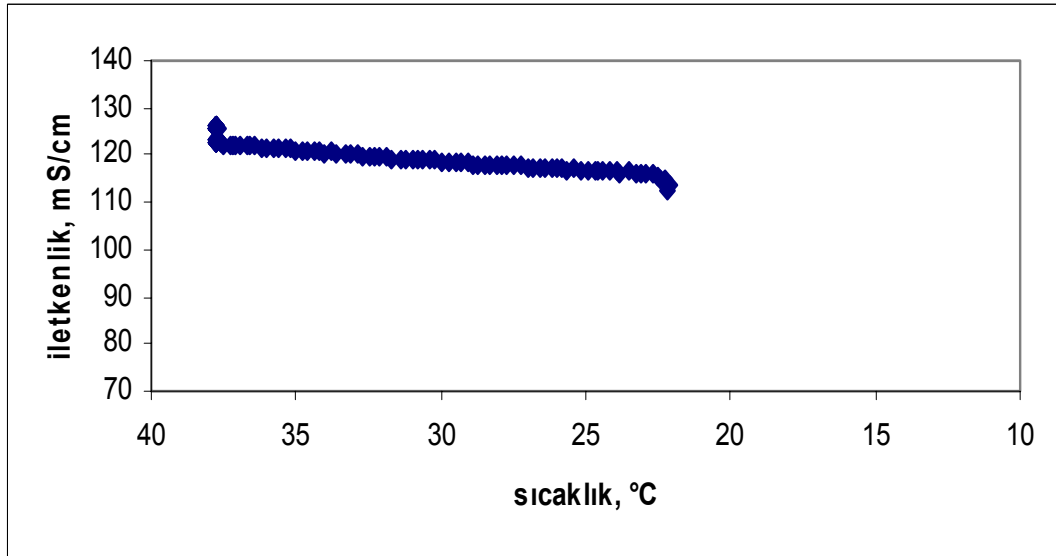


Şekil A.30. 38,5 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, Deney no:31

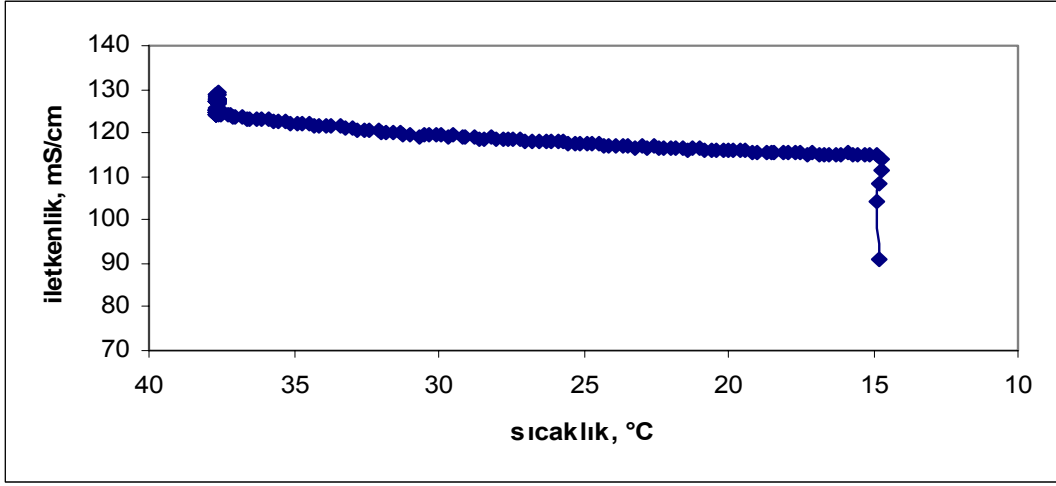




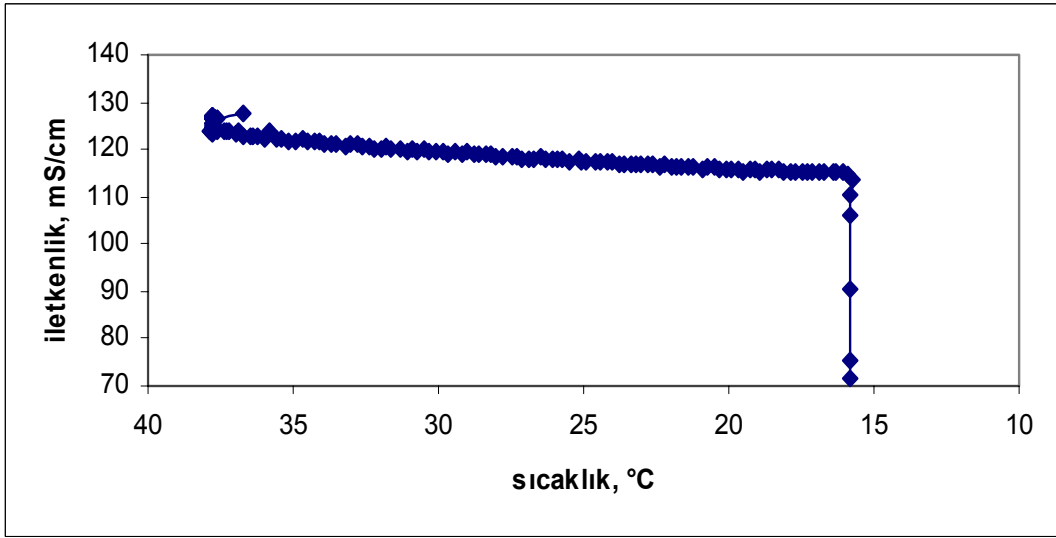
Şekil A.31. 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Katkılı, Deney no:1



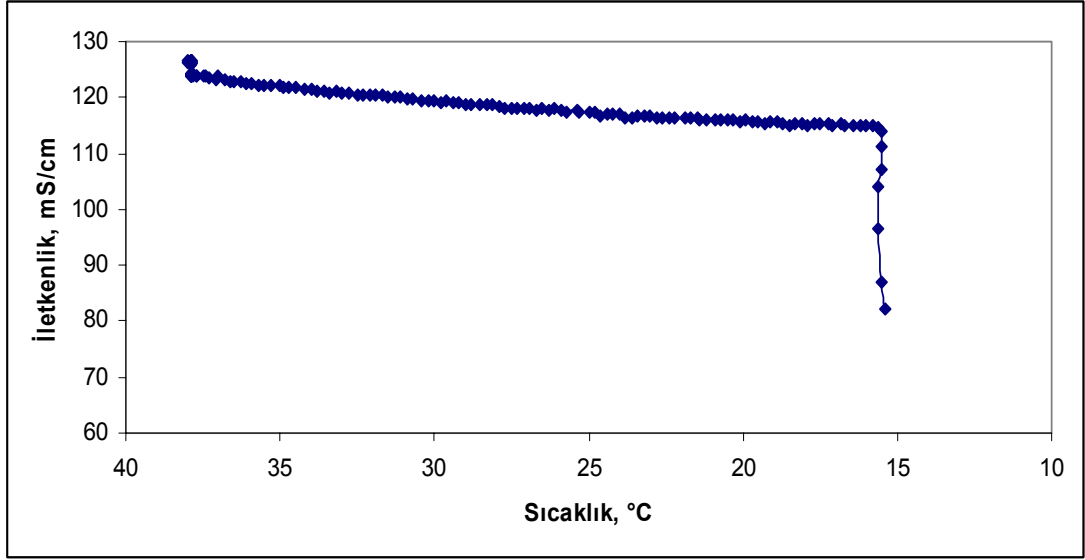
Şekil A.32. 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Katkılı, Deney no:2



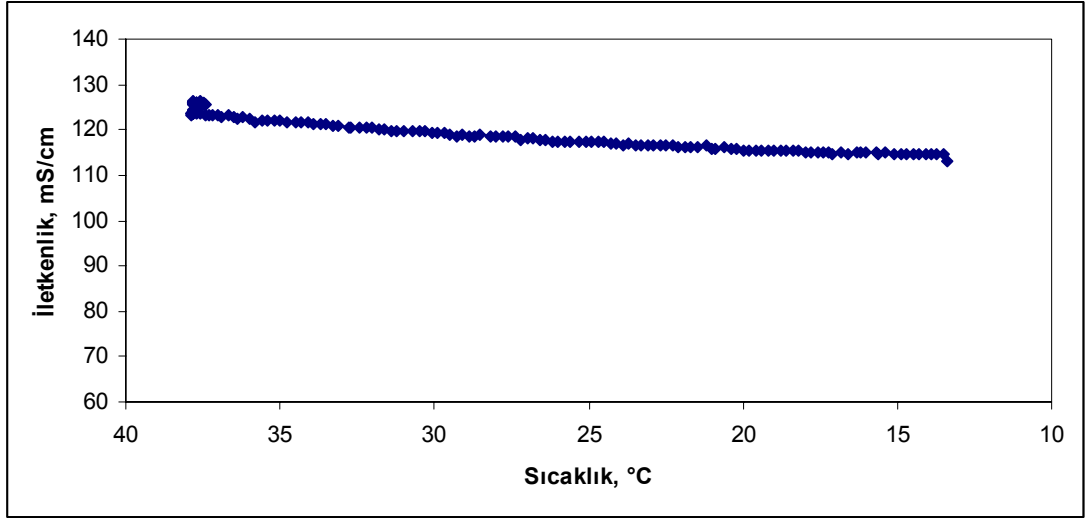
Şekil A.33. 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Katkılı, Deney no:3



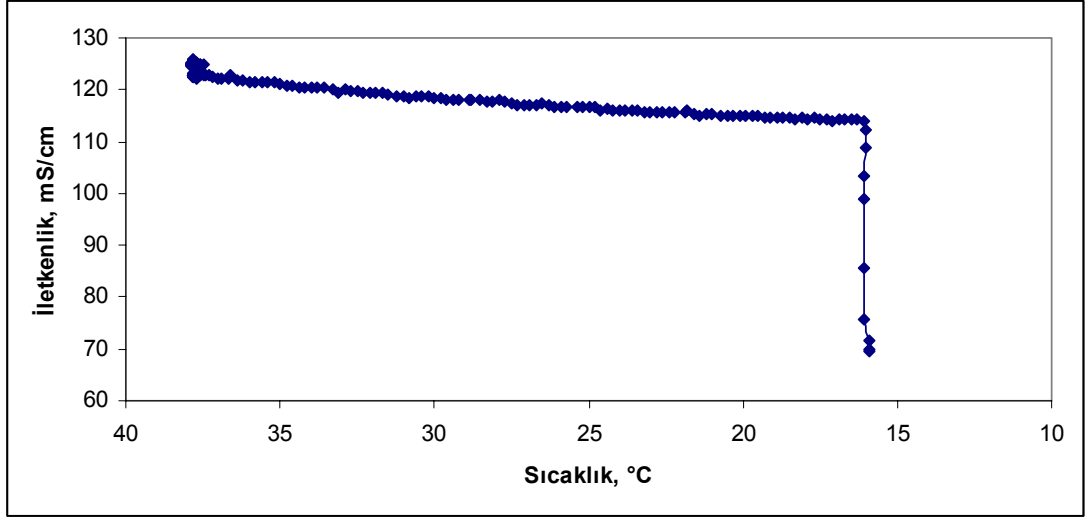
Şekil A.34. 25 °C/sa. Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Katkılı, Deney no:4



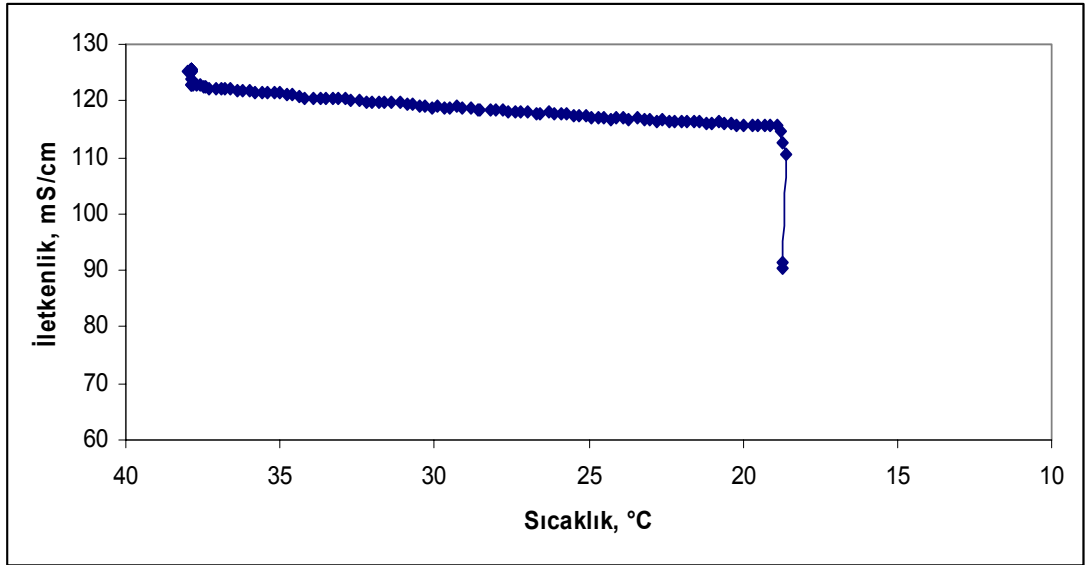
Şekil A.35. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm  $K_3PO_4$  Katkılı, Deney No : 1



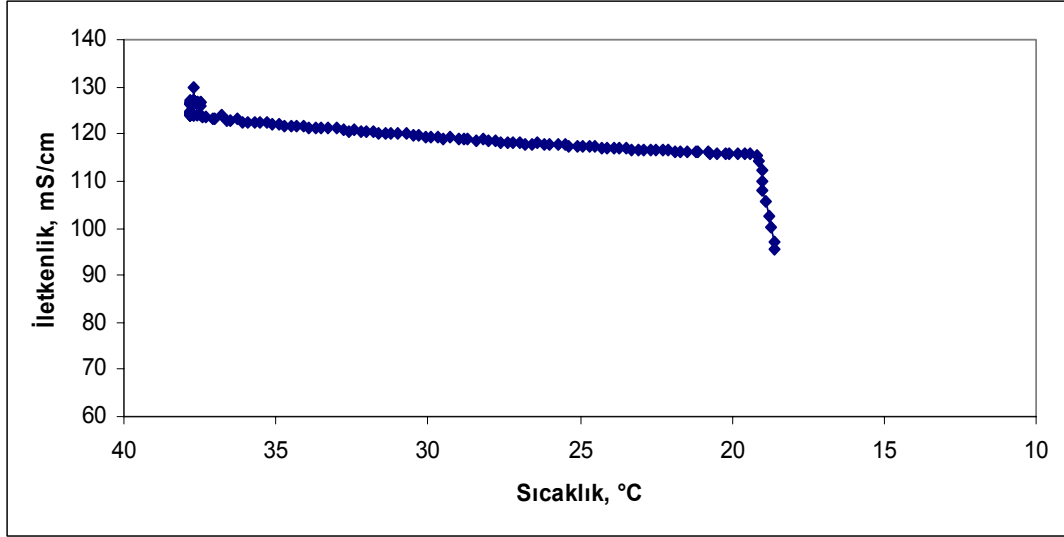
Şekil A.36. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm  $K_3PO_4$  Katkılı, Deney No : 2



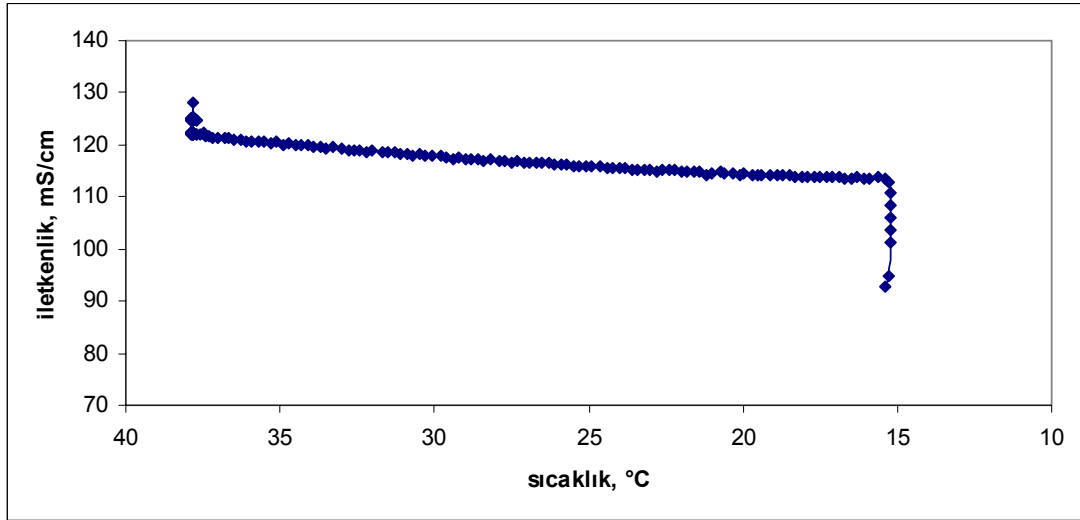
Şekil A.37. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm  $K_3PO_4$  Katkılı, Deney No : 3



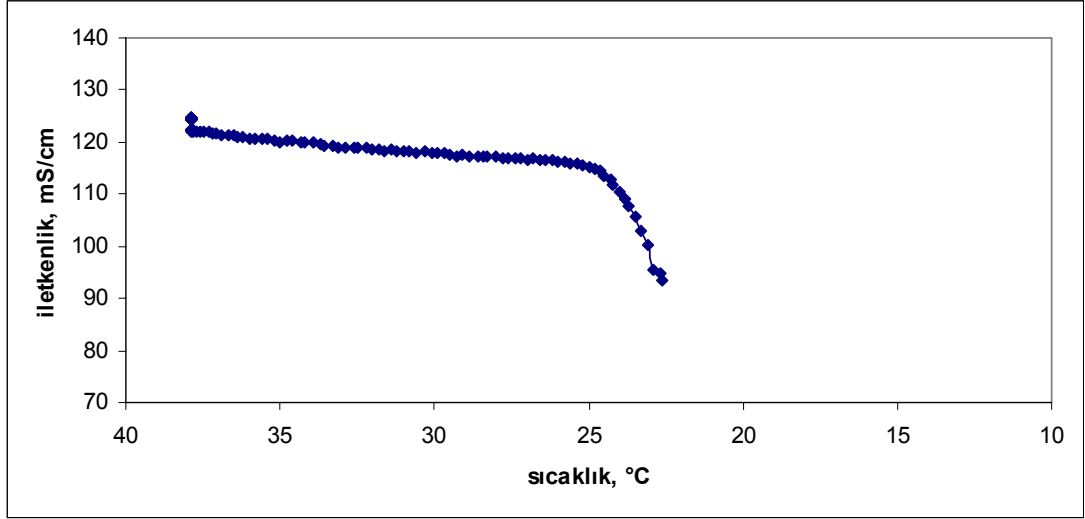
Şekil A.38. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm  $K_3PO_4$  Katkılı, Deney No : 4



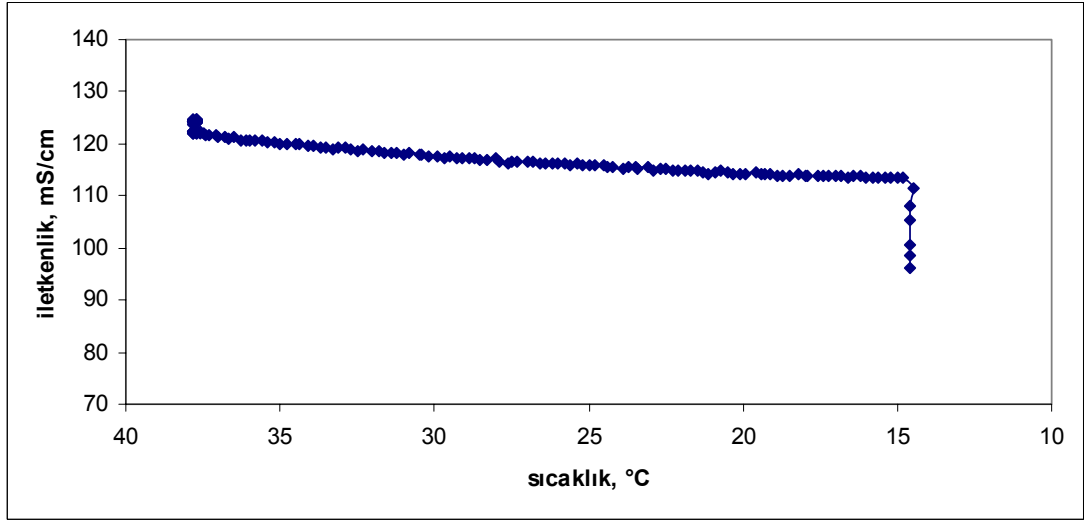
Şekil A.39. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm  $K_3PO_4$  Katkılı, Deney No : 5



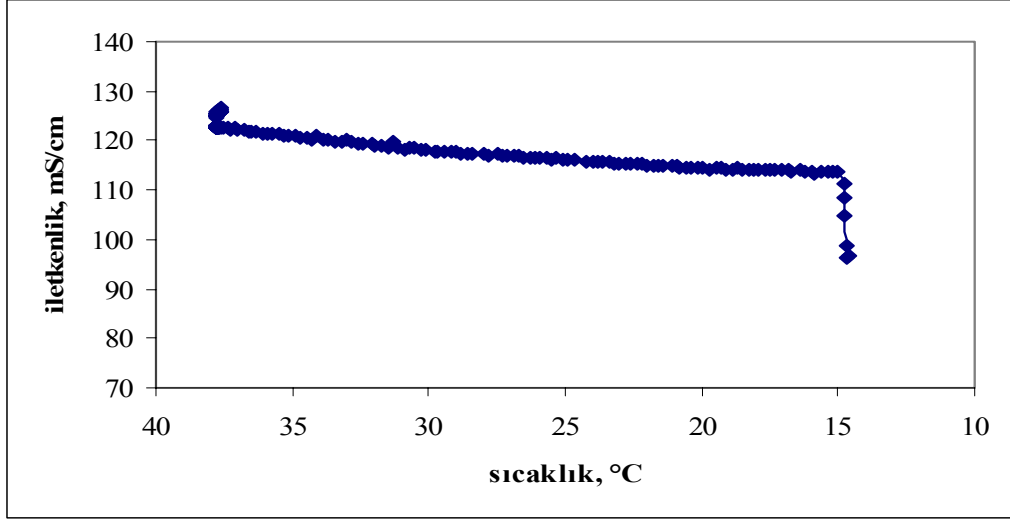
Şekil A.40. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm  $Ca(H_2PO_4)_2$  Katkılı, Deney No : 1



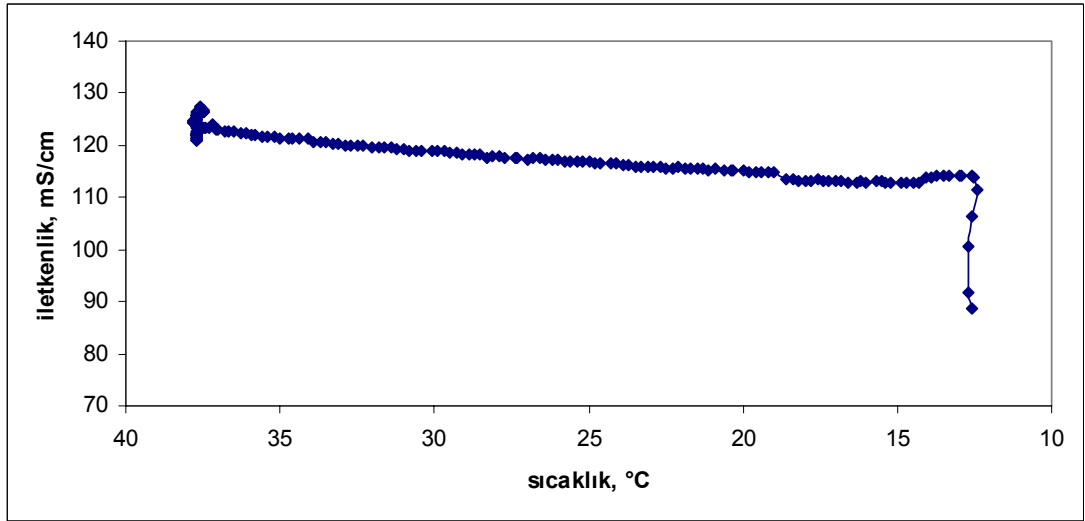
**Şekil A.41.** 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 2



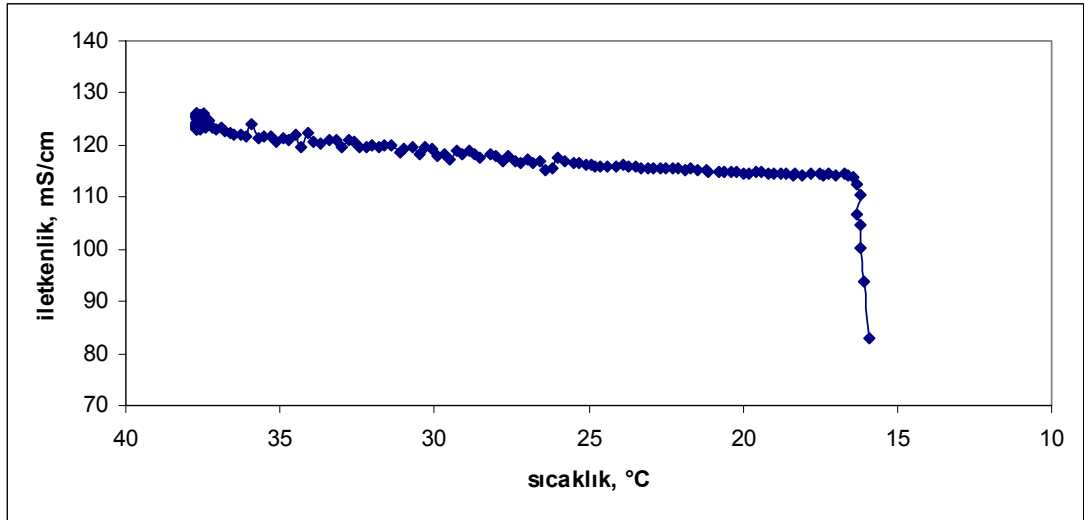
**Şekil A.42.** 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 3



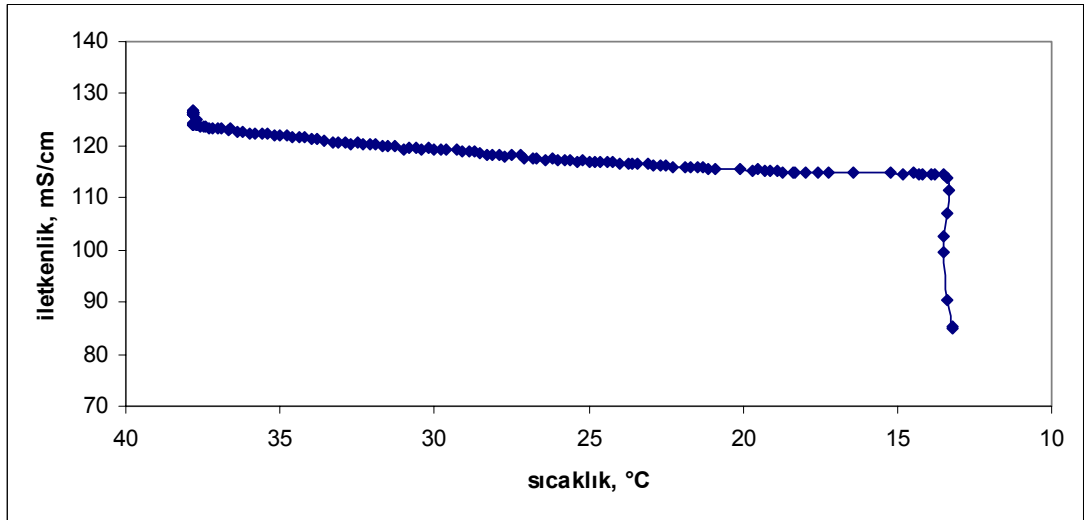
Şekil A.43. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Katkılı, Deney No : 4



Şekil A.44. 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm MgHPO<sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 1



**Şekil A.45.** 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm MgHPO<sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 2



**Şekil A.46.** 25 °C/sa Hızla Soğutma Sırasındaki İletkenlik Değişimi, 1000 ppm MgHPO<sub>4</sub> Katkılı, Deney No : 3



## **ÖZGEÇMİŞ**

Ayşe Kübra SERTBAŞ, 1980 yılında İstanbul'da doğmuştur. Kabataş Erkek Lisesi'nden mezun olduktan sonra, Kocaeli Üniversitesi (KOÜ) Kimya Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans eğitimini 2004 yılında tamamlamıştır. Aşkın Grup adlı kozmetik firmasında 15 ay Ar-Ge ve üretim sorumlusu olarak çalıştıktan sonra, 2005 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.