

**KAHVERENGİ SPİNEL SENTEZİ:  
SENTEZLEME MEKANİZMASI VE  
KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**MURAT GÜRBÜZ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2014**

**KAHVERENGİ SPİNEL SENTEZİ: SENTEZLEME  
MEKANİZMASI VE KİNETİĞİNİN  
ARAŞTIRILMASI**

**MURAT GÜRBÜZ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NANOTEKNOLOJİ VE İLERİ MALZEMELER  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2014**

Murat GÜRBÜZ tarafından Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Kahverengi Spinel Sentezi: Sentezleme Mekanizması ve Kinetiğinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU

Doç. Dr. Berdan ÖZKURT

Doç. Dr. Uğur EŞME


Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/07/2014 tarih ve 2014.16/473..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN  
Enstitü Müdürü  


*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## **KAHVERENGİ SPİNEL SENTEZİ: SENTEZLEME MEKANİZMASI VE KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Murat GÜRBÜZ**

### **ÖZ**

Pigmentler seramik endüstrisinde seramik sırlarını renklendirmek amacıyla kullanılırlar ve genellikle metal oksitlerden veya metal oksit oluşturabilecek bileşiklerden elde edilir. Bu pigmentler yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmalı ve kimyasal kararlılık göstermelidirler. Spinel yapısından dolayı pigmentler yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösterdikleri için seramik uygulamalarında büyük öneme sahiptir. Birçok spinel yapıdaki kahverengi pigmentler, endüstride deneysel metodlarla üretilir. Ancak pigment üretiminin sentezleme mekanizması ve kinetiği üzerine çok az çalışma yapılmıştır. Renk kalitesi, istenilen pigment özelliği üzerine kompozisyonun, kalsinasyon sıcaklığının ve zamanın büyük etkisi vardır. Bu çalışmada, ZnO ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı, kromit ve hematit kullanılarak Zn-Fe-Cr kahverengi spinelin sentezleme mekanizmasının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda spinel oluşumu üzerine sentezleme sıcaklığının etkisi; SEM, EDX gibi karakterizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Pigment, Spinel, Difüzyon, Kinetik

**Danışman:** Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Mersin Üniversitesi, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler Ana Bilim Dalı

## **BROWN SPINEL SYNTHESIS: SYNTHESIS INVESTIGATION OF THE MECHANISM AND KINETICS**

**Murat GÜRBÜZ**

### **ABSTRACT**

The pigments are used in the ceramic industry to color ceramic glazes and usually synthesized from metal oxides or compounds capable of forming metal oxides. They must show thermal and chemical stability at high temperatures and must be inert to the chemical action of the molten glaze. The development of pigments that are stable at high temperatures because of the spinel structure is of great interest to the ceramic applications. Many brown pigments composed of spinel structure manufactured in the industry by empirical methods. However, few studies are available on pigment synthesis kinetics and mechanisms. Composition, calcinations temperature and time have a huge effect on the color quality and desired pigment properties. In the present study, the synthesis mechanism of Zn-Fe-Cr spinels prepared by using ZnO with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures or chromites or hematite was investigated. For this aim, the effect of the synthesis temperature on the spinel formation was characterized by using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDX).

**Key Words:** Pigment, Spinel, Diffusion, Kinetic

**Advisor:** Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Mersin University

## **TEŞEKKÜR**

“Kahverengi Spinel Sentezi: Sentezleme Mekanizması ve Kinetiğinin Araştırılması” konulu tez çalışmasının seçiminde, yürütülmesinde, sonuçlandırılmasında ve sonuçlarının değerlendirilmesinde manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen, bana zaman harcayan, emek veren ve tecrübesini benimle paylaşan değerli hocam sayın Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU’na teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca bana verdikleri maddi ve manevi destek, göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı annem Emine GÜRBÜZ, babam N.Naci GÜRBÜZ, ablam Emel GÜRBÜZ ve değerli eşim Aynur GÜRBÜZ’e teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
2.1 PİGMENTLER.....	3
2.1.1. İnorganik Pigmentler.....	4
2.2 SPİNEL YAPI.....	6
2.2.1. Kahverengi Pigmentler ve Oksitler.....	7
2.2.1.1. Çinko-Demir-Krom Kahverengi Grubu.....	8
2.2.1.2. Çinko-Demir-Krom-Alüminyum Kahverengi Grubu.....	9
2.2.1.3. Krom-Demir-Kalay Kahverengi Grubu.....	9
2.2.1.4. Demir-Krom-Mangan Kahverengi Grubu.....	9
2.3 KATI ÇÖZELTİ.....	11
2.3.1. Katı Hal Reaksiyonu.....	11
2.3.1.1. Katı Hal Reaksiyon Türleri.....	12
2.4 DİFÜZYON MEKANİZMALARI.....	13
2.4.1. Arayer Difüzyonu Mekanizması.....	13
2.4.2. Yeralan Difüzyon Mekanizması.....	14
2.4.3. Aktivasyon Enerjisi.....	15
2.4.4. Kararlı Hal Difüzyonu (I. Fick Kanunu).....	16
2.4.5. Kararsız Hal Difüzyonu (II. Fick Kanunu).....	17
2.4.6. Difüzyonu Etkileyen Faktörler.....	19
2.4.6.1. Sıcaklık.....	19
2.4.6.2. Konsantrasyon.....	20
2.4.6.3. Kristal Yapısı.....	20
2.4.6.4. Alaşım Elementleri.....	21
2.4.6.5. Tane Boyutu.....	21
2.5 YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	21

<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>24</b>
3.1 HAM MADDELER .....	24
3.2 BİLEŞİM DİZAYNI .....	24
3.3 PELETLERİN HAZIRLANMA.....	26
3.4 PELETLERİN KARAKTERİZASYONU.....	26
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>28</b>
4.1 SICAKLIĞIN ETKİSİ.....	28
4.1.1. MA Kodlu Peletler.....	28
4.1.2. MB Kodlu Peletler.....	34
4.1.3. MC Kodlu Peletler.....	28
4.2 ZAMANIN ETKİSİ.....	42
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
5.1 SONUÇ.....	47
5.2 ÖNERİLER.....	48
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>52</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı malzemelerde, difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimleri .....	20
Çizelge 3.1. Peletlerin üst ve alt tabakalarındaki başlangıç hammaddelerine ve kalsinasyon sıcaklıklarına göre kodları .....	25
Çizelge 3.2. Peletlerin kalsinasyon sıcaklığı ve zamanına göre kodları .....	25
Çizelge 4.1. MA kodlu peletlerin 1 saat süre ile farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu reaksiyon kalınlıkları .....	25
Çizelge 4.2. MA kodlu peletlerin farklı sabit sıcaklıklarda (1373 K, 1473 K, 1573 K) ve sürelerde kalsinasyonu sonucu oluşan reaksiyon bölgelerinden FESEM ile ölçülen reaksiyon kalınlıkları ve ortalamaları. ....	43
Çizelge 4.3. Her bir sıcaklık ve süre için reaksiyon hız sabiti k, ortalamaları $\Delta k$ , ve logaritmaları .....	44
Çizelge 4.4. Reaksiyon sıcaklıklarına göre aktivasyon enerjisi .....	46

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Çinko sülfür ve kaya tuzu yapısı.....	6
Şekil 2.2. Spinel yapısı .....	6
Şekil 2.3. Yeralan katı çözelti .....	12
Şekil 2.4. Arayer katı çözelti.....	12
Şekil 2.5. Arayer difüzyonu .....	13
Şekil 2.5. YMK kafes içerisinde atomun boş bir konuma hareketi .....	15
Şekil 2.6. Yeralan ve arayer difüzyonunda aktivasyon enerjisi değişimi .....	16
Şekil 2.7. Kararsız hal difüzyonda konsantrasyon profili .....	18
Şekil 2.8. Kararsız hal difüzyonunda farklı sıcaklıklarda oluşan konsantrasyon profili.....	18
Şekil 3.1. Manuel preslemeyle hazırlanan peletlerin dizaynı .....	24
Şekil 3.2. Spinel üretimi ve karakterizasyonun şematik diyagramı .....	27
Şekil 4.1. 1273 K'de MA1 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	29
Şekil 4.2. 1373 K'de MA2 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	30
Şekil 4.3. 1473 K'de MA3 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	31
Şekil 4.4. 1573 K'de MA4 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	32
Şekil 4.5. 1673 K'de MA5 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	33
Şekil 4.6. 1273 K'de MB1 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	35
Şekil 4.7. 1373 K'de MB2 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	36
Şekil 4.8. 1473 K'de MB3 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	37
Şekil 4.9. 1573 K'de MB4 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	38
Şekil 4.10. 1673 K'de MB5 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	39
Şekil 4.11. 1273 K'de MC1 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c)	

elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	40
Şekil 4.12. 1373 K'de MC2 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri .....	41
Şekil 4.13. MA2d kodlu örneğin reaksiyon bölgesinin kalınlığının ölçümü .....	42
Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon süresine bağlı olarak ortalama reaksiyon kalınlıkları.....	43
Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon süresine bağlı olarak reaksiyon hız sabitleri.....	45
Şekil 4.16. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama reaksiyon sabitlerinin logaritması .....	45
Şekil 4.17. 0 K'deki ortalama logaritmik hız sabiti .....	46

## SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\Delta G$	Gibbs serbest enerji
Q	Aktivasyon enerjisi
D	Difüzyon katsayısı
R	Gaz sabiti
HMK	Hacim merkezli kübik yapı
YMK	Yüzey merkezli kübik yapı
FESEM	Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi
CIP	Soğuk izostatik pres
dc/dc	Konsantrasyon gradyanı
J	Metal kütle akışı
dc/dx	Yoğunlaşma gradyanı
Cs	Yüzey konsantrasyonu
Cx	Yüzeyden veya ara kesitten x kadar mesafedeki bir noktanın yoğunluğu
Co	Difüzyon çiftinden birinin ilk yoğunluğu
Tm	Mutlak ergime sıcaklığı

## 1. GİRİŞ

Doğal hammaddeler, metal oksitler veya birden fazla metal oksit içeren özel olarak hazırlanmış inorganik sentetik pigmentler seramik sır ve bünyelerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. İnorganik pigmentler, metal oksitler veya metal oksit içeren hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda (500–1400°C) kalsine edilmesi ile üretilirler. Pigmentler, sır veya bünye bileşimi içerisinde ergimezler ve kristal yapılarını koruyarak granüller halinde dağılırlar. Bu tür pigmentlerin içerdiği oksitlerin çoğu, silikatlar, spineller ve zirkon oksitleri gibi karışık oksit kristalleridir [1,2,7].

Çeşitli faktörlerin etkisi altında kendi özelliklerinin stabilitesi ile karakterize edilen spinel yapıları pigmentler, yaygın olarak seramik eşyaların renklendirilmesinde kullanılır. Spinel yapıları malzemelerin genel kimyasal formülü  $A^{2+}B^{3+}O_4$  formunda olup kaya tuzu ve çinko sülfür yapılarının kombinasyonu olan kübik yapıya sahiptir. Burada A, +2 değerlikli metal iyonu, B ise +3 değerlikli metal iyonu olabilir [3].

Birçok spinel yapıda yapı benzerliği ve kafes parametresi spineller arası yer alan katı çözelti oluşum kapasitesini belirlemektedir. Örneğin  $MgAl_2O_4$  ve  $MgCr_2O_4$ ,  $FeCrO_4$  ve  $FeFe_2O_4$  kristalleri için sınırsız çözünürlük kurulur [4].

İki veya daha fazla iyonun bağlanması ile oluşan atom düzenmesi veya kristal yapı büyük ölçüde nispi boyut ile belirlenir. Aynı yapı içerisinde atomların yer değiştirmesi sonucu birbirini yerine geçer ve bu katı çözelti olarak bilinir [3].

Spinel yapıya bağlı olarak, genellikle kahverengi (Zn-Fe-Cr), gri-siyah (Cr-Co-Mn, Cr-Co-Fe) pigmentler üretilebilir. Yapı içerisindeki Zn rengi daha kararlı yapar ve bu spinel yapılar genellikle 1400°C'de kararlıdır. Zn-Fe-Cr spinel kahverengi pigmentler ZnO,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  karışımının 1000°C'nin üzerinde ısıl işlem ile sentezlenmesi sonucu oluşur. Yüksek sıcaklıklardaki ısıl işlem sırasında toz karışımında katı-hal reaksiyonları gerçekleşmektedir.  $(Mg, Fe)(Al, Ti, Cr, Fe)_2O_4$  katı

madde çözültisi özellikle spinel tipi pigmentlerin teknolojisi için en önemli tekniktir [3].

Bu çalışmanın amacı, Zn-Fe-Cr spinel oluşumu üzerine sentezleme sıcaklığının ve süresinin etkisini belirlemek için sentezleme mekanizmasının ve kinetiğinin araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda reaksiyon bölgelerinin karakterizasyonu gerçekleştirilecektir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1 PİGMENTLER

Pigmentler, küçük partikül büyüklüğüne sahip, organik veya inorganik yapıda olan kimyasallardır. Boyaya; renk, örtme, koruyuculuk (antikorozif) ve dayanıklılık (örneğin; korozyona, alkalilere vb.) gibi özellikler verirler. Pigmentler, kimyasal tertip, fiziksel şekil ve optik özellikler bakımından büyük değişiklikler gösterirler. Pigmentler herhangi bir çözültide çözünmeyen maddeler olup tane boyutları genel olarak 1 mikronun altındadır. Özellikle renklerinden dolayı önem kazanan ve bu yüzden daha çok yüzey örtme işlemlerinde kullanılan, suda çözünmeyen anorganik ya da organik maddelerdir [2].

Seramik pigmentler ağır metal oksitler ve ağır metal oksit içeren hammadde karışımlarının belirli işlemlerden geçirilmesi ile elde edilir. Seramik pigmentlerle sır, emaye veya bünye renklendirilebilir. Değişik metal oksitlerin sadece belli dalga boylarına sahip ışınları absorbe etmesi sonucu değişik renkler oluşur. Bu olay metalin sahip olduğu duruma da bağlıdır. Rengi etkileyen diğer parametreler; sır bileşimi, fırın sıcaklığı ve fırın atmosferidir [5].

Seramik renklendirilmesinde kullanılan inorganik pigmentler, kromoforlar olarak geçiş elementlerini, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce, Pr, Nd içerirler. Bazı elementler farklı oksidasyon seviyelerinde (değerlikte) olabilir. Bazılarının iki-üç değerliği olabilir. Demir genelde 2+, 3+ değerlik alırken vanadyumun varlığında 3+, 4+, 5+ değerlik alabilir. Bu nedenle sadece kalsinasyon sıcaklığı değil aynı zamanda fırın atmosferi de önemlidir. Fırındaki oksijenin kısmi basıncı indirgenme-yükseltgenmeyi belirlediğinden dolayı değerliğe göre farklı renkler elde edilir. İnorganik pigmentin rengi, geçiş metal iyonunun oksidasyon seviyesine, koordinasyon numarasına ve ligant alan mukavemetine bağlı olarak değişim göstermektedir [6].

Ağır metal oksitler sır bileşimi içerisinde çözünerek cam yapının oluşumunda yer alırlar. Pigmentler ise sır bileşimi içerisinde erimezler ve kristal yapılarını koruyarak sır içerisinde küçük taneler halinde gayet ince dağılarak kendi renklerini verirler [7].

Pigmentler değişik metal bileşenleri karışımlarının kullanılan hammaddelerin cinsine bağlı olarak 500-1400°C arasında ısıl işleminden geçirilmesi ve bu esnada gerçekleşen katı hal reaksiyonları ile ortaya çıkan bir çeşit sentetik minerallerdir. Bu işlemin amacı tek başına kararlı olmayan renk verici iyonları kararlı kristal yapılara dönüştürerek, pişme koşullarında hem renk verici özelliğini, hem de kararlılığını arttırmaktır. Örneğin, kalsinasyon işleminden sonra spinel yapının elde edilmesi gibi [7]. Seramik pigmentler kararlı yapıda, sırda çözünmeyen, asit ve bazlara karşı kimyasal dayanımı yüksek ve sır hatalarına neden olan gaz kabarcıklarına neden olmayan özelliklere sahip olmalıdır [8].

### 2.1.1 İnorganik Pigmentler

Inorganik pigmentler  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  gibi farklı metal oksitlerin sentezlenmesi sonucu oluşan bileşiklerdir. Bu bileşikler yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon ile elde edilir ve bu nedenle çeşitli kristalin formlarda kararlıdır [9].

Seramik endüstrisinde termal kararlılıkları nedeni ile inorganik pigmentler tercih edilmektedir. Ayrıca, bu pigmentler eriyik sır içerisindeki kimyasal saldırıya, sistem içerisindeki oksitlenme ve indirgenme reaksiyonlarına karşı kararlı bir yapı sergileyerek sır içerisindeki elementler ile tepkimeye girmez [9].

Bu inorganik pigmentler 800–1400°C sıcaklık aralığı içinde katı hal reaksiyonlarından elde edilen gerçek ve uygun yapay renkli mineraller olarak kabul edilebilir. Sır içerisine katıldıklarında düşük çözünürlüklerinden dolayı seramiklerin pişiriminden sonra bile yapıda dağılır ama değişmeden kalır. İyonik renklendiriciler ile karşılaştırıldığında sır yüzeyinde gaz kabarcıklarına yada boşluklarına neden olmaz [10].



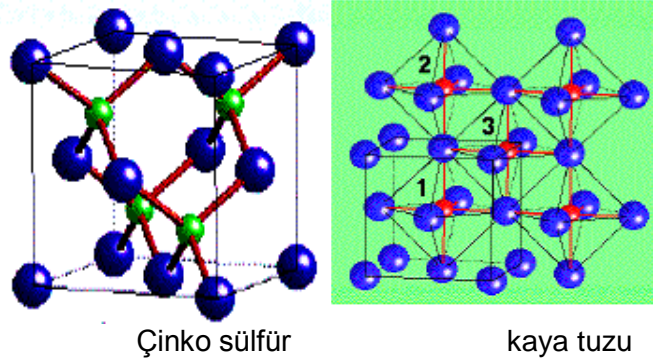
İnorganik pigmentler kristal yapılarına göre 5 gruba ayrılır;

- 1) Korondum-Hematit (Cr, Mn-pembe; Cr-Fe yeşil-siyah; Fe kahve)
- 2) Rutil – Kasiterit ( Sn-Cr pembe; Mn kahve)
- 3) Sifen ( Sn-Cr pembe)
- 4) Spinel (Kromit)
- 5) Zirkon ( Cr sarı; Fe pembe) [10]

## 2.2 SPİNEL YAPI

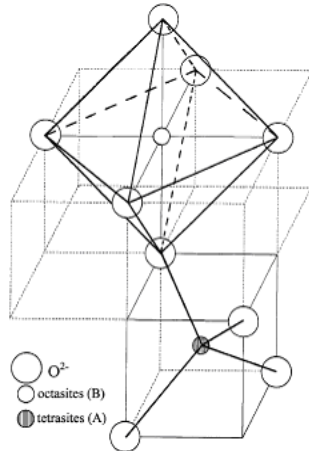
Maddelerin büyük bir kısmı seramik boyaların üretiminde kullanılabilir. Bu maddeler, seramik bünye üzerinde üniform bir etki yaratmalı ve seramik ya da kaplama ile reaksiyona girmemesi gerekmektedir. Seramik boyama malzemelerin çoğu spinel yapıya sahiptir [11].

Spinel yapı malzemelerin genel kimyasal formülü  $AB_2O_4$  formunda olup kaya tuzu ve çinko sülfür yapılarının kombinasyonu olan kübik yapıya sahiptir. (Şekil 2.1.) [11].



Şekil 2.1. Çinko sülfür ve kaya tuzu yapısı.

Spinel yapıda oksijen iyonları yüzey merkezli kübik kafesini oluşturur, A ve B iyonları spinelin cinsine bağlı olarak tetrahedral (A) ve oktahedral (B) boşluklarda yer alır (Şekil 2.2.). Metal iyonu, sistemin toplam kristal enerjisini minimize etme kriterine ve katyon boyutuna bağlı olarak bu iki boşluklarda tercihli olarak yer alır [3,4].



Şekil 2.2. Spinel yapı.

Spinel yapı katyonların tetrahedral ve oktahedral boşluklar arasındaki dağılımına göre tanımlanır. Normal spinelde  $A^{2+}$  iyonları tetrahedral boşlukta ve  $B^{3+}$  iyonları oktahedral boşlukta yer alırken ( $ZnFe_2O_4$ ,  $CdFe_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $CoAl_2O_4$ ,  $NiAl_2O_4$ ,  $MnAl_2O_4$ , ve  $ZnAl_2O_4$  yapıları buna örnektir) ters spinel yapıda  $A^{2+}$  iyonları ve  $B^{3+}$  iyonlarının yarısı oktahedral boşlukta, diğer yarısı tetrahedral boşlukta yer alır,  $B(AB)O_4$  ( $FeMgFeO_4$ ,  $FeTiFeO_4$ ,  $ZnSnZnO_4$ ,  $FeNiFeO_4$  ve diğer ferritlerin genel yapısıdır) [12].

Katyonların kafes boşluklarındaki tercihi spinelin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler [12]. Bazı iyonların oktahedral boşluk-tercih enerjileri şöyledir; (kJ/mol (kcal/mol));  $Cr^{3+} = 69,4$  (16,6),  $Ni^{2+} = 37,6$  (9,0),  $Al^{3+} = -26,2$  (-2,5),  $Fe^{2+} = -37,6$  (-9,9),  $Fe^{3+} = -55,6$  (-13,3), ve  $Zn^{2+} = -132,2$  (-31,6). Burada en büyük enerjili iyon oktahedral boşluğa, en düşük enerjili iyon tetrahedral boşluğa yönlenecektir [13].

Tetrahedral ve oktahedral boşluklardaki katyon dağılımının incelenmesi koordinasyon tercihlerini belirleyen çeşitli faktörler ile ilgili yararlı bilgiler sağlar. Katyon dağılımındaki değişiklik kimyasal kompozisyon içerisindeki kademeli değişimlerin göstergesidir ve bu değişim spinelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Spinel yapılar özellikle bu nedenle ilginç sistemlerdir [14].

### 2.2.1 Kahverengi Pigmentler ve Oksitler

Bu zamana kadar seramik kaplamalarda kullanılan en yaygın ve en önemli kahverengi pigmentler çinko-demir-krom spineldir. Bu spinel esmer ve kahverengi tonları geniş bir renk paleti üretir ve ticari tesislerdeki tüm üretim değişkenlerine rağmen üniform üretimi makul bir bakım ile kontrol edilebilir. Bu spinel yapıda çinko oksit tetrahedral boşluklarda, krom oksit ise oktahedral boşluklarda yer almaktadır. Demir oksit ise yapının gerektirdiği şekilde boşluklara dağılır. Bunun sonucu olarak formüldeki düzenleme renk tonunu değiştirir [14].

Seramik pigment üretiminde krom(Cr) sıklıkla kullanılan bir elementtir ancak sentezlenme koşullarına bağlı olarak farklı boşluklarda yer alabilir ve bu da farklı özellik, kararlılık ve renk tonu oluşturur. Kromit ( $\text{FeO.Cr}_2\text{O}_3$ ) refrakter üretiminde kullanılan önemli bir mineraldir, sır ve emayelerde renklendirici olarak kullanılır. Diğer oksitlerle karşılaştırıldığında yüksek termal ve kimyasal kararlılığından dolayı pigment üretiminde kullanılan en ucuz pigment hammaddesidir. Aynı zamanda ticari siyah pigmente kromit ilavesi ile sır maliyeti azalmaktadır. Ancak, ham kromit sır içerisinde renklendirici olarak kullanıldığında kahverengi lekeler oluşabilir ve sır bileşimine bağlı olarak kahverengi sarı arası renk değişikliği oluşabilir. Kromitler ve çinko spinelin termal genişmesi üzerine yapılan son araştırmalar göstermektedir ki; Cr katyonları kromit içerisinde üç değerlikli halde ve her zaman oktahedral boşluklarda, Fe katyonları ise iki değerlikli ve üç değerlikli halde ve hem tetrahedral hem de oktahedral boşluklarda yer alabilir [2].

Demir oksitler yaygın olarak kullanılan doğal pigmentlerdir, kırmızı renk vermek amacı ile kullanılır ancak  $1100^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaz. Bu nedenden dolayı seramik endüstrisi için bir sorun oluşturmaktadır. Hematit  $1000^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı kırmızı renk veren doğal demir cevheridir. Ancak  $\text{Fe}^{+3}$  iyonları seramik sır kompozisyonları, fritler ve seramik bünyeler ile reaktiftir. Sönmüş lepidokrosit, goetit ve nadiren hematit karışımı olan limonit ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3.3\text{H}_2\text{O}$ ) yeryüzünde yaygın bulunmaktadır. Rengi sarı ve kahverengi tonlarındadır. Son zamanlarda duvar karosu sırlarının renklendirilmesinde kalsine limonit kullanılmaktadır [2].

#### 2.2.1.1 Çinko-Demir-Krom Kahverengi Grubu

Seramiklerin renklendirilmesinde kullanılan kahverengi pigment krom tabanlı ve Zn, Mn, Fe, Al ilavelidir. Bu pigment, oksitler karıştırıldıktan sonra yüksek sıcaklıkta kalsinasyon sonucu hazırlanır. Pigment içerisindeki krom oksit ve çinko oksit miktarını artırarak ZnO içerenlerde sarımsı gri ton, ZnO içermeyenlerde

ise yeşil tonlar elde edilir.  $MnO_2$  eklemek daha sarı ve gri tonları ve daha az kırmızılık verir. NiO eklemek koyu tonları verir [8].

Elde edilen renk tonu stabilitesi sırn bileşimi ve pişme sıcaklığı ile orantılıdır;  $Al_2O_3$  eklemek daha kırmızı ve yoğun, kararlı renkler verir. Örneğin kristal yapılarında en az %2 eklemek gerekirken yoğun renkler için %10'a kadar eklemek gereklidir. Bunlar genel olarak  $1300^\circ C$ 'ye kadar stabildir. Sıcaklık arttıkça, bu pigmentler ile renklendirilmiş sırlar kırmızı tonlarını kaybederek sarı tona doğru gitmektedir. Bunlar ZnO ve  $Al_2O_3$  eklenerek stabilize edilebilir [8].

#### 2.2.1.2 Çinko-Demir-Krom-Alüminyum Kahverengi Grubu

Kahverengi pigmentlerin pişme aralığı ve kararlılığını artırmak için çinko-demir-kromit ile örtüşen iki sistem geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi çinko-demir-krom alüminat pigmentlerdir. Bunlar çinko-demir-krom kahverengisi ve krom-alüminyum pembesinin gerçek karmasıdır ve gelişmiş pişme stabilitesi ile sıcak ve turuncu-kahverengi tonları üretir. Bunlar, çinko oksit ve alüminyum oksit kaplamalar içerisinde yüksek, kalsiya kaplamalarda ise düşük oranlarda kullanılmalıdır [14].

#### 2.2.1.3 Krom-Demir-Kalay Kahverengi Grubu

Diğer bir kahverengi pigment ise krom-demir-kalay kahverengi pigmenttir ve genellikle kalay esmeri (tin tan) olarak anılır. Bu, her zaman bir çinko oksit kaplamada kullanılmalıdır. Çünkü çinko-demir-krom pigmentinin oluşabilmesi için kaplamada çinko oksit bulunması gerekmektedir, krom-demir-kalay kaplamadaki çinko oksit ile reaksiyona girecektir. Bu pigment, düşük konsantrasyonlarda çok iyi stabilitesi ile karakterize edilir. Böylece, çeşitli pembe pigmentler ile karışımları, bej tonları için mükemmel bir koyuluk yaratır. Çinko oksit eklemek siyahtan koyu kahverengiye dönüştürürken öğütmek bu pigmentleri zayıflatır [8, 14].

#### 2.2.1.4 Demir-Krom-Mangan Kahverengi Grubu

Bu spinel yapılu pigmentler çinko-demir-krom olanlardan daha sıcak bir renklenme sağlarlar. ZnO arttırmak daha hafif tonları elde etmeyi sağlar. Bu tür pigmentler ve ZnO içeren yukarıdaki tüm pigmentler için sır içine % 2-5 ZnO eklemek uygundur. Rengi yok etme eğiliminden dolayı kurşunlu sırların kullanımından kaçınılmalıdır [8, 14].

Mangan içeriği genellikle kötü yüzeylere ve kararsız renklere neden olacağından dolayı krom-demir-mangan kahverengi ve krom-mangan-çinko kahverengi pigmentlerin kullanılabilirliği sınırlıdır. Bu nedenle, çoğu uygulamalar için, çinko-demir-kromit kahverengi seçilir. Bu aile, seçilen malzemeye bağlı olarak esmer ve kahverengi tonları geniş bir palet üretir [13].

## 2.3 KATI-ÇÖZELTİ

Seramik pigment üretim sanayisi büyük gelişime uğramıştır. Hemen hemen tüm seramik pigmentler katı hal reaksiyonları ile üretilmektedir [15]. Bu tür reaksiyonlar difüzyon kontrollü olarak kabul edilmesine rağmen, benzer kararma reaksiyonları gibi anlaşılır mekanizmalar değildir [16]. Pigmentlerin rengi sentez yöntemi, kimyasal bileşimi, kristal yapısı ve fiziksel olaylardan etkilenmektedir ve birçok seramik pigment için sentez kinetiğinin çeşitli yönleri bilinmektedir. Bununla birlikte, sentez işlemi ilerledikçe çalışma koşulları ile elde edilen pigment rengi arasında herhangi bir ilişki kurulmamıştır [17].

### 2.3.1 Katı Hal Reaksiyonu

Spinel pigmentler genel olarak yüksek sıcaklık altında katı hal sentezi ile üretilmektedir. Bu yöntemin bilinen en belirgin dezavantajı önemli bir miktarda enerji tüketen yüksek kalsinasyon sıcaklığı ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) gerektirmesidir. Buna ek olarak, elde edilen pigmentlerin çapı sadece büyük değil aynı zamanda tanecik dağılımı uniformdur ve pigmentlerin performansını etkileyen taneler stabildir [18].

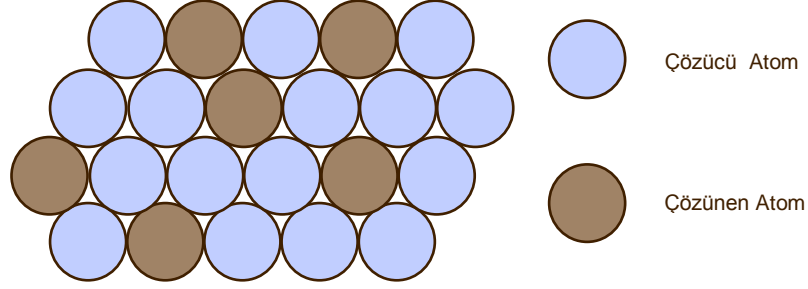
İki veya daha fazla iyonun bağlanması ile ortaya çıkan atomik düzlemler ya da kristal yapı iyonların relatif boyutu ve şarjına bağlıdır. İki iyon benzer boyuttaysa, bunlar aynı yapı içinde birbirleri ile yerdeğiştirebilir. Bu olay katı hal reaksiyonu (katı çözelti) olarak adlandırılır [19].

Katı hal reaksiyonunun gerçekleşebilmesi için aşağıdaki koşulların sağlanması gerekmektedir:

- a) iki element arasındaki atom yarıçapı farkı ( $\Delta R\%$ )  $\pm 15\%$ 'ten az olmalıdır.
- b) kristal yapıları aynı olmalıdır.
- c) elektronegatiflikleri birbirine yakın olmalıdır.
- d) değerlikleri aynı yada benzer olmalıdır [20].

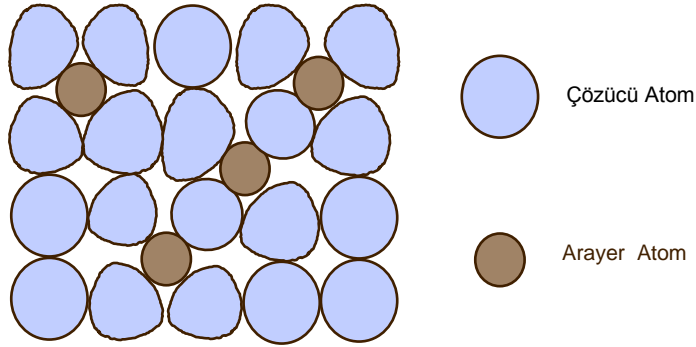
### 2.3.1.1 Katı Hal Reaksiyon Türleri

Yeralan Katı Çözelti: Yapı içerisindeki atomun diğer bir atomla yer değiştirmesi sonucu oluşan kimyasal değişimdir (Şekil 2.3) [21,22].



Şekil 2.3. Yeralan katı çözelti.

Arayer Katı Çözelti: Yapı içerisindeki boşluklara atomun ya da iyonun yerleşmesi sonucu oluşan kimyasal değişimdir (Şekil 2.4) [21,22].



Şekil 2.4. Arayer katı çözelti.

Bağlı Yer Değiştirme: Yer alan katı çözeltiliye benzerdir, ancak bileşik içerisindeki farklı valansa sahip katyonların yer değiştirmesi ile oluşur. Yük dengesinin korunması için iki bağlı katyonun yer değiştirmesi gereklidir [21].

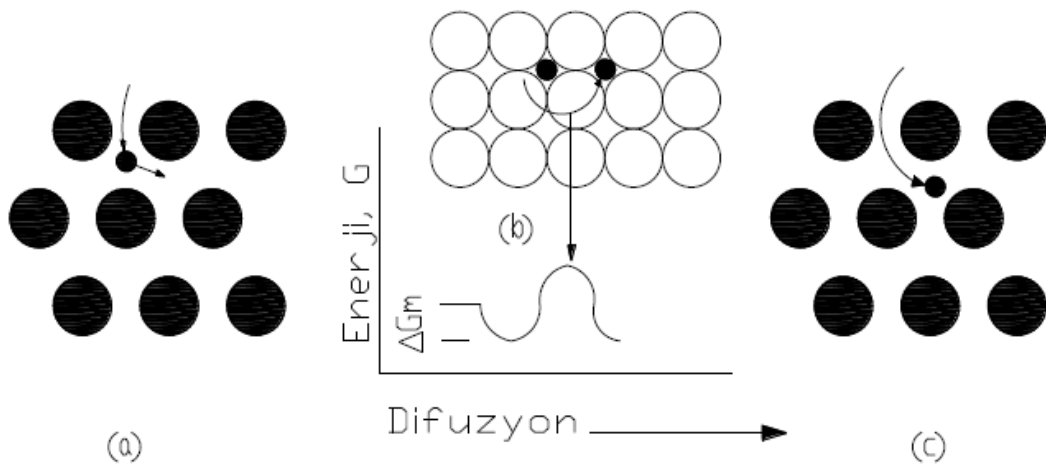


## 2.4 DİFÜZYON MEKANİZMALARI

Atomların hareketini ele alan pek çok mekanizma vardır. Genel olarak atomların iyonların ve diğer parçacıkların sıcaklığa bağlı olarak yer değiştirmeleri istatistiksel bir olay olup, bütün bunlar difüzyon olayıdır. Difüzyon olayı özellikle katı içerisinde kütle taşınmasını sağlayacak ölçekteki hareketleri ifade eder. Homojen malzemelerde, yer değiştirme olayları istatistiksel olarak düzensizdir ve bu olay esnasında kütle taşınım görülmez. Homojen olmayan malzemelerdeki difüzyon ise teknik açıdan daha önemlidir. Katı malzemelerde difüzyonu gerçekleştiren iki temel mekanizma vardır. Bunlar yeralan ve arayer difüzyonu mekanizmalarıdır [23].

### 2.4.1 Arayer Difüzyonu Mekanizması

Arayer difüzyonu mekanizmasında, kristal yapıda küçük bir arayer atomu varsa, atom bir arayerden diğerine hareket eder. Arayer atomların yoğunluğu genellikle düşüktür [24]. Arayer difüzyonu mekanizmasında çözünen malzemenin atomlarının çapı (yaklaşık % 40), çözüldüğü malzemenin atomların çapından küçükse, çözüldüğü atomların arasındaki mevcut boşluklardan birine geçerek boşluğu doldurur. Şekil 2.5'te arayer difüzyonunun oluşumu şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.5. Arayer difüzyonu.

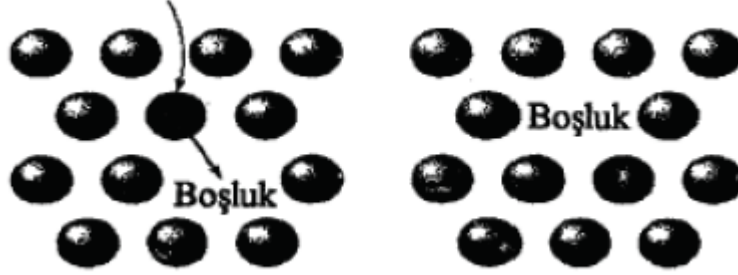
Arayer atomlarının denge pozisyonları en az potansiyel enerjiye sahip oldukları (a) pozisyonudur. Bir arayer atomunu komşu bir arayere hareket ettirmek için, komşu kafesin atomları arasından geçmeye zorlanması gerekir. Neticede (b) pozisyonunda olduğu gibi bir durum oluşur ve en yüksek enerji seviyesine ulaşır. Bu olayın gerçekleşmesi için verilen iş, sistemin serbest enerjisindeki değişimi oluşturur ve (c)'de ki gibi  $\Delta G_m$  kadar artırır.  $\Delta G$  Gibbs Enerjisi olarak bilinir. Bir arayer atomu boşluklarla kuşatılmış olup, ısı enerjisinin deformasyon enerjisi engelini aşması ile başka bir arayere atlar [24]. İşte arayer atomlarının kafes yapısı içerisindeki başka bir arayer noktasına göçü şeklinde oluşan difüzyona “arayer difüzyonu” denilmektedir. Fe, Cr, Ni, Mn, W, Ti gibi geçiş elementleri B, C, H, N, gibi atom yarıçapı küçük elementlerle arayer katı çözeltisi oluştururlar. Malzemelerde arayer noktaları, kübik kafesin köşeleri arasındaki mesafenin ortasıdır. Bunlar oktahedral noktalar olarak bilinir.

Arayer difüzyonu olma ihtimali aynı türden atomlar için yüksek sıcaklarda daha fazladır. Ancak çapları ana kafesin atomlarından küçük olan yabancı atomlar için (C, N, H vb.) büyük önem taşır. Önemli nokta; bu mekanizmanın ideal yanı tümüyle kusursuz kristallerde daha etkin olabilmesidir [25].

#### 2.4.2 Yeralan Difüzyon Mekanizması

Bu difüzyon mekanizmasında kafes içerisinde mevcut bir boşluğun olması gerekir. Bu yüzden yeralan difüzyonunun oluşması arayer difüzyonuna göre daha zordur. Arayer difüzyonunda yeterli enerjiye sahip olduğunda atom difüze olabilir. Yeralan difüzyonu mekanizmasında, boş yerler yardımı ile yer değiştirme çok küçük bir aktivasyon enerjisini gerektirir. Artan sıcaklıkla birlikte atomların titreşim ve boş yer yoğunluğu artar, dolayısıyla yayınma kolaylaşır [25]. Normal olarak bir yeralan atomunun hareketi bitişik komşu atomlar tarafından sınırlandırılmıştır ve atom başka kafes noktasına geçemez. Bununla birlikte komşu nokta boşsa Şekil 2.'da görüldüğü gibi (koyu) atom bu boşluğa atlayabilir. Atlamanın meydana gelebilmesi koyu renkli atomun komşu atomların arasından geçmesini sağlayacak yeterli titreşim enerjisini

elde etme ihtimaline bağlıdır. Bir atomun katı içerisinde göç edebilme oranı boşluk konsantrasyonuna bağlıdır. Boşluğa sıçrama ihtimali ve boşluk konsantrasyonu sıcaklıkla yakından ilişkilidir [24,26]. Boşluğun yanındaki atomun yerinden ayrılabilmesi için aşması gereken aktivasyon enerjisi engelini yenecek temel enerjiye sahip olması şartıyla bir sıçrama yapabilir.

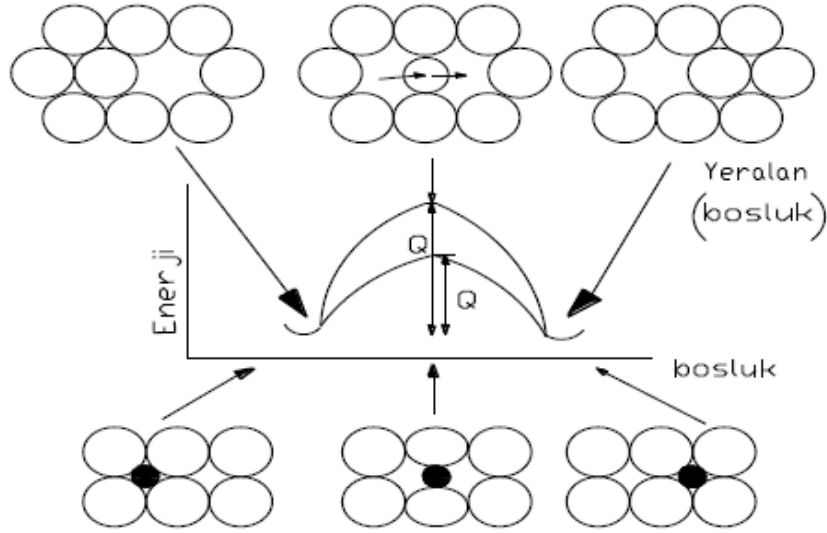


Şekil 2.5. YMK kafes içerisinde atomun boş bir konuma hareketi.

#### 2.4.3 Aktivasyon Enerjisi

Difüze eden bir atom yeni yerine ulaşmak için komşu atomlarını sıkıştırıp geçmek zorundadır. Bunun gerçekleşebilmesi için atomların yeni yerine geçmemesini sağlayacak enerjiye ihtiyaç vardır. Bu durum Şekil 2.6'da yeralan ve arayer difüzyonu için şematik olarak gösterilmiştir. Burada atom, orijinal olarak nispeten kararlı konumda ve düşük enerjili haldedir. Yeni bir noktaya hareket etmek için, enerji engelini aşmak zorundadır. Bu gerekli olan enerjiye “aktivasyon enerjisi” denir ve “Q” ile gösterilir. Bu enerji engeli sınırını aşması için atomun ısıtılması gerekir.

Normal olarak bir arayer atomunun, komşu atomları geçmek için sıkıştırması daha az enerji gerektirir. Bunun sonucu olarak da, arayer difüzyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisi, yeralan difüzyonu için gerekli olandan daha azdır. Düşük bir aktivasyon enerjisi daha kolay bir difüzyon gerçekleşeceğini gösterir.



Şekil 2.6. Yeralan ve arayer difüzyonunda aktivasyon enerjisi değişimi.

#### 2.4.4 Kararlı Hal Difüzyonu (I. Fick Kanunu)

I. Fick Kanunu ile sabit bir A kesitinden geçen, difüze eden malzeme miktarının belirlenmesi yapılabilir. I. Fick Kanunu olarak bilinen matematiksel ifade aşağıdaki gibi belirtilmiştir [27].

$$J_A = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

Eğer konsantrasyon gradyanı  $dc/dx$  sıfırdan farklı bir değerde ise, bir difüzyon hızı mevcuttur,  $dc/dx=0$  ise konsantrasyon değişimi yoktur. Burada  $dc/dx$ , konsantrasyon gradyanının x mesafesindeki difüzyon miktarıdır. J; metal kütlenin (m) akışı, t zamanı içerisinde A yüzeyinden bu düzleme dik olarak difüzyon doğrultusunda yer değiştirme değeridir [28]. D; difüzyon katsayısı ( $m^2/s$ ), ve  $dc/dx$  yoğunlaşma gradyanıdır ( $m^3/m$ )<sup>-1</sup>. Difüzyon esnasında atomların akışını etkileyen birçok faktör vardır.

Akış; malzeme içerisinde konsantrasyon homojen oluncaya kadar devam eder. Konsantrasyon gradyanı da, t birim zamanda bir nokta boyunca difüzyon alanındaki değişiktir. Konsantrasyon granyantı, malzeme kompozisyonunun

uzaklık ile nasıl değiştiğini gösterir.  $dc$ ;  $dx$  mesafelerindeki konsantrasyondaki farktır.

#### 2.4.5 Kararsız Hal Difüzyonu (II. Fick Kanunu)

Sabit konsantrasyon farkında kütle akışının tespitinin zor olması ve metallerde difüzyon olaylarının çözümünde I. Fick Kanunu'nun yetersiz kalması sebebiyle, difüzyon katsayısının deneysel tespitinde ve bir çok kullanımda II. Fick Kanunu'ndan yararlanılmaktadır. I. Fick Kanunu'nun II. Fick Kanunu'na dönüştürülmesi için, aralarında  $dx$  kadar mesafe buluna iki paralel yüzeyle sınırlandırılmış hacim elemanı kullanılır. Bu durumda konsantrasyon  $x$  ve  $t$ 'ye bağımlı kalacağından, bir çok pratik problemler için şu matematiksel ifade kullanılır;

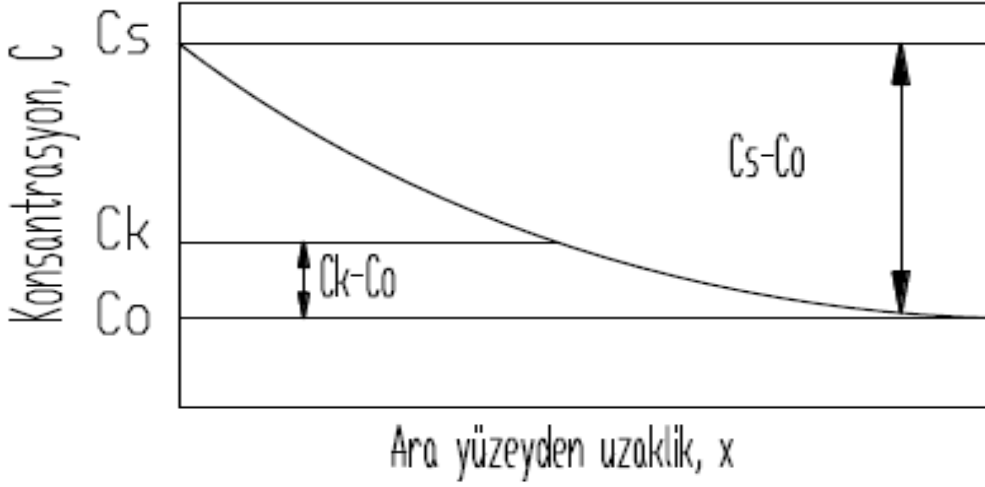
$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.2)$$

Bu denklem çözümü bazı sınır değerlerine bağlıdır ve bu da;

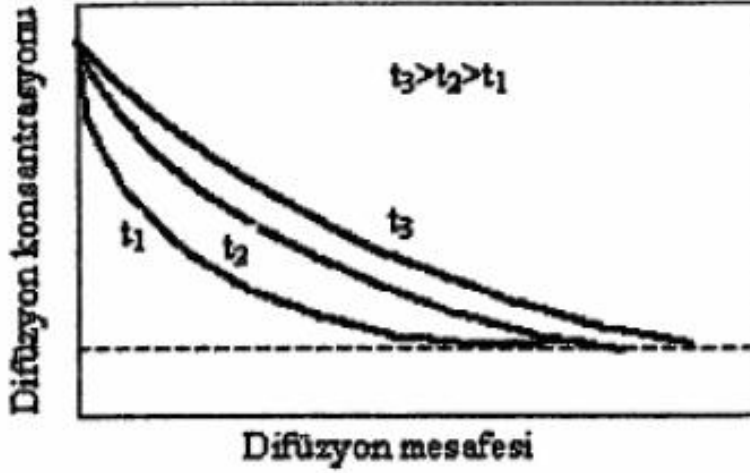
$$\frac{C_s - C_x}{C_s - C_0} = \text{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada;  $C_s$ ; yüzeydeki konsantrasyon,  $C_x$ ; yüzeyden veya ara kesitten  $x$  kadar mesafedeki bir noktanın yoğunluğu,  $C_0$  difüzyon çiftinden birinin ilk yoğunluğu,  $x$ ;  $C_x$ 'in ölçüldüğü noktanın yüzeye olan uzaklığı,  $D$ ; ortak difüzyon katsayısı,  $t$ ; difüzyon süresi, erf; hata fonksiyonudur. Bu eşitlikte verilen konsantrasyon parametreleri Şekil 2.7'de konsantrasyon profili olarak görülmektedir. Burada konsantrasyon ve difüzyon mesafesi arasındaki ilişki görülmektedir.

Ayrıca difüzyon mesafesinin konsantrasyona bağlı olarak süreyle değişimi de Şekil 2.8'de verilmiştir. Burada sıcaklığın artması ile birlikte birim alanda difüzyon miktarının arttığı görülmektedir [29].



Şekil 2.7. Kararsız hal difüzyonda konsantrasyon profili.



Şekil 2.8. Kararsız hal difüzyonunda farklı sıcaklıklarda oluşan konsantrasyon profili.

II. Fick Kanunu zaman ve sıcaklığa bağlı olarak malzeme yüzeyine difüze eden atomların konsantrasyonunu hesaplamayı sağlar. Burada difüzyon katsayısı  $D$ 'nin sabit ve yüzeyde difüze eden atomun konsantrasyonu  $C_s$  ve malzemede  $C_o$  değişmeden sabit kalmasıyla denklemin çözümü elde edilir. Bu kanunun uygulanması,  $D$  sabit kaldıkça, değişik şartlarda aynı konsantrasyon profilinin elde

edilebilmesidir. Bu özellik, belirli bir ısıl işlemin uygulanabilmesi için gerekli zamanda, sıcaklığın etkisini belirlemeyi sağlamaktadır [27].

## 2.4.6 Difüzyonu Etkileyen Faktörler

### 2.4.6.1 Sıcaklık

Sıcaklık difüzyonu etkileyen en önemli parametredir. Mesela  $\alpha$ -Fe’de Fe’in difüzyonu için 500°C’den 900°C’ye sıcaklık artırıldığında yaklaşık olarak difüzyon miktarı  $10^6$  kat artar ( $3 \times 10^{-21}$ , den  $1,8 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s). Aşağıdaki formüle göre difüzyon miktarı ilişkilendirilirse;

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (2.4)$$

Burada;

$D_0$ : yayınan atomların titreşim frekansına bağlı olarak yayınma katsayısı (cm<sup>2</sup>/s),

Q: aktivasyon enerjisi (J/mol, Kcal/mol),

R: gaz sabiti, (8,31 J/mol. K),

T: mutlak sıcaklık (K).

Bir malzemenin sıcaklığı artırıldığı zaman, difüzyon katsayısı ve atomların akışı (J) artar. Yüksek sıcaklıklarda atomların difüzyonu için sağlanan enerji, atomların aktivasyon enerjisi engelini aşmasını ve daha kolaylıkla yeni kafes yerlerine hareket etmesini sağlar. Düşük sıcaklıklarda, genellikle mutlak ergime sıcaklığının ( $T_m$ ) yaklaşık 0.4  $T_m$  katı altında difüzyon çok yavaştır ve etkili olmayabilir. Bu nedenle seramiklerin işlemleri ve metallerin ısıl işlemleri, yüksek sıcaklıklarda yapılmıştır. Bu sıcaklıklarda, atomlar reaksiyonlarını tamamlamak veya denge şartlarına ulaşmak için daha hızlı hareket ederler [26]. Difüzyon sabitinin her 20°C’lik sıcaklık artışı ile iki kat büyüdüğü düşünüldüğünde, sıcaklığın difüzyonda ne kadar etkili olduğu görülür.

#### 2.4.6.2 Konsantrasyon

Konsantrasyon, malzeme kompozisyonunun mesafeye bağlı olarak nasıl değiştiğini gösterir. Fakat genel olarak konsantrasyonun değişmesi ile difüzyon katsayısının değerinde değişimler olur. Konsantrasyonun etkisi arayer katı eriyiklerinde daha kolay incelenebilir. Çünkü bu durumda ergiten atomların yayınmasının tesiri ihmal edilebilir. Karbonun östenit içerisinde söz konusu sıcaklıkta eriyebilmesinin sınırı olan % 1,3 C'a kadar difüzyon katsayısında az bir değişme olduğu bilinmektedir. D'nin büyük ölçüde konsantrasyon alanı içerisinde olmak şartı ile D değerinin sabit kabul edilmesi yanlış olur [26,29,31] (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Bazı malzemelerde, difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimleri

Difüze Olan Element	Ana Metal	D <sub>0</sub> (m <sup>2</sup> /s)	Aktivasyon Enerjisi Q (kJ/mol)	Hesaplanan T (°C)	Hesaplanan D (m <sup>2</sup> /s)
Fe	α-Fe	2.8 x 10 <sup>-4</sup>	251	500	3 x 10 <sup>-21</sup>
Fe	α-Fe	2.8 x 10 <sup>-4</sup>	251	500	1.8 x 10 <sup>-21</sup>
Cu	Cu	7.8 x 10 <sup>-5</sup>	211	500	4.2 x 10 <sup>-19</sup>
Zn	Cu	2.4 x 10 <sup>-5</sup>	189	500	4 x 10 <sup>-18</sup>
Al	Al	2.3 x 10 <sup>-4</sup>	144	500	4.2 x 10 <sup>-14</sup>
Cu	Al	6.5 x 10 <sup>-5</sup>	136	500	4.1 x 10 <sup>-14</sup>
Mg	Al	1.2 x 10 <sup>-4</sup>	131	500	1.9 x 10 <sup>-13</sup>
Cu	Ni	2.7 x 10 <sup>-5</sup>	256	500	1,3 x 10 <sup>-21</sup>
C	α-Fe	6.2 x 10 <sup>-7</sup>	80	500	2.4 x 10 <sup>-12</sup>

#### 2.4.6.3 Kristal Yapısı

Kristal kafes yapısının sıcaklıkla değişiminin önemi nedeni ile kristal yapının değişiminin ergimiş demirde difüzyon derecesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda HMK yapıdan YMK yapıya allotropik bir dönüşüm ile kristal yapıdaki karbon ergitebilirliğini değiştirmiştir. Belli bir sıcaklıkta demir atomlarının difüzyon hızı ferrit'te (HMK), östenit'ten (YMK) yaklaşık 10<sup>2</sup>, 10<sup>3</sup> fazladır [30].



#### 2.4.6.4 Alaşım Elementleri

Metallerde alaşım elementleri yada impuritelere, difüzyon katsayısını çok fazla etkiler. Demir alaşımlarının ısı işlemleri, diğer metallerle nazaran daha fazla alaşım elementlerinden etkilenmektedir. Demir atomlarının yer değiştirme kabiliyetine, alaşım elementlerinin etkisi oldukça önemlidir ve karbon çok kuvvetli etki yapar.

#### 2.4.6.5 Tane Boyutu

Tane sınırı difüzyonu, tane içi difüzyonundan daha hızlı olduğundan küçük tane yapısına sahip malzemelerde, difüzyon hızının artması beklenir. Bununla birlikte, difüzyon hesaplamaları yapılırken tane boyutu hesaba katılmamaktadır.

### 2.5 YAPILAN ÇALIŞMALAR

Seramik uygulamalarda kullanılan spinel yapılu çinko-demir-krom kahverengi pigmentlerin karakterizasyonu ve kinetik çalışmaları çeşitli yazarlar tarafından incelenmiştir.

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sisteminde faz ayrılması ve amorf katı çözeltinin kristalizasyon davranışı Murakkamı ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, amorf  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  katı çözelti ince tanecikleri, birlikte-çökeltmiş hidroksit dehidrasyonu ile hazırlanmıştır ve kristalleşme davranışı diferansiyel termal analiz ve X-ışını difraksiyonu ile incelenmiştir.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kristali içerisinde  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının difüzyonu için aktivasyon enerjileri sırası ile 364 kJ/mol ve 423 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 'çe zengin bileşim içinde,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{O}^{2-}$  iyonlarının difüzyonu için gereken aktivasyon enerjisi  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kristal içindeki aktivasyon enerjisi(419 kJ/mol)'nden oldukça küçüktür. Çalışmanın sonucunda kristalizasyon için gerekli aktivasyon enerjisi  $(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{50}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{50}$ 'e yakın bir bileşimde en az ulaşır [23].

Demir-krom seramik pigment sentezi mekanizması Escardino ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [28]. Demir-krom pigmenti 1000°C'de ısıtma işlemiyle, ağırlık olarak yaklaşık 1:1'lik bir oranda, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (krom (III) oksit, kromik oksit) ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (demir (III) oksit, demir oksit) karışımından sentezlenmiştir. Pigment korundum tipi kristal kafesi ile yer alan katı çözelti yapısındadır. Fe<sup>3+</sup> ve Cr<sup>3+</sup> katyonları karışım içerisindeki rastgele dağılmış oranlara göre bu oksit-iyon kafes içerisinde oktahedral boşlukların üçte ikisini işgal etmektedir [28].

Demir-krom pigmentlerinin üretimi ve karakterizasyonu ve onların şeffaf sırlar ile etkileşimleri Özel ve Turan tarafından çalışılmıştır [2]. Bu çalışmada, örneğin limonit ve kromit gibi daha az pahalı ham malzemeler kullanılarak üretim ve pigment karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen pigmentler X-ışınları difraksiyonu (XRD) ve UV-Vis spektrofotometre kullanılarak karakterize edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı ve limonit içeriğine bağlı olarak ağırlıkça %3 pigment içeren sırlı karonun rengi koyu kahveden açık kahveye geçmiştir. % 50 limonit içeriği ile hazırlanmış olan pigmentler 1250°C de kalsine edildikten sonra ticari kahverengi pigmentlere bağlı olarak çikolata kahverengisi elde edilmiştir. Siyah demir-krom pigment saf krom (III) oksit (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve demir (III) oksit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tozlarının karışımından sentezlenmiştir ve şeffaf sırlar ile pigmentin olası etkileşimlerini belirlemek için kullanılmıştır. Sırlar ile pigment etkileşimleri taramalı elektron mikroskobu(SEM)'na bağlı enerji dispersif X-ışını spektrometresi (EDX) ile incelenmiştir. Sonuçlar siyah pigment parçacıklarının sıra kahverengi renk verdiğini göstermiştir. Sırlar içerisine gömülü pigment kristallerinin EDX analizi göstermiştir ki; Zn ve Mg elementleri pigment kristalleri içine difüzyon ederek sırlar renginin siyahtan kahverengiye dönüşmesine neden olmuştur [2].

Siyah Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pigment Sentezinin Kinetik Çalışması: I, Sentez Zaman ve Sıcaklığının Etkisi Escardino ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [15]. Çalışma, oksit bileşenlerine (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) göre siyah Fe-Cr oksit pigmentinin sentez işleminin kinetiği üzerine yapılmıştır. Kinetik model sentez süresi ve sıcaklığı ile (başlangıç oksit karışımı ile aynı bileşimin) ortaya çıkan katı madde çözeltisinin

kütle oranı olarak ifade edilmiştir. Bu model, sanayide siyah Fe-Cr oksit pigment işlemede kullanılan benzer hammadde ve bileşimlerin başlangıç aralığı ve çalışma koşulları için geçerlidir. Bunların önerilen kinetik modeline göre, aşağıdaki denklem elde edilmiştir:

$$A(\theta) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) t = \left[ \frac{1}{(1-W)^{1/3}} - 1 \right]^2 \quad (2.5)$$

A parametresi başlangıç kompozisyonun ( $\theta$ ) bir fonksiyonu, W kütle fraksiyonu ve E aktivasyon enerjisidir. Bu çalışmada bulunan  $E=4,60 \times 10^5$  J/mol değeri bir önceki yazıda farklı kinetik modeli uygulayarak [23] ( $E=3,64 \times 10^5$  J/mol) bulunan değerden oldukça yüksektir.

Bu çalışmanın amacı,  $Fe_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  karışımı, kromit, hematit ve ZnO kullanarak hazırlanmış Zn-Fe-Cr spinellerinin sentez mekanizmasını anlamak ve spinel oluşumu üzerine sentez süresi ve sıcaklığın etkisini belirlemektir. Reaksiyon bölgesinin karakterizasyonu alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve buna bağlı enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDX) dedektörü ile yapılacaktır.

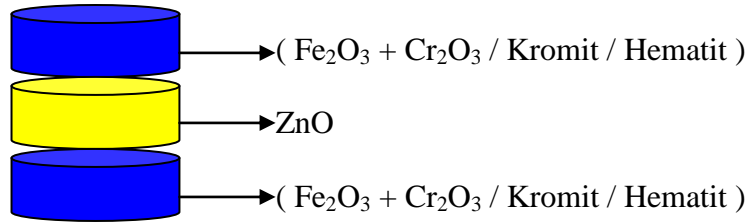
### 3. MATARYEL ve YÖNTEM

#### 3.1 HAM MADDELER

Bu çalışmada,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  (Merck), kromit (Kümaş), hematit ve ZnO (Fluka) başlangıç hammaddeleri olarak kullanıldı. Difüzyon tabakasını açıkça tespit edebilmek için, her pellet tabakası arasında 0,05 mm kalınlıkta Goodfellow Platin folyo kullanıldı.

#### 3.2 BİLEŞİM DİZAYNI

ZnO ile  $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$  karışımı veya kromit veya hematitin difüzyon davranışını belirlemek için peletler Şekil 3.1’de gösterildiği gibi preslendi.



Şekil 3.1. Manuel preslemeyle hazırlanan peletlerin dizaynı.

ZnO’in  $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$  karışımı veya kromit veya hematit içerisine difüzyonunu incelemek için peletler arasında ZnO sabitlendirildi, sadece üst ve alt tabakaların başlangıç hammaddesi değiştirildi. Peletler, üst ve alt tabakalardaki başlangıç ham maddelerine ve sıcaklık kalsinasyonlarına göre Çizelge 3.1’de verildiği gibi kodlandılar;

MA, alt ve üst tabakası  $Fe_2O_3 + Cr_2O_3$  karışımı olan peletdir;

MB, alt ve üst tabakası kromit olan peletdir;

MC, alt ve üst tabakası hematit olan peletdir.

Difüzyon üzerine zamanın etkisini belirlemek için sıcaklık etkisi çalışmasının sonuçları alınarak  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımı başlangıç hammaddesi olarak seçildi. Bu nedenle, peletler Çizelge 3.2’de verildiği gibi kalsinasyon sıcaklığına ve zamanına göre kodlandı.

Çizelge 3.1. Peletlerin üst ve alt tabakalarındaki başlangıç hammaddelerine ve kalsinasyon sıcaklıklarına göre kodları

Kodlar	ZnO	$Fe_2O_3$ (%50)+ $Cr_2O_3$ (%50)	Kromit	Hematit	Sıcaklık (K)
MA1	√	√			1273
MA2	√	√			1373
MA3	√	√			1473
MA4	√	√			1573
MA5	√	√			1673
MB1	√		√		1273
MB2	√		√		1373
MB3	√		√		1473
MB4	√		√		1573
MB5	√		√		1673
MC1	√			√	1273
MC2	√			√	1373
MC3	√			√	1473
MC4	√			√	1573
MC5	√			√	1673

Çizelge 3.2. Peletlerin kalsinasyon sıcaklığı ve zamanına göre kodları

Kodlar	Sıcaklık (K)			Zaman (h)			
	1373	1473	1573	1	2	3	4
MA2a	√			√			
MA2b	√				√		
MA2c	√					√	
MA2d	√						√
MA3a		√		√			
MA3b		√			√		
MA3c		√				√	
MA3d		√					√
MA4a			√	√			
MA4b			√		√		

MA4c			√			√	
MA4d			√				√

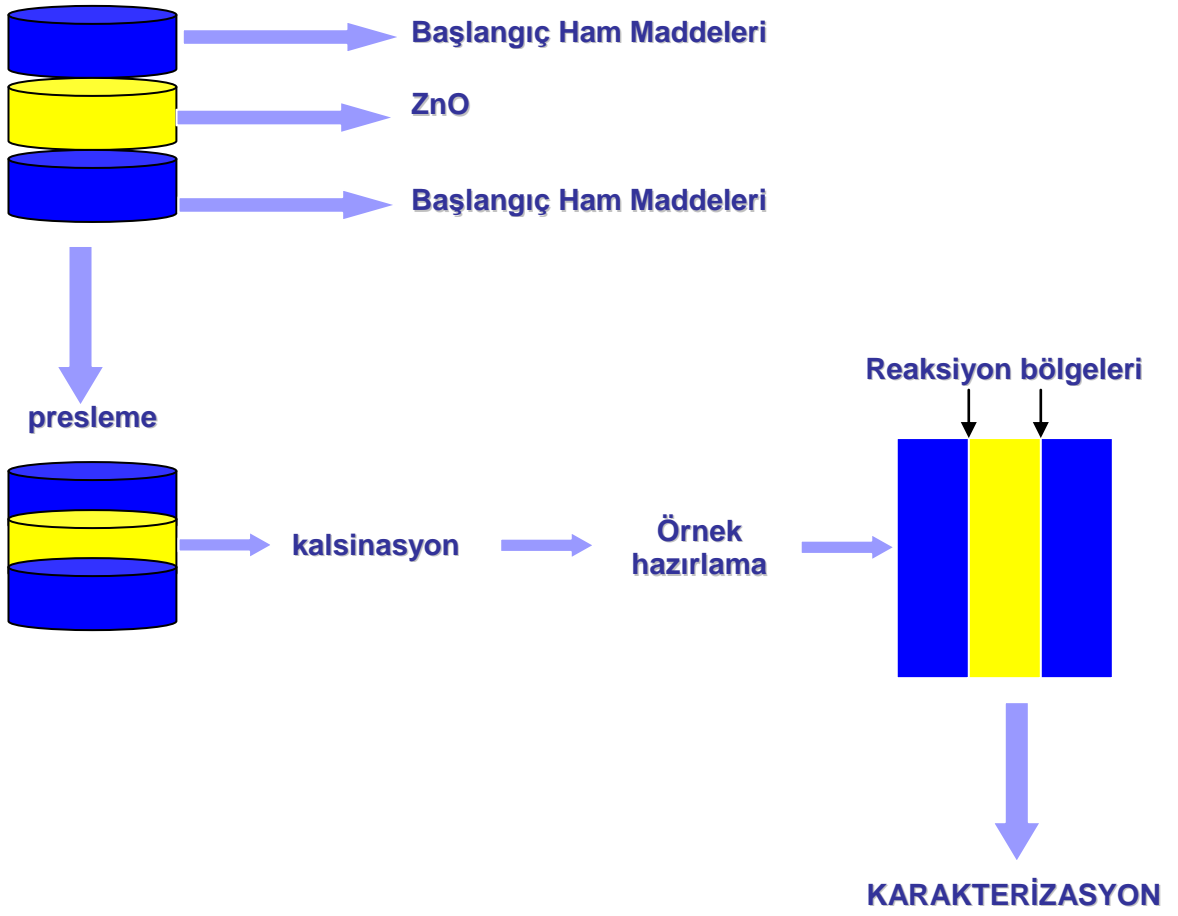
### 3.3 PELETLERİN HAZIRLANMASI

$Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımı, oksitlerin 50:50 oranında karıştırılmasıyla elde edildi. Bunu takiben; oksit partiküllerinin birbirine daha iyi tutunması için ve ayrıca preslemeden sonra deformasyonu engellemek için tüm hammaddelere, polivinil alkol (%0,5) bağlayıcısı eklendi. Kodlanmış peletler, manuel presleme makinesi (Fusion Frequency markalı) kullanılarak preslendi. Presleme süresince tabakalar arasında 3x5 mm'lik platin folyo kullanıldı. Preslenen peletler etüvde (Binder marka) 100°C'de kurutuldu.

Kurutma işleminden sonra, tüm peletler soğuk izostatik pres (CIP- Stansted markalı) ile preslendi. Başlangıç hammaddelerine göre ve kalsinasyon sıcaklıklarına göre kodlanmış peletler, kül fırınında (Protherm marka) 5°C/dak. ısıtma hızı ile 1 saat kalsine edildi. Kalsinasyon sıcaklığı ve süresine göre kodlanan peletler kül fırınında (Protherm marka) 5°C/dak. ısıtma hızı ile farklı sürelerde kalsine edildi.

### 3.4 PELETLERİN KARAKTERİZASYONU

Kalsine edilmiş peletlerin kesitleri, kabadan inceye doğru sırasıyla 180µm, 320µm, 600µm ve 1200µm'lik zımpara kâğıtları kullanılarak manuel zımparalama makinesiyle parlatıldı. Tüm peletlerin kesitlerinden alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM-Zeiss marka Supra 55 model) ile mikroskobik görüntüler alındı ve reaksiyon bölgeleri tespit edilerek kalınlıkları ölçüldü. Aynı zamanda kesitlerdeki reaksiyon bölgelerinin çizgi analizi ve harita analizi EDX dedektörü ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.2. Spinel üretimi ve karakterizasyonun şematik diyagramı.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 SICAKLIĞIN ETKİSİ

#### 4.1.1 MA Kodlu Peletler

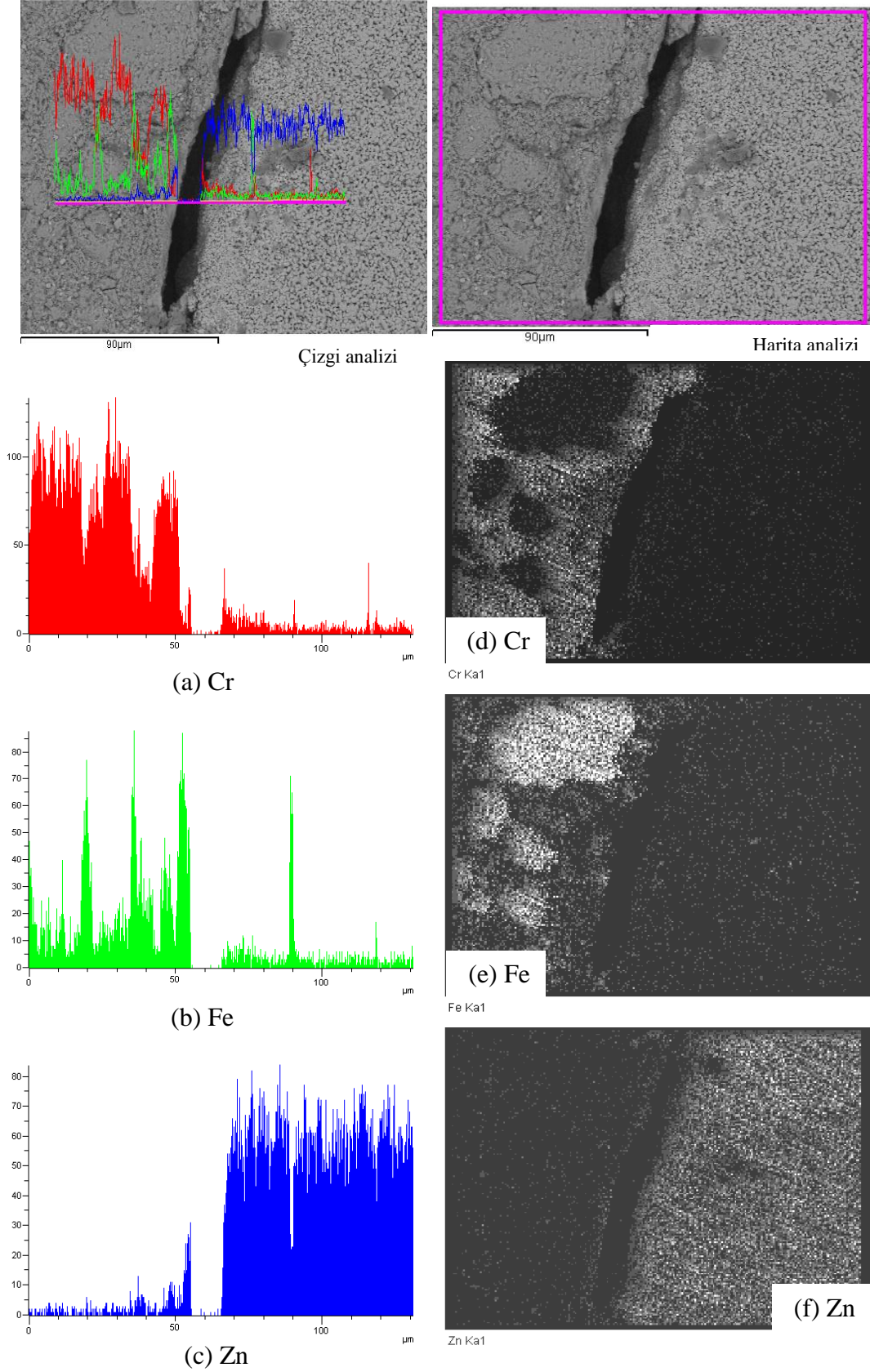
MA kodlu peletlerde  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımı, oksitlerin 50:50 oranında karıştırılmasıyla elde edildi ve peletlerin üst ve alt kısımları için başlangıç hammadde olarak kullanıldı. Preslenen peletler  $100^{\circ}C$ 'de etüvde kurutulduktan sonra CIP ile preslendi. Difüzyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için peletler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edildi. Kalsinasyon sonrası reaksiyon bölgelerinin kalınlıkları FESEM görüntüleri üzerinden ölçüldü. 20 farklı bölgeden kalınlık ölçümü yapıldı ve bu kalınlık değerleri Çizelge 4.1'de verildi. Reaksiyon bölgelerinin çizgi analizleri ve harita analizleri EDX ile yapıldı (Şekil 4.1-Şekil 4.5). Çizgi analizinde görüntü üzerinde incelenmek istenen hat boyunca çizgi çizilir ve çizilen hat boyunca mevcut elementlerin dağılımı görülür. Harita analizinde ise görüntü üzerinde seçilen alanda mevcut elementlerin dağılımı görülür.

Çizelge 4.1. MA kodlu peletlerin 1 saat süre ile farklı sıcaklıklarda kalsinasyonu sonucu reaksiyon kalınlıkları

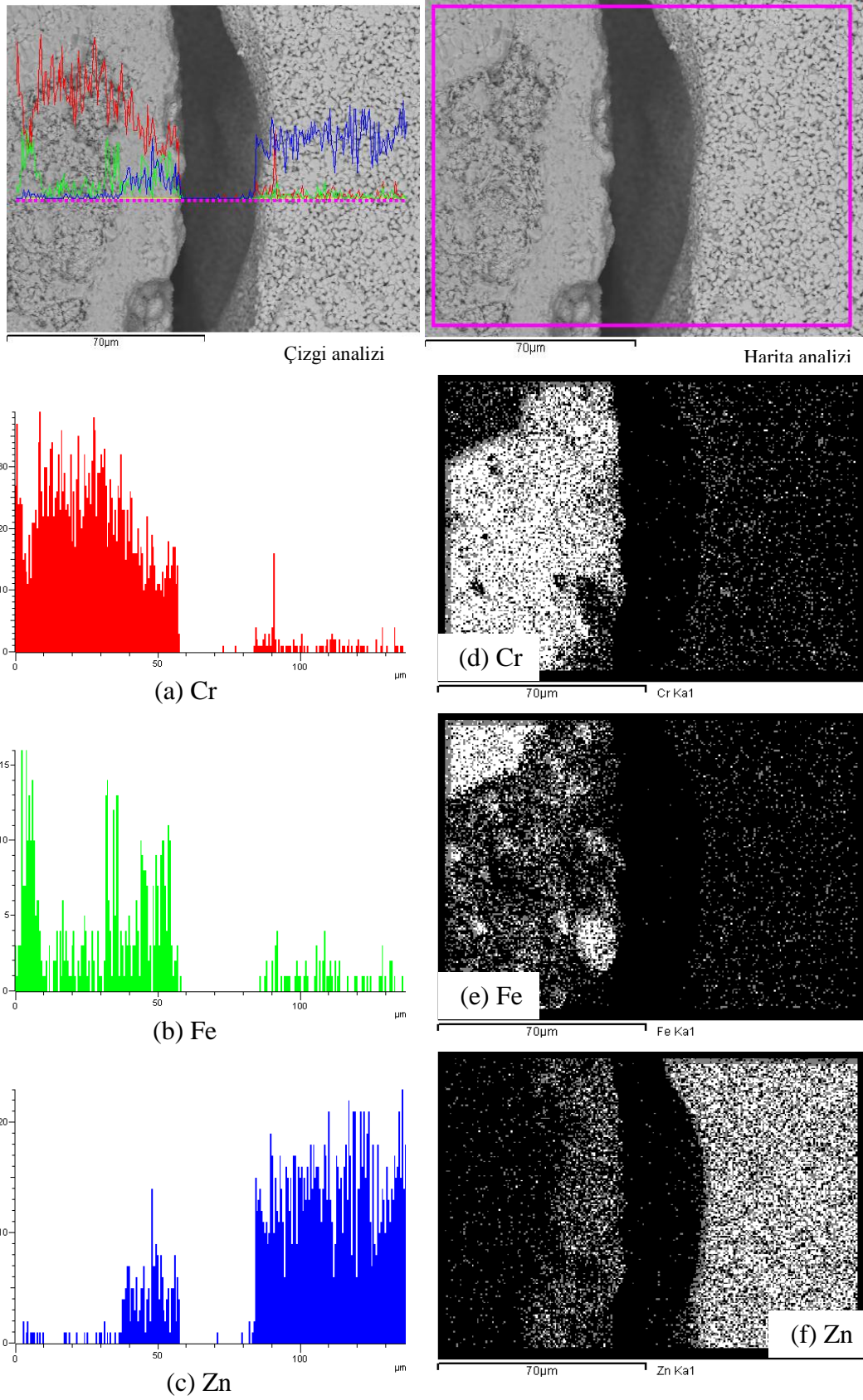
	Ölçün Sayısı / Reaksiyon kalınlığı ( $\mu m$ )										Ortalama ( $\mu m$ )
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
MA1	3,44	4,3	5,16	3,44	4,3	3,44	4,3	5,16	3,44	5,16	4,165
	3,36	4,2	5,04	3,36	4,2	3,36	4,2	5,04	3,36	5,04	
MA2	15,48	16,34	20,64	13,76	13,76	17,2	18,06	19,78	18,92	18,06	17
	15,12	15,96	20,16	13,44	13,44	16,8	17,64	19,32	18,48	17,64	
MA3	47,3	40,42	43,86	49,88	50,74	47,3	51,6	57,62	45,58	57,62	48,62
	46,2	39,48	42,84	48,72	49,56	46,2	50,4	56,28	44,52	56,28	
MA4	73,1	79,12	74,82	79,98	79,12	78,26	78,26	71,38	75,68	77,4	75,82
	71,4	77,28	73,08	78,12	77,28	76,44	76,44	69,72	73,92	75,6	

Çizelge 4.1'deki kalınlık değerlerine göre,  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımına ZnO'in difüzyonu sabit kalsinasyon süresinde sıcaklık artışı ile artmaktadır.

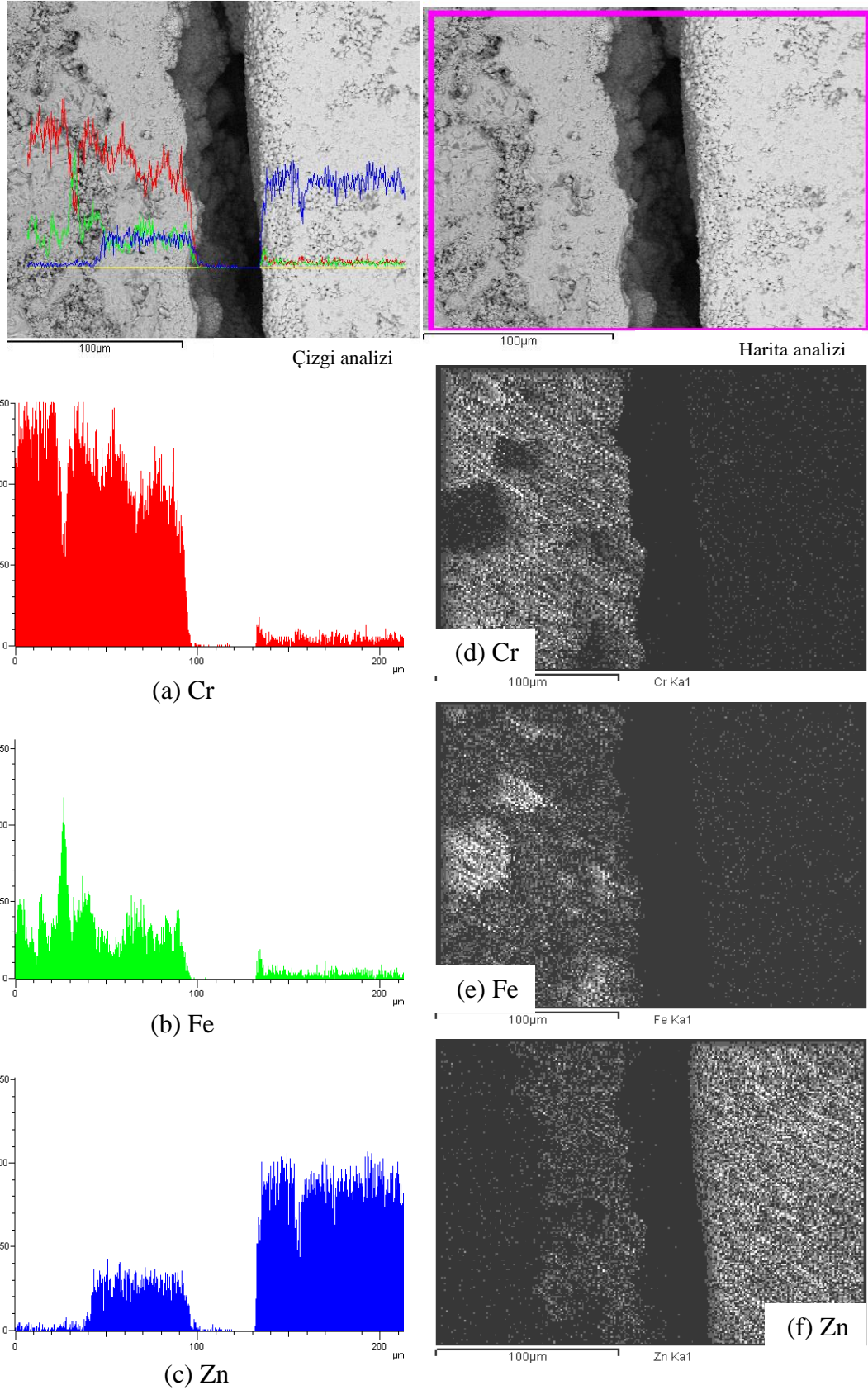




Şekil 4.1. 1273 K'de MA1 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

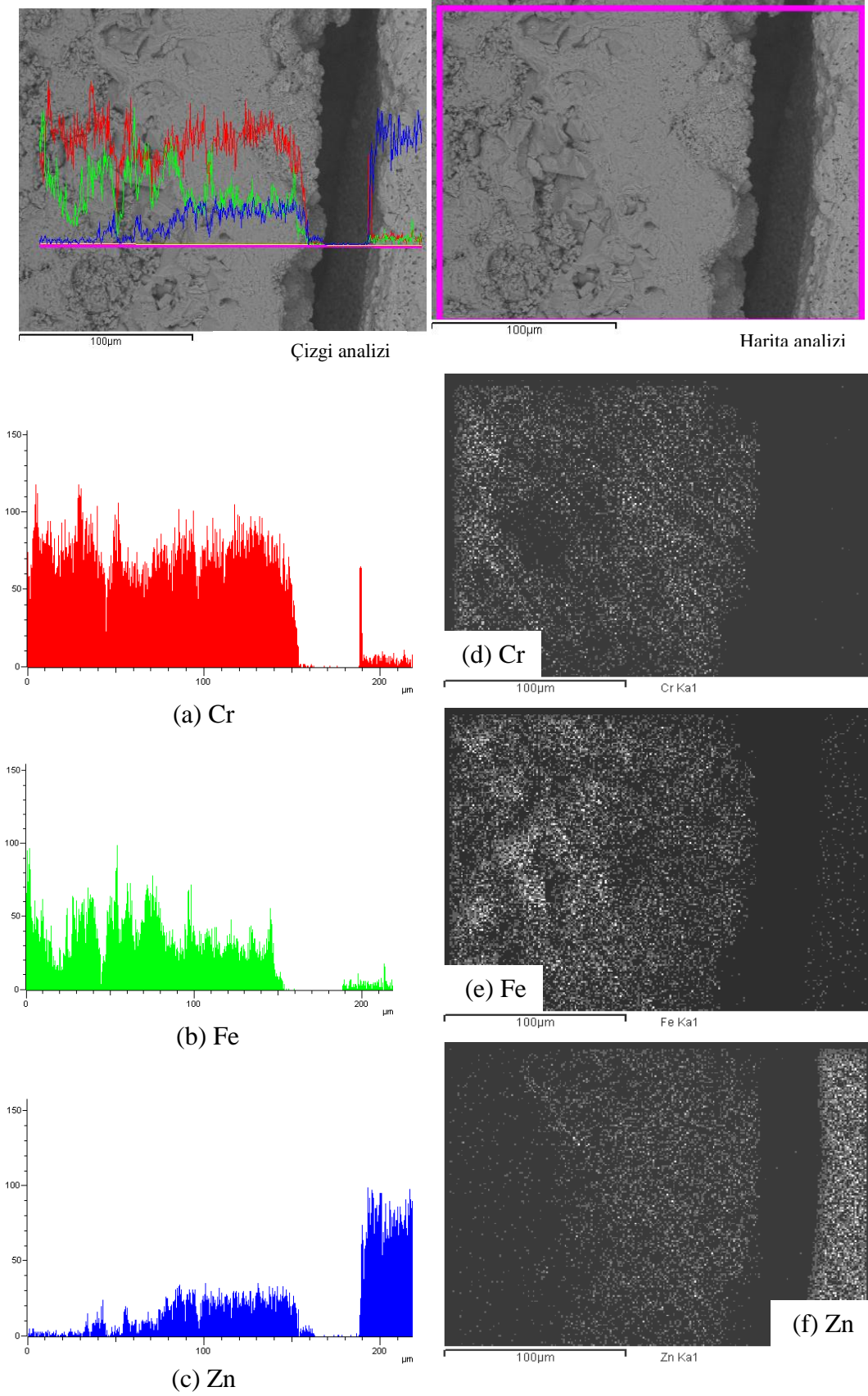


Şekil 4.2. 1373 K'de MA2 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

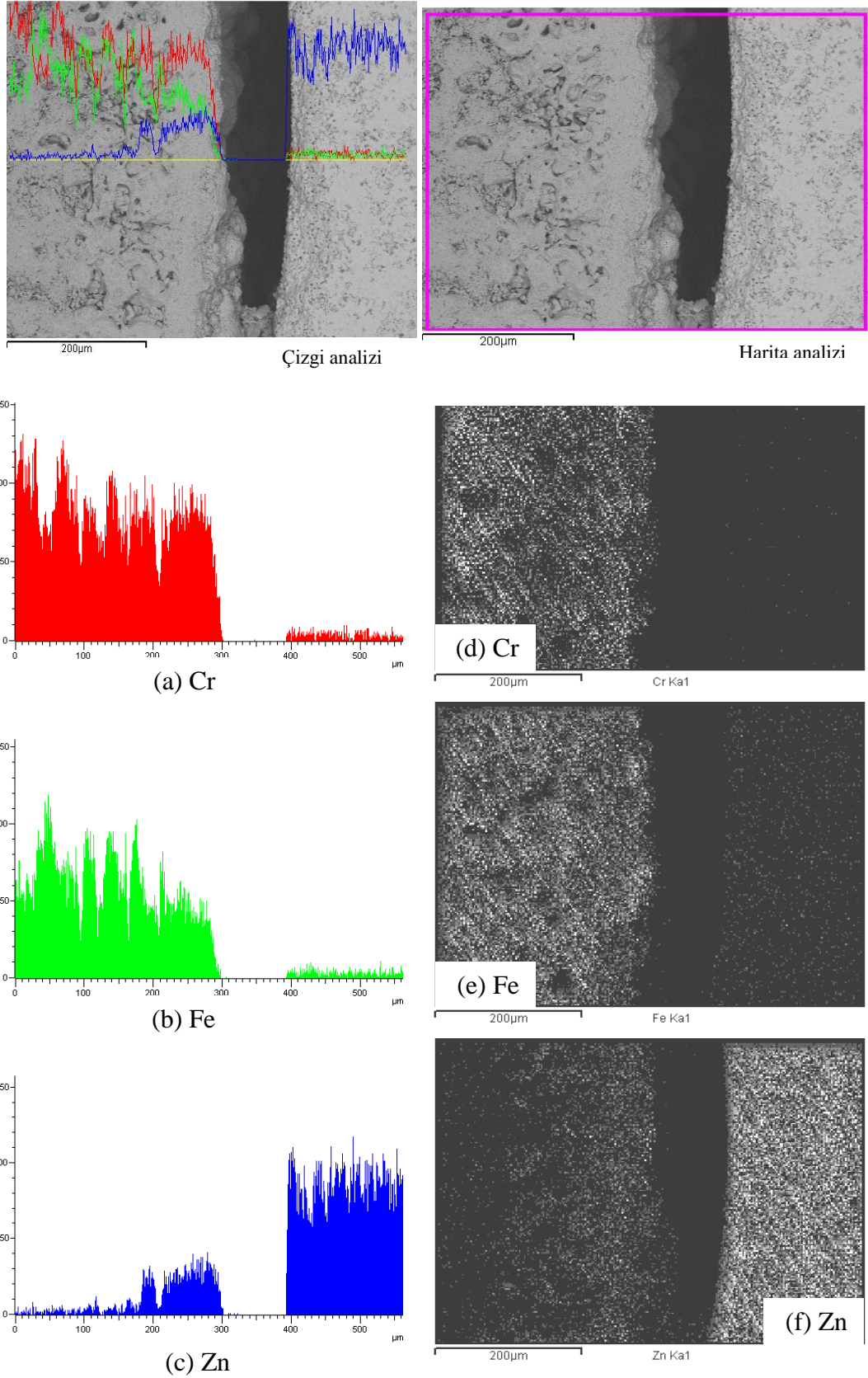


Şekil 4.3. 1473 K'de MA3 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.





Şekil 4.4. 1573 K'de MA4 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.



Şekil 4.5. 1673 K'de MA5 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

#### 4.1.2 MB Kodlu Peletler

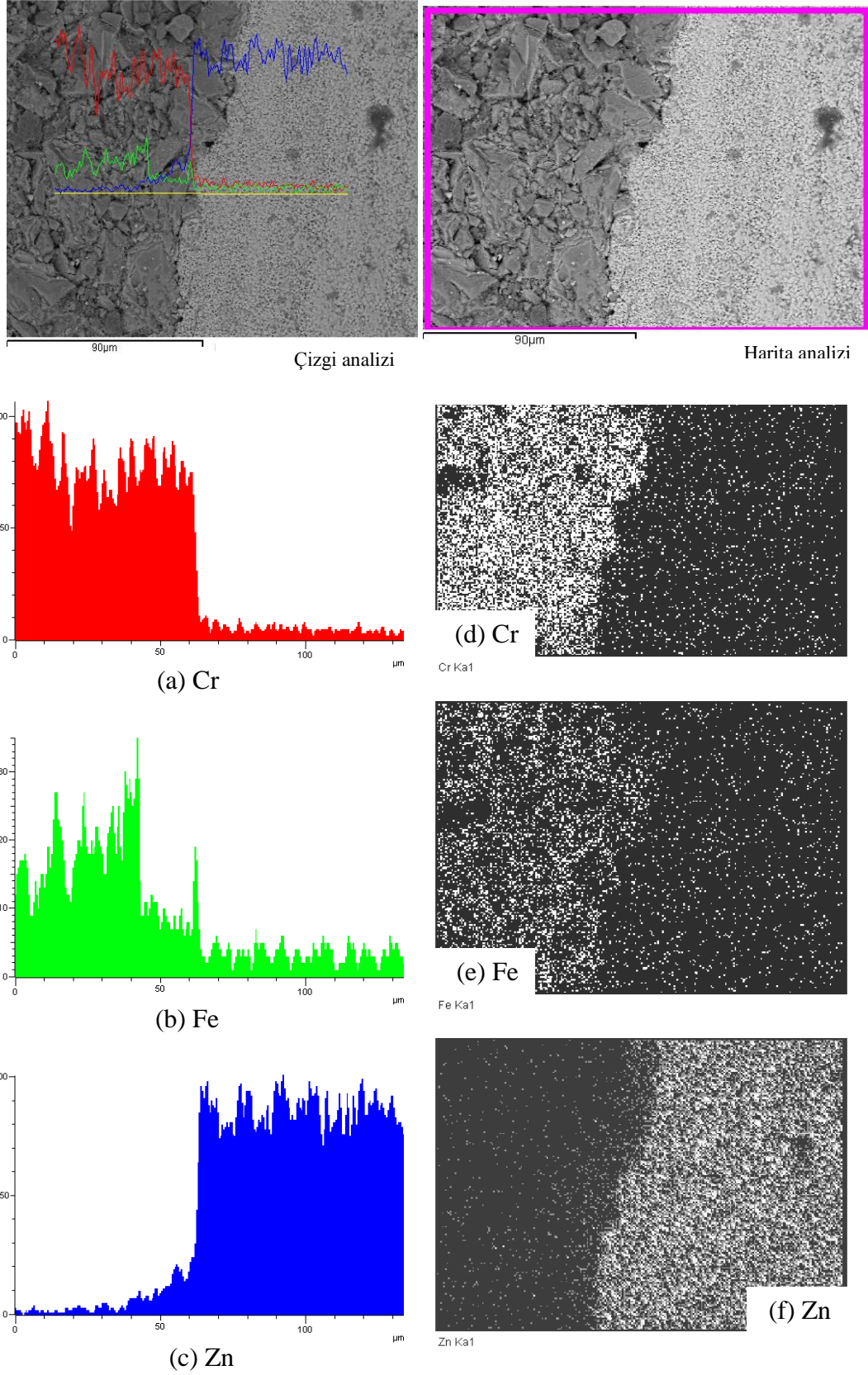
MB kodlu peletlerde peletlerin üst ve alt kısımları için başlangıç hammadde olarak kromit kullanıldı. Manuel presleme cihazında preslenen peletler 100<sup>0</sup>C'de etüvde kurutulduktan sonra CIP ile preslendi. ZnO'in kromit içerisine difüzyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için peletler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edildi.

Şekil 4.6.-Şekil 4.10. MB kodlu peletlerin çizgi ve harita analizlerini göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon sonucu ölçülebilecek reaksiyon bölgeleri oluşmadığından dolayı reaksiyon bölgeleri SEM ile belirlenemedi. Bunun nedeni kromitin spinel yapıda olması ve ZnO'in spinel yapıyı bozmadan bu yapıdaki boşlukları doldurmasıdır. ZnO'in spinel yapı içerisine difüzyonu çizgi ve harita analizleri ile gözlenmektedir ancak net bir şekilde ölçülememektedir. Çizgi ve harita analizleri karşılaştırıldığında sıcaklık artışıyla ZnO'in difüzyonunun net bir şekilde arttığı görülmektedir. 1273 K'de reaksiyon bölgesi yaklaşık 5 µm iken 1673 K'de bu değer yaklaşık 80 µm'ye çıkmaktadır. Yine de bu net olmayan ölçümler sayısal olarak karşılaştırmada kullanılamamaktadır. ZnO'in kromit içerisine difüzyonu esnasında yapıyı bozmadan boşluklara yerleştiği görülmektedir.

#### 4.1.3 MC Kodlu Peletler

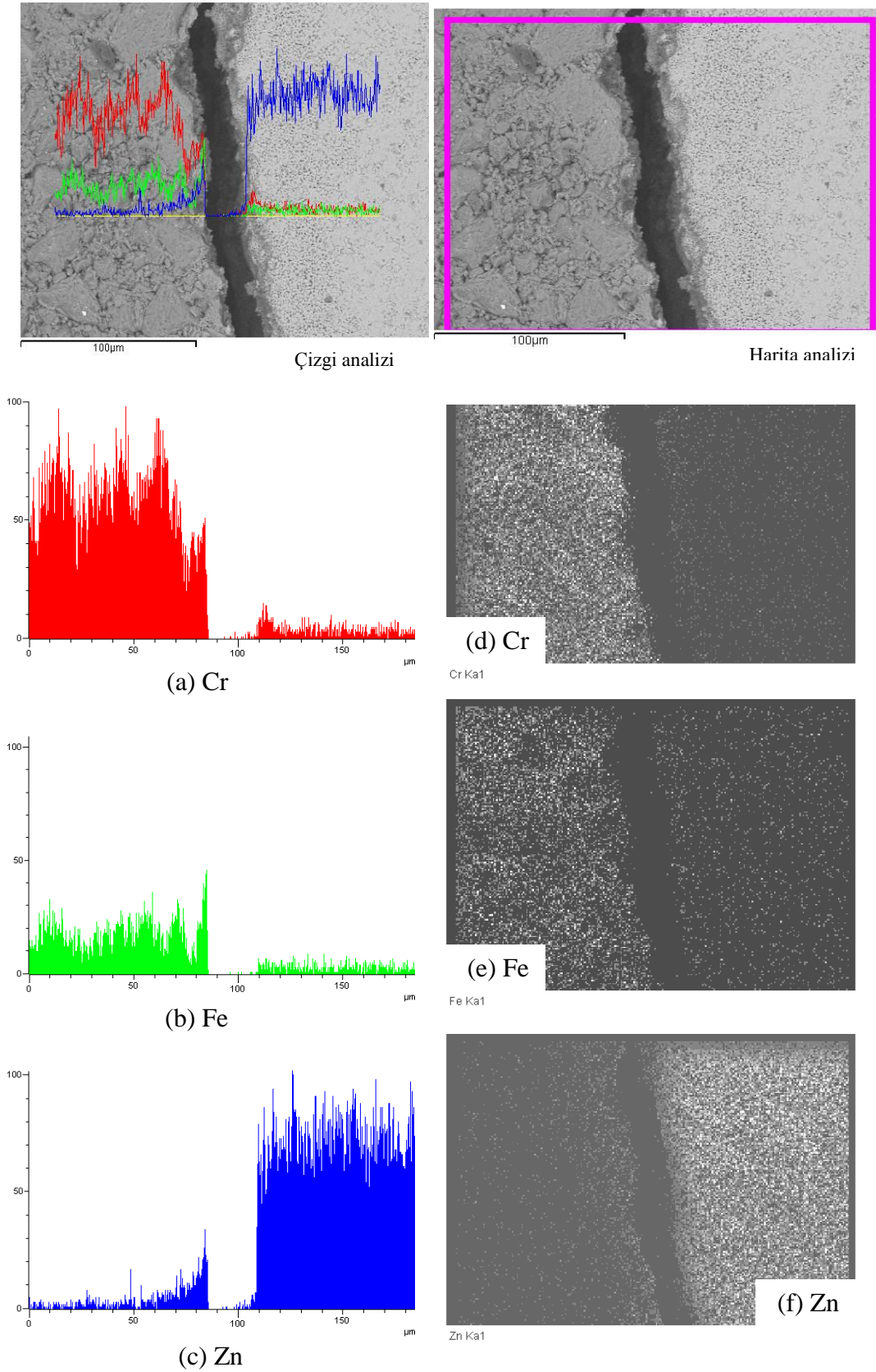
MC kodlu peletlerde peletlerin üst ve alt kısımları için başlangıç hammadde olarak hematit kullanıldı. Manuel presleme cihazında preslenen peletler 100<sup>0</sup>C'de etüvde kurutulduktan sonra CIP ile preslendi. ZnO'in hematit içerisine difüzyon davranışı üzerine sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için peletler farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edildi.

Şekil 4.11.-Şekil 4.12. MC kodlu peletlerin çizgi ve harita analizlerini göstermektedir. Şekillerden görüldüğü üzere hematit içerisine ZnO'in difüzyon bölgeleri tespit edilemedi. Ayrıca, 1373 K'den sonra ZnO hematit tabakaları arasında tutunamadı.



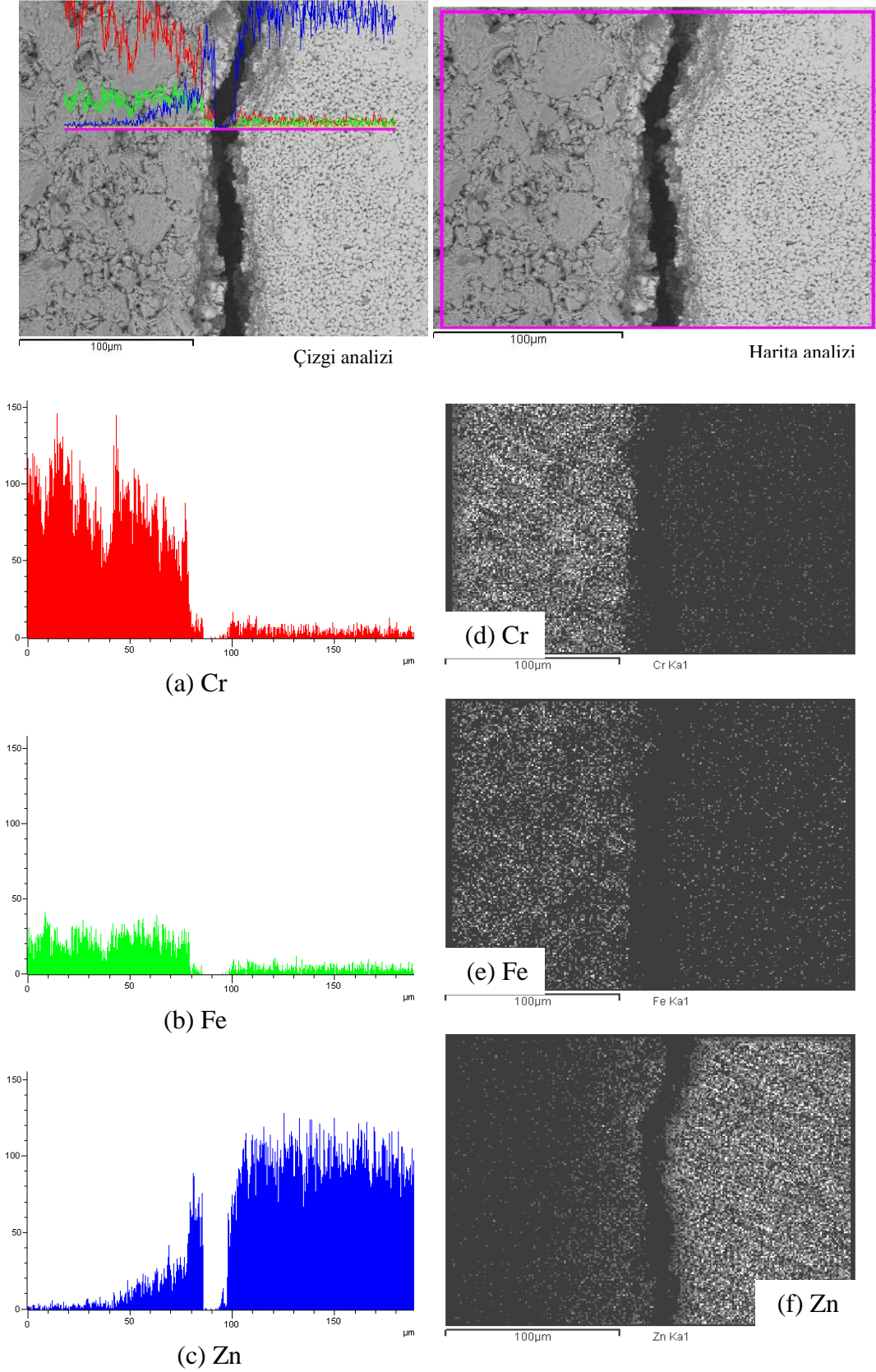
Şekil 4.6. 1273 K'de MB1 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.



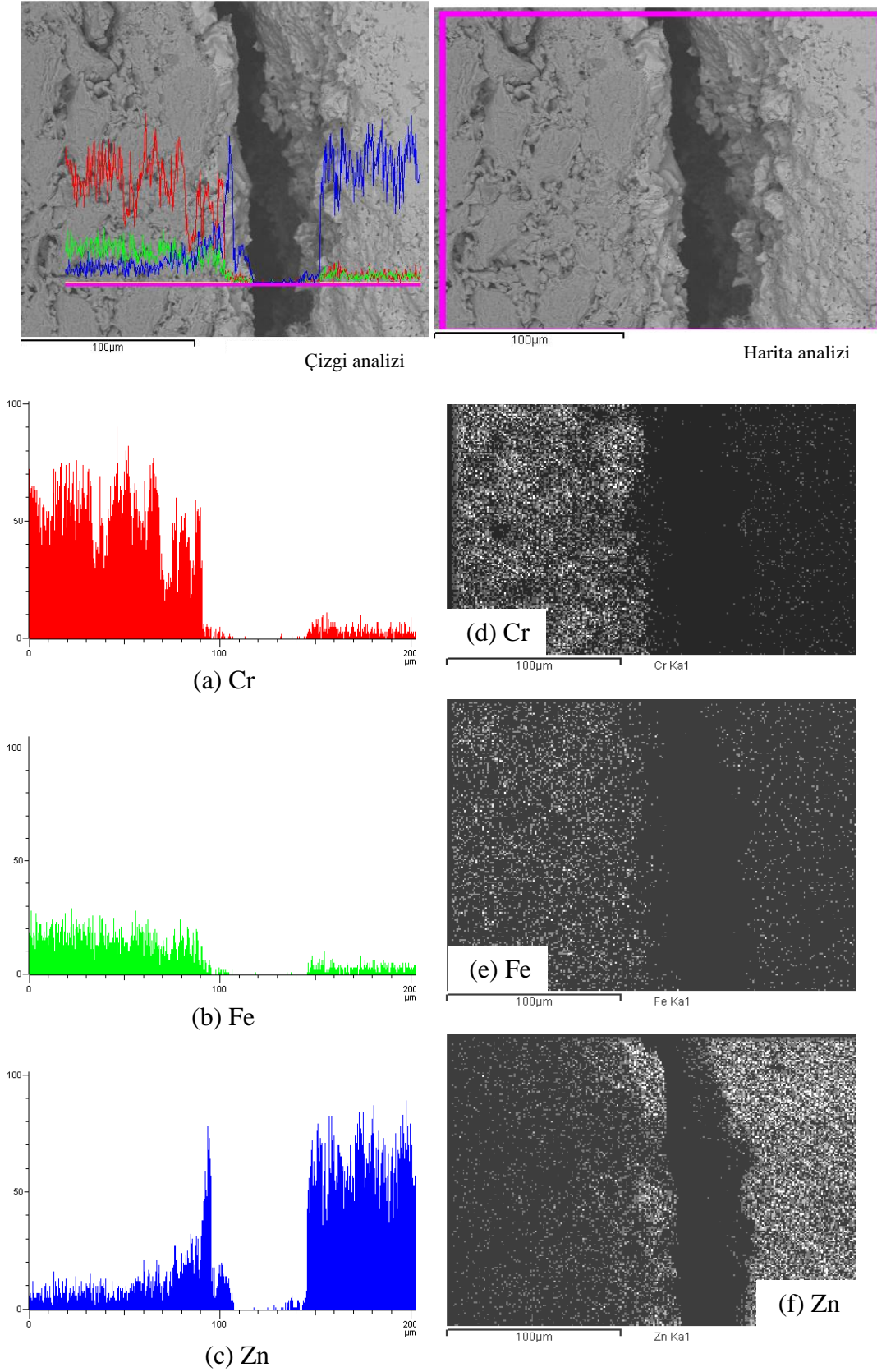


Şekil 4.7. 1373 K'de MB2 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

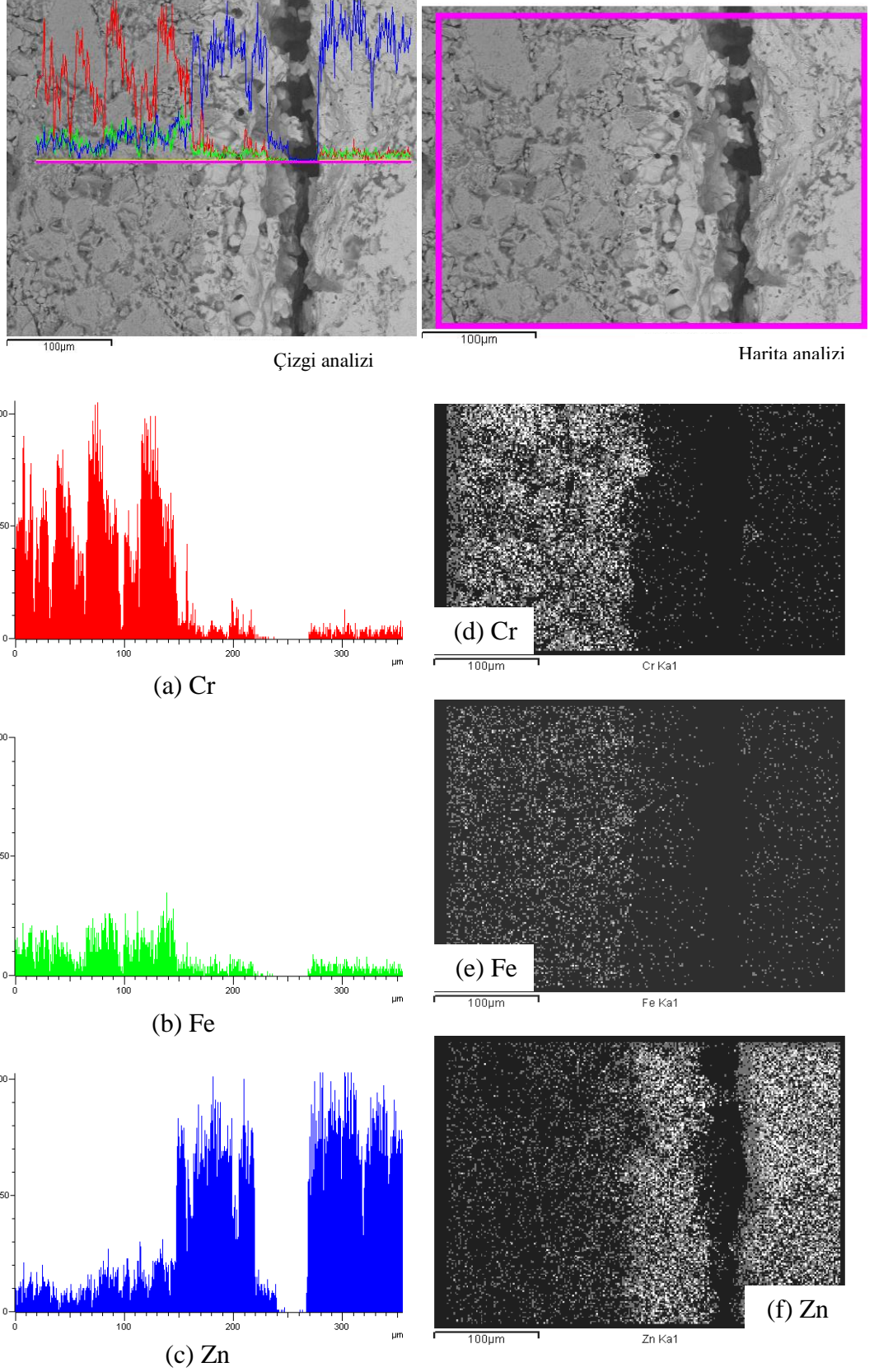




Şekil 4.8. 1473 K'de MB3 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

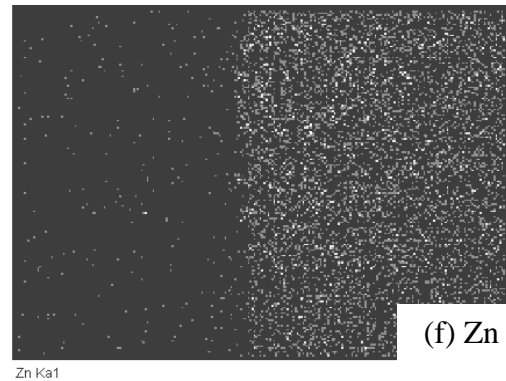
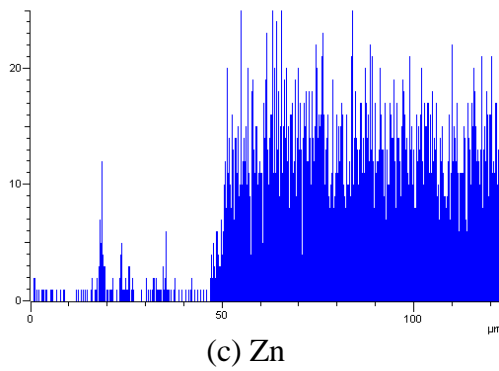
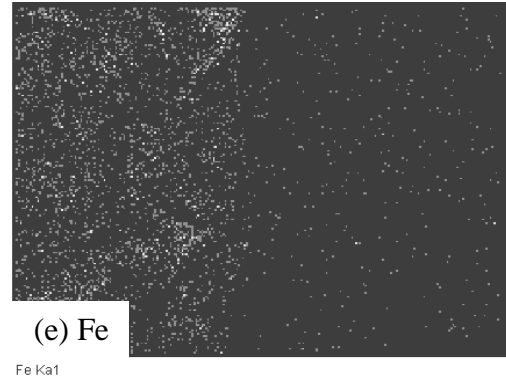
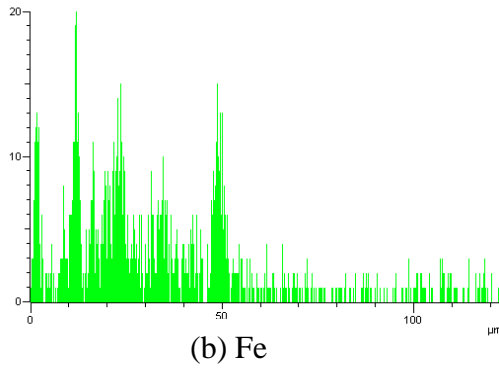
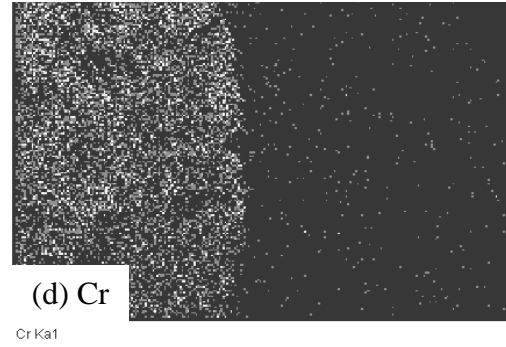
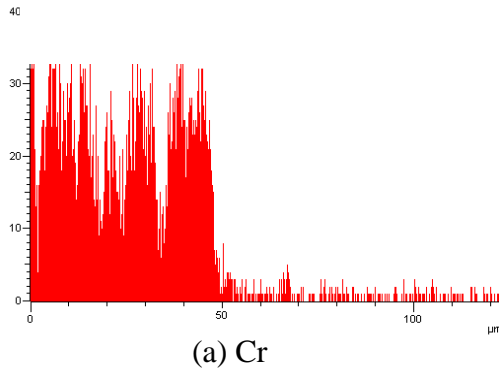
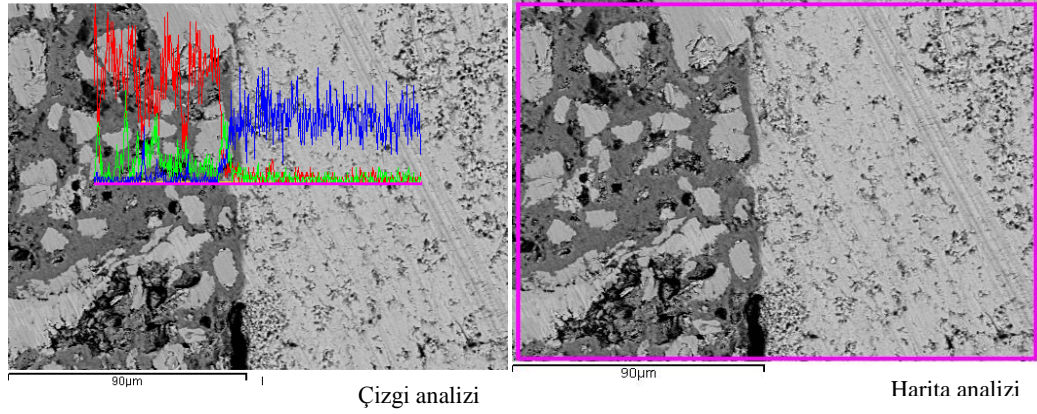


Şekil 4.9. 1573 K'de MB4 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

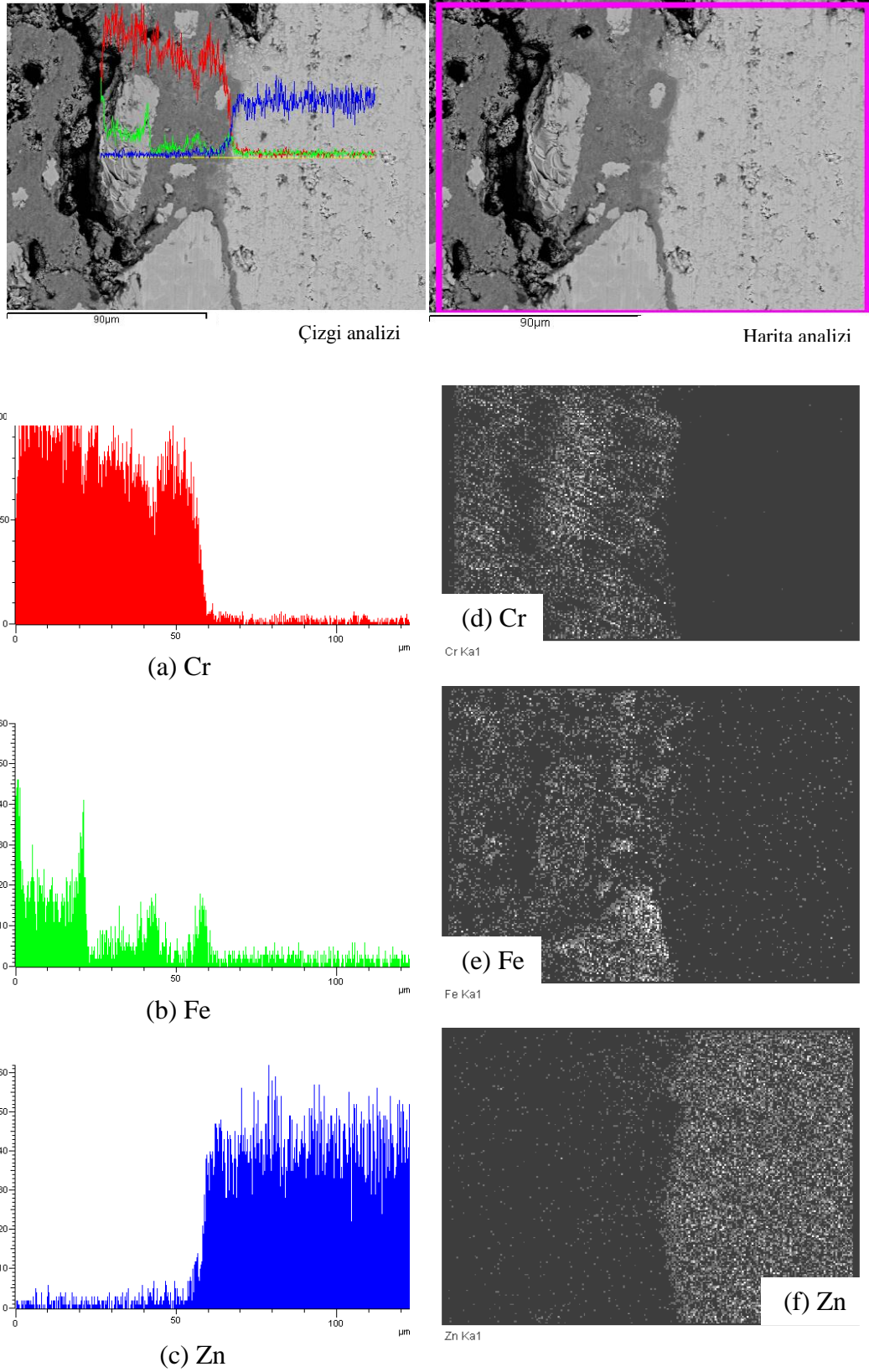


Şekil 4.10. 1673 K'de MB5 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.





Şekil 4.11. 1273 K'de MC1 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

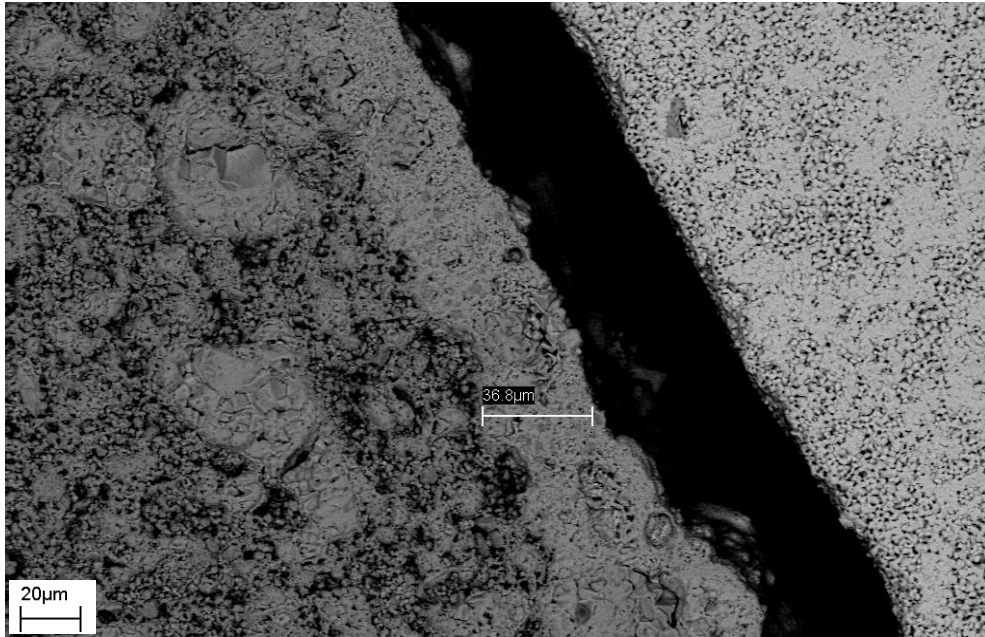


Şekil 4.12. 1373 K'de MC2 kodlu peletlerde Cr(a), Fe(b) ve Zn(c) elementlerinin çizgi boyunca dağılımı, Cr(d), Fe(e) ve Zn(f) elementlerinin dağılım bölgeleri.

## 4.2 ZAMANIN ETKİSİ

4.1’de yapılan çalışmanın sonuçlarına göre ZnO’in difüzyonuna zamanın etkisini belirlemek amacı ile başlangıç hammaddesi olarak  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  seçildi.

Manuel presleme cihazında preslenen peletler  $100^0C$ ’de etüvde kurutulduktan sonra CIP ile preslendi. Bu prosesi takiben kalsinasyon süresinin difüzyon üzerine etkisini belirlemek amacı ile peletler her bir sıcaklıkta (1373 K, 1473 K, 1573 K) farklı sürelerde kalsine edildi. Kalsinasyon sonucu oluşan reaksiyon bölgeleri FESEM ile görüntülendi ve şekil üzerinde reaksiyon kalınlığı 10 farklı bölgeden ölçüldü. Şekil 4.13.’te ölçümün hangi bölgeden ve nasıl yapıldığının örneği görülmektedir. Çizelge 4.2., MA kodlu peletlerin farklı sabit sıcaklıklarda ve sürelerde kalsinasyonu sonucu oluşan reaksiyon bölgelerinden FESEM ile ölçülen reaksiyon kalınlıkları ve ortalamalarını vermektedir. Şekil 4.14., farklı sıcaklıklarda kalsinasyon süresine bağlı olarak reaksiyon kalınlığındaki değişimi göstermektedir.

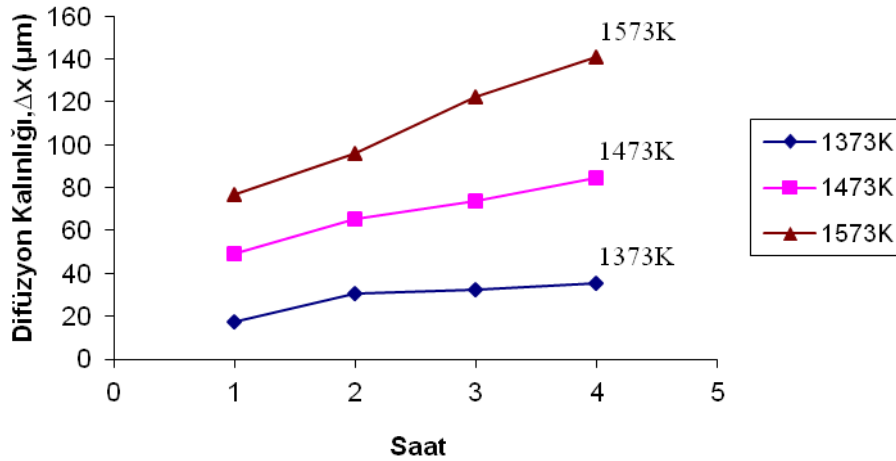


Şekil 4.13. MA2d kodlu örneğin reaksiyon bölgesinin kalınlığının ölçümü.

Çizelge 4.2. MA kodlu peletlerin farklı sabit sıcaklıklarda (1373 K, 1473 K, 1573 K) ve sürelerde kalsinasyonu sonucu oluşan reaksiyon bölgelerinden FESEM ile ölçülen reaksiyon kalınlıkları ve ortalamaları

	Reaksiyon kalınlığı (µm)										Ortalama (µm)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
MA2a	15,5	16,3	20,6	13,8	13,8	17,2	18,1	19,8	18,9	18,1	17,2
MA2b	27,5	30,1	31,8	33,5	31,0	36,1	25,8	30,1	28,4	30,1	30,4
MA2c	34,4	29,2	31,0	29,2	31,0	30,1	35,3	35,3	38,7	29,2	32,3
MA2d	38,7	36,8	35,3	32,7	35,3	32,7	34,4	34,4	42,1	34,4	35,7
MA3a	47,3	40,4	43,9	49,9	50,7	47,3	51,6	57,6	45,6	57,6	49,2
MA3b	64,5	59,3	63,6	64,5	71,4	65,4	62,8	65,4	62,8	71,4	65,1
MA3c	76,5	70,5	68,8	77,4	74,8	73,1	70,5	70,5	79,1	78,3	74,0
MA3d	80,8	96,3	85,1	74,0	69,7	80,8	85,1	83,4	99,8	90,3	84,5
MA4a	73,1	79,1	74,8	80,0	79,1	78,3	78,3	71,4	75,7	77,4	76,7
MA4b	98,0	99,8	97,2	88,6	97,2	91,2	106,6	86,0	92,0	105,8	96,2
MA4c	118,7	113,5	126,4	124,7	133,3	122,1	117,0	126,4	115,2	123,0	122,0
MA4d	123,8	152,2	158,2	118,7	153,9	136,7	136,7	138,5	157,4	135,0	141,1

### Difüzyon Kalınlığı-Zaman



Şekil 4.14. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon süresine bağlı olarak ortalama reaksiyon kalınlıkları.

Şekil 4.14.'te görüldüğü üzere difüzyon bölgesinin kalınlığı sabit sıcaklıkta kalsinasyon süresi arttıkça artmaktadır, ayrıca artan sıcaklıkla da artmaktadır.  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  ile  $ZnO$  arasındaki reaksiyonun kinetiğini belirlemek için reaksiyon sabiti(k), Arrhenyus eşitliği ile hesaplanmıştır;

$$k = k_0 e^{\left(-\frac{Q}{RT}\right)} \quad (4.1)$$

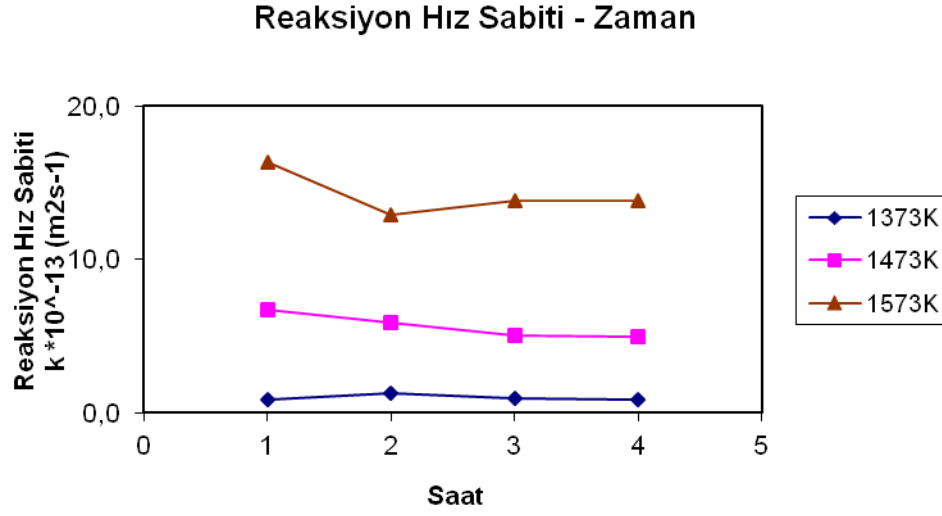
Burada  $k_0$ ; frekans faktörü,  $Q$ ; reaksiyonun aktivasyon enerjisidir. 1373 K, 1473 K ve 1573 K'de hesaplanan reaksiyon hız sabitleri, ortalamaları ve logaritmaları Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu değerler ışığında reaksiyon süresine karşılık reaksiyon hız sabiti grafiği Şekil 4.15.'te verilmiştir.

Şekil 4.16.'te ise  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  ile ZnO arasındaki reaksiyonda sıcaklığa bağlı olarak ortalama reaksiyon sabitlerinin logaritmasının grafiği verilmiştir.

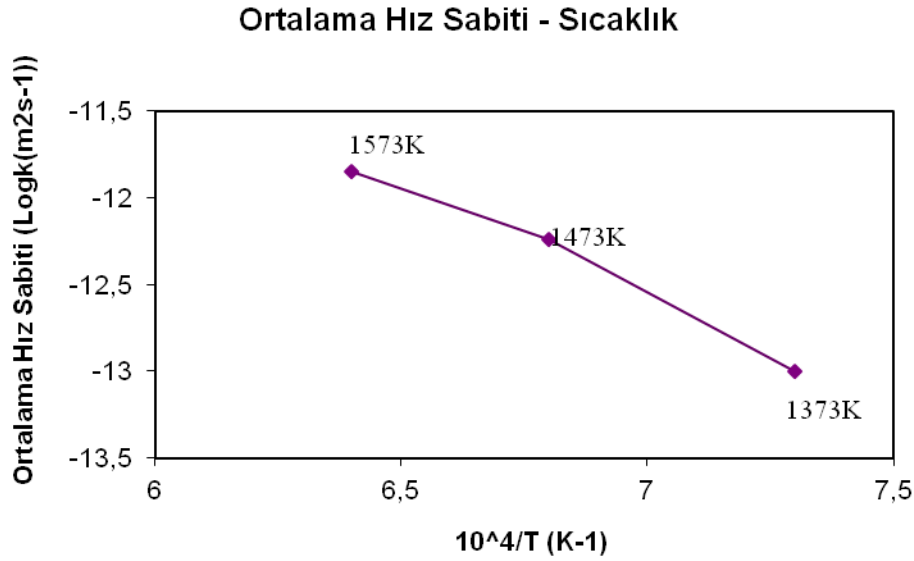
Çizelge 4.3. Her bir sıcaklık ve süre için reaksiyon hız sabiti  $k$ , ortalamaları  $\Delta k$ , ve logaritmaları

	Ortalama reaksiyon kalınlığı, $\Delta x$ ( $\mu m$ )	Ortalama reaksiyon kalınlığı, $\Delta x^2 * 10^{-9}$ ( $m$ ) <sup>2</sup>	Reaksiyon hız sabiti, $k * 10^{-13}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	Ortalama reaksiyon hız sabiti, $\Delta k * 10^{-13}$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\log(\Delta k)$ ( $m^2 s^{-1}$ )
<b>MA2a</b>	17,20	0,3	0,8	1,0	-13,00
<b>MA2b</b>	30,44	0,9	1,3		
<b>MA2c</b>	32,34	1,0	1,0		
<b>MA2d</b>	35,69	1,3	0,9		
<b>MA3a</b>	49,19	2,4	6,7	5,7	-12,24
<b>MA3b</b>	65,10	4,2	5,9		
<b>MA3c</b>	73,96	5,5	5,1		
<b>MA3d</b>	84,54	7,1	5,0		
<b>MA4a</b>	76,71	5,9	16,3	14,2	-11,85
<b>MA4b</b>	96,23	9,3	12,9		
<b>MA4c</b>	122,03	14,9	13,8		
<b>MA4d</b>	141,13	19,9	13,8		



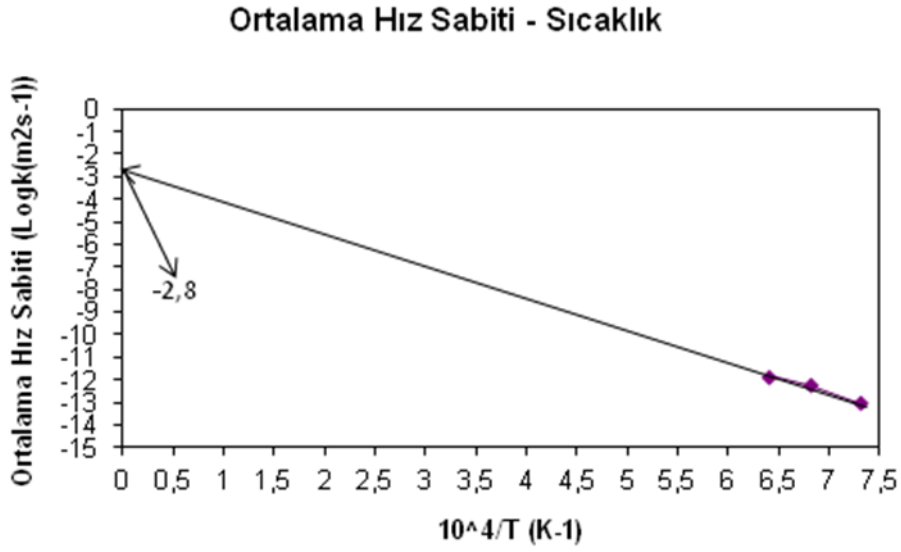


Şekil 4.15. Farklı sıcaklıklarda kalsinasyon süresine bağlı olarak reaksiyon hız sabitleri.



Şekil 4.16. Sıcaklığa bağlı olarak ortalama reaksiyon sabitlerinin logaritması.

Frekans faktörünü ( $k_0$ ) hesaplamak için Şekil 4.16.'teki grafiğin eğimi alınarak sıcaklık 0 K olduğu andaki logaritmik hız sabiti değeri okundu (Şekil 4.17.). Burada logaritmik frekans faktörü ( $\log k_0$ ) teorik olarak  $-2,8 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  hesaplandı.



Şekil 4.17. 0 K'deki ortalama logaritmik hız sabiti.

4.1'deki eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak her sıcaklığın aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır;

$$\log k = \log k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (4.2)$$

Burada R; 8,314 J/molK ve logk<sub>0</sub> ise -2,8 m<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>. Her sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanan ve ortalaması bulunan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 4.4'te verilmiştir

Çizelge 4.4. Reaksiyon sıcaklıklarına göre aktivasyon enerjisi

	1373K	1473K	1573K
log(Δk) (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	-13,00	-12,24	-11,85
Q (kJ mol <sup>-1</sup> )	119,6	119,0	121,9
ΔQ (kJ mol <sup>-1</sup> )	120,17		

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

### 5.1 SONUÇ

$Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımı veya kromit veya hematit ile birlikte ZnO kullanımıyla hazırlanan Zn-Fe-Cr spinel oluşumu üzerine sentezleme sıcaklığının ve zamanın etkisi çalışıldı. Deneysel çalışmalar süresince üç farklı pelet kompozisyonu alındı ve çeşitli kalsinasyon sıcaklıkları ve zaman uygulamaları gerçekleştirildi.

MA kodlu peletlerde, peletlerin alt ve üst bölümlerinde  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımı kullanıldı. SEM çalışmalarında tanımlandığı gibi kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla Zn-Fe-Cr spinel oluşumu arttı. Kalsinasyon sıcaklığı 1273 K'den 1673 K'e artırıldığında, reaksiyon bölge kalınlığı yaklaşık olarak 5 $\mu$ m'dan 75 $\mu$ m'a değişmektedir.

MB kodlu peletlerde, peletlerin alt ve üst bölümlerinde kromit kullanıldı. EDX ile yapılan çizgi analizi, kalsinasyon sıcaklığındaki artışla birlikte Fe ve Cr bölgesi içinde Zn piklerinin arttığını göstermektedir. Kromitin yüksek sıcaklıklarda kararlılık gösteren spinel yapısından dolayı Zn difüzyonu yapıyı değiştirmemiştir.

MC kodlu peletlerde, peletlerin alt ve üst bölümlerinde hematit kullanıldı. 1373 K üzerindeki sıcaklıklarda hematit peletleri arasından Zn'in taşınmasından dolayı MC kodlu peletler sadece 1273 K ve 1373 K de kalsine edildi. SEM ve EDX çalışmalarında tanımlandığı gibi, bu iki sıcaklık Zn-Fe-Cr spinel oluşumu üzerine efektif değildir, bu nedenle bu sıcaklıklarda reaksiyon bölge kalınlığı gözlemlenememektedir.

Sıcaklıklara ek olarak,  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımıyla birlikte ZnO kullanımıyla, spinel oluşumu üzerine sentezlenme zamanının etkisi değerlendirildi. Bu çalışmalara göre, araştırma sonuçları göstermektedir ki; başlangıç hammaddeleri için kalsinasyon sıcaklığı ve süresindeki artışla birlikte spinel oluşumu arttı. Bu sonuçların temelinde,  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımıyla ZnO reaksiyon kinetiğine Arrhenius-tip formülasyonu,

$k=k_0\exp(-Q/RT)$ ;  $k_0=3,16*10^{-3}$  yardımıyla karar verildi. Reaksiyon, difüzyon kontrol mekanizmasını gösteren parabolik kinetikleri takip etmektedir. Reaksiyonun hesaplanan görünen aktivasyon enerjisi yaklaşık 120kJ/mol olup siyah  $Fe_2O_3-Cr_2O_3$  korundum tip kristal latis aktivasyon enerjisinden yaklaşık 4 kat daha azdır [15]. Böylece,  $Fe_2O_3+Cr_2O_3$  karışımı içindeki Zn difüzyonunun, reaksiyonun aktivasyon enerjisini azalttığına inanılmaktadır.

## 5.2 ÖNERİLER

Bu çalışmada, çeşitli Fe-Cr kristal latis (korundum-tip veya ferro-tip) sentez mekanizmaları çalışılmadı.  $Fe_2O_3-Cr_2O_3$  korundum-tip reaksiyonunun görünür aktivasyon enerjisi önceki çalışmalardan bilinmektedir. Gelecekteki hedef olarak,  $Cr_2O_3$ 'li  $Fe_2O_3$ 'in reaksiyon kinetiğine karar verebilmek, reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisiyle Fe-Cr korundum yapının ve Zn-Fe-Cr spinel yapının aktivasyon enerjisini karşılaştırmak için bazı deneyler yapılabilir. Aynı zamanda görünür aktivasyon enerjisine ZnO'in etkisi daha dikkatli bir şekilde gerçekleştirilebilir.

Ayrıca hematit peletlerden ZnO'in taşınımı gelecekte bazı deneysel prosedürlerle engellenebilir. Böylece hematit ile ZnO reaksiyon mekanizması gözlemlenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Manfredini, T., Bondioli, F., “Inorganic pigments”, *Ceramic Industry*, (150), 53-58, (2000).
- [2] Bondioli, F., Leonelli, C., Manfredini, T., and Lacourse, W.C., “Study of the Reactivity of Zircon Pigments in Glass Matrix”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (21), 9-13, (2000).
- [3] Maslennikova, G.N., “Science for Ceramic Production, Pigments of the Spinel Type”, *Glass and Ceramics*, (58), 5-6, (2001).
- [4] Bergeron, C.G. and Risbud, S.H., “Introduction to Phase Equilibria in Ceramics”, *The American Ceram. Soc.*, 32-33, (1984).
- [5] Küçük, İ., “Kromit ve Limonit Cevherinden Pigment Üretimi, Karakterizasyonu ve Uygulaması”, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 60 s., (2001).
- [6] Ricceri, R., Ardizzone, S., Baldi, G. and Matteazzi, P., “Ceramic Pigments Obtained by Sol-Gel Technique and by Mechanochemical Insertion of Color Centers in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Host Matrix”, *J. European Ceram. Soc.*, (22), 629-637, (2002).
- [7] Eppler, R.A., Eppler, D.R., “Glazes and Glass Coatings”. ISBN: 1-57498-054-8, *The American Ceramic Society*, 113-176, (2000).
- [8] Eppler, R.A. and Eppler, D.R., “The Relative Stability of Ceramic Pigments”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (18), 139-149, (1997).
- [9] Andreozzi, G.B., Baldi, G., Bernardini, G.P., Benedetto, F.D. and Romanelli, M., “<sup>57</sup>Fe Mössbauer and Electronic Spectroscopy Study on a new Synthetic Hercynite-Based Pigment”, *J. European Ceram. Soc.*, (24), 821-824, (2004).
- [10] Zannini, P., “Colour, Pigments and Colouring in Ceramics”, *Italian Ceram. Soc.*, 124-135, (2003).
- [11] Melo, D.M.A., Cunha, J.D., Fernandes, J.D.G., Bernardi, M.I., Melo, M.A.F., and Martinelli, A.E., “Evaluation of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as Ceramic Pigments”, *Materials Research Bulletin*, (38), 1559-1564, (2003).

- [12] Azad, A.K., Eriksson, S.G., Yunus, S.M., Eriksen, J. and Rundlof, H., “Synthesis, Cation Distribution and Crystal Structure of the Spinel Type Solid Solution  $Ga_xCoFe_{1-x}CrO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )”, *Physica B*, (327), 1-8, (2003).
- [13] Gürler, R., “Fusion welding of SiC particulate-reinforced aluminum 392 metal matrix composite”, *Journal of Materials Science Letterd*, (17), 1543-1544, (1988).
- [14] Zakaria, A.K.M., Asgar, M.A., Eriksson, S.G., Ahmed, F.U., Yunus, S.M., Azad, A.K. and Rundlof, H., “Preparation of Zn Substituted Ni-Fe-Cr Ferrites and Study of the Crystal Structure by Neutron Diffraction”, *Materials Letters*, (57), 4243-4250, (2003).
- [15] Escardino, A., Mestre, S., Barba, A. and Beltran, V., “Kinetic Study of Black  $Fe_2O_3$ - $Cr_2O_3$  Pigment Synthesis: I, Influence of Synthesis Time and Temperature”, *J. American Ceram. Soc.*, (86), 945-950, (2003).
- [16] Murdock, S.H. and Eppler, R.A., “Zinc Iron Chromite Pigments”, *J. American Ceram. Soc.*, (71), C-212-C-214, (1988).
- [17] Carter, R.E., “Mechanism of Solid-State Reaction Between Magnesium Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide”, *J. American Ceram. Soc.*, (44), 116-120, (1961).
- [18] Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., Monzo, M., Blasco, A. and Beltran, V., “Colorimetric Study of Black  $(Fe,Cr)_2O_3$  Pigment Synthesis Reaction: Relation Between Chromatic Coordinates and Synthesis Conditions”, *British Ceram. Transactions*, (102), 247-250, (2003).
- [19] Yang, G.Q., Han, B., Sun, Z.T., Yan, L.M. and Wang, X.Y., “Preparation and Characterization of Brown Nanometer Pigment with Spinel Structure”, *Dyes and Pigments*, (55), 9-16, (2002).
- [20] Cahn, R.W., Haasen, P. and Kramer, E.J., “Structure and properties of Ceramics”, *Materials Science and Technology*, (11), 295-329, (1994).
- [21] Bondioli, F., Leonelli, C., Manfredini, T., and Lacourse, W.C., “Study of the Reactivity of Zircon Pigments in Glass Matrix”, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, (21), 9-13, (2000).
- [22] Berto, A.M., “Ceramic tiles: above and beyond traditional applications”, *Journal of the European Ceramic Society* (27), 1607–1613, (2007).

- [23] Murakami, Y., Sawata, A., Tsuru, Y., “Crystallization Behavior of Amorphous Solid Solutions and Phase Separation in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  System”, *J. Materials Science*, (34), 951-955, (1999).
- [24] Buytoz, S., “Alüminyum Matrisli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Takviyeli Kompozit Malzemelerin Katı Hal Birleştirme Teknikleri İle Kaynak Edilebilirliğinin Araştırılması”, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 35-76s., (1999).
- [25] Yang, G.Q., Han, B., Sun, Z.T., Yan, L.M. and Wang, X.Y., “Preparation and Characterization of Brown Nanometer Pigment with Spinel Structure”, *Dyes and Pigments*, (55), 9-16, (2002).
- [26] Kurt, A., “Toz Metalden Üretilen Bronz Yatağın Düşük Karbonlu Çeliğe Difüzyon Kaynağı İle Birleştirilmesi”, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 47s., (1996).
- [27] James, F.S., “Introduction to materials science for engineering-Point defect and solid-state diffusion”, 4<sup>th</sup> ed., University of California, Macmillan Publishing Company, 112-124, (1985).
- [28] Escardino, A., Mestre, S., Barba, A., Beltran, V. and Blasco, A., “Synthesis Mechanism of an Iron-Chromium Ceramic Pigment”, *J. American Ceram. Soc.*, (83), 29-32, (2000).
- [29] Callistar, W. D., “Materials science and engineering an introduction-Diffusion Mechanism” , 5<sup>th</sup> ed., The University of Utah Johnwiley, 11-94, (2000).
- [30] Partridge, P.G., Shepherd, M. and Dunford, D. V., “Statistical analysis of particulate interface lengths in diffusion bonded joints in a metal matrix composite”, *Journal of Materials Science*, (26), 4953-4960, (1991).
- [31] Asthana, R., Kumar, A., Dahotre, N., “Materials Processing and Manufacturing Science”, 1st ed., 518-543, Butterworth-Heinemann, (2006).

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Murat GÜRBÜZ

**Doğum Tarihi:** 27/07/1981

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Malzeme Bilimi ve Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi - Eskişehir	1999–2004

### ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. E. Özel, A. Çelik, M. Gürbüz, S. Turan, “Optimisation of SiO<sub>2</sub> Coating On Hematite”, Türk Seramik Derneği - VI. Uluslar Arası Katılımlı Seramik Kongresi, 30 Ekim – 1 Kasım, Adapazarı, (2006).