

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPISAL Fe(III)'ÜN VE DEMİROKSİT
FAZLARININ SERAMİK MALZEMELERİN
RENKLENMESİ ÜZERİNE ETKİSİ

Murat Oral GÖKÇEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

T.C
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAPISAL Fe(III)'ÜN VE DEMİROKSİT
FAZLARININ SERAMİK MALZEMELERİN
RENKLENMESİ ÜZERİNE ETKİSİ

Murat Oral GÖKÇEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr.Ahmet ÇAPOĞLU

GEBZE
2004

ÖZET

Bu tez, seramik malzemede doğal olarak bulunan Fe^{+2} ve Fe^{+3} 'ün yapıda beraber bulunması kaynaklı renklenmenin giderilmesi üzerine hazırlanmıştır. İyi bilinir ki, Al_2O_3 ve ZnO gibi oxide seramik malzemelerin küçük konsantrasyonlarda geçiş metal iyonları (örneğin Cr^{+3} ve Fe^{+3} ki bu tezde seramik malzemede demir iyonları doğal olarak bulunduğundan demir kullanılmıştır) eklenmesi sonucunda mekanik, elektrik ve manyetik özelliklerinde değişiklikler meydana gelmektedir. Ayrıca bu iyonların kendi etraflarındaki yapı içinde duyarlı elektron paramanyetik rezonans sondaları olarak kullanılabilmesi de, iyonların bölgedeki dağılımının, spinel yapı içinde hangi şartlarda yer alıp almadıklarının, literatürde yer alan benzer makaleler ve kendi elde ettiğimiz deneysel sonuçlar ışığında incelenmesi de, tezin temelini oluşturmaktadır. Dolayısıyla yapısal ve bileşik halindeki demir iyonlarının , numunelerde spinel yapı içinde yer edinip edinmediği tartışılacaktır.

SUMMARY

This thesis has been studied to eliminate the dual-existence originated colouring effect of iron ions- Fe^{2+} and Fe^{3+} which are naturally resident in the structure of ceramic materials. As it is a well-known concept that, mechanical, electrical and magnetic properties of oxidized ceramic materials like Al_2O_3 and ZnO , may be changed by doping with small concentrations of transition metal ions (i.e. Cr^{3+} and Fe^{3+} which is the main interest of this thesis due to the natural existence of iron ions in ceramic materials). Besides, the idea that these ions may be used as sensitive electron paramagnetic resonance (EPR) probes to investigate their local distribution and conditions which determine whether they get in the structure of spinel or not constitutes the main frame of this study in the light of the similar articles studied before. Consequently, structural ions of iron and ones in compound will be discussed whether they get in the spinel structure or not.

TEŞEKKÜR

Fen ve Mühendislik Fakültesi Fizik Anabilim dalı bölüm başkanı Sayın Prof.Dr. Bekir Aktaş'a yüksek lisans eğitimim boyunca çalışmalarımıza verdiği destekten ötürü teşekkür ederim.

Çalışmam sırasında danışmanım olan, tecrübesini ve desteğini esirgemeyerek bana yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü öğretim üyesi Sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na teşekkür ederim.

Araştırmalarımın verdiği destekten ötürü İstanbul Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr.Fuat Kuru'ya teşekkür ederim.

İstanbul Üniversitesi kütüphanesinden faydalanmamı sağlayan, gerekli ekipmanları çalışmam için bana ayıran ve gerekli kolaylıkları gösteren İstanbul Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Makina Meslek Yüksek Okulu Öğretim Üyesi Sayın Doç.Dr. Ata Şenlikçi'ye teşekkür ederim.

Bana her türlü desteği sağlayan İstanbul Üniversitesi Makina Meslek Yüksek Okulu asistanları Ramazan ve Musa'ya ayrıca öğrencilerim olan Serkan, Özgür, Abdulkadir ve Ali'ye teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen eski Fatih İlçe Milli Eğitim Müdürü Sayın Attila YAYIM'a teşekkür ederim.

Ayrıca her konuda hep desteğim olan, yardım ve fedakarlıklarını hiç esirgemeyen aileme tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım....

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLOLAR DİZİNİ	XIII
GİRİŞ	1
1. LİTERATÜR TARAMASI	3
2. GENEL BİLGİLER	7
2.1. Esr Spektroskopisi	7
2.1.1 Temel Kavramlar	7
2.1.2 İnce Yapı Etkileşmesi	21
2.1.3 ESR Spektrometreleri	22
2.1.4 Analitik Uygulamalar	23
2.2. Spinel Yapı	26
2.3. Ferro Ferritler	32
2.4. Seramik Tozlarının Sinterlenmesi	34
2.4.1. Katı Hal Sinterleme	36
2.4.2. Sinterleme Sırasındaki Gözenek Yapıları	39
2.4.3. Çok Bileşenli Sistemlerde Sinterleme	41
3. MATERYAL VE METOD	45
3.1. Giriş	45
3.2. Kompozisyon Seçimi ve Hazırlanması	45
3.3. Karıştırma ve Öğütme İşlemleri	46
3.3.1 Pelet Numunelerin Hazırlanması	46
3.3.2 Sinterleme Çalışmaları	47
3.4. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu	47
3.4.1. Yoğunluk Kazanımı	48
3.4.2. Çekilme Miktarı	48

3.4.3. Mikro Yapıda Oluşan Kristal Fazların Tayini(X-Ray)	48
3.4.4. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi	50
3.4.4.1. Elektromıknatis Sistemi	52
3.4.4.2. Mikrodalga Kaynak Sistemi	52
3.4.4.3. Kavite Klavuz Sistemi	54
3.4.4.4. Rezonatör Sistemi	55
3.4.4.5. Modülasyon Algılama Sistemi	57
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
4.1. Yoğunluk Kazanımı ve Çekilme Miktarı Ölçümleri Sonuçları	59
4.2. X-Ray Spektroskopisi Sonuçları ve Spinel Üretimi	59
4.3. ESR- Spektroskopisi Sonuçları	64
KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat derece
%	Yüzde
Mpa	Mega Paskal
m	Metre
mm	Milimetre
nm	Nanometre(10^{-9} m)
dk	Dakika
gr	Gram
cm ³	Santimetreküp
μm	Mikron Metre
kg	Kilogram
max	Maximum
min	Minimum
ρ	Kütle Yoğunluk
°	Derece
ω	Larmor frekansı
μ	Manyetik Dipol
g	Lande Ayırma Faktörü
H ₀	Dış Manyetik Alan
β	Bohr Magnetonu
I	Spin Kuantum Sayısı
h	Plank Sabiti
T	Tesla
G	Gauss
T ₁	Spin-Örgü Relaksasyon Zamanı
T ₂	Spin-Spin Relaksasyon Zamanı
n	Eşdeğer Proton Sayısı
m _I	Enerji Seviyesi (Farklı I değerleri için)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Spini $1/2$ olan bir taneciğin manyetik momentumunun. manyetik alanda, elektro- manyetik ışıma ile (a) rezonansa girmeden önce ve (b) rezonansa girdikten sonra yaptığı periyodik Larmor dönme hareketi.	9
2.2.a	Spin olan iki eşdeğer protonlu sistemde elektron spin enerji düzeylerinin etkilenmesi	12
2.2.b	Spini olan (b) üç eşdeğer protonlu sistemde elektron spin enerji düzeylerinin etkilenmesi	13
2.3	CH_2OH radikalının asidik çözeltide elde edilen esr spektrumu	14
2.4	CH_3 nötral radikalının esr spektrumu	14
2.5	$(\text{OH})_2^-$ radikal anyonuna ait esr spektrumu	14
2.6	Dört eşdeğer protonlu p-benzosemikinon anyon radikalının esr spektrumu	15
2.7	HOCH-COOH radikalının esr sinyali	15
2.8	Metanol çözeltisinde CH_2OH radikalının esr spektrumu	16
2.9.a	Bifenilen molekülü	17
2.9.b	Bifenilen molekülü	17
2.10.a	Tek ^{14}N içeren nötral radikalın esr spektrumu	18
2.10.b	İki tane ^{14}N içeren nötral radikalın esr spektrumu	18
2.11	Pirazin anyon radikali	18
2.12	$\text{Mo}(\text{CN})_6^{3-}$ sulu çözeltisinden elde edilen esr sinyali	19
2.13	Mn^{+2} iyonunun sulu çözeltisinin esr sinyali	19
2.14	İki paralel spinli sistemde geçerli olan enerji düzeyleri	20
2.15	Paramanyetik bir merkezin manyetik momentinin şeklinin şematik gösterimi	22
2.16	Bir esr spektrometresinin şeması.	23
2.17	Fremy radikali	24
2.18	Spinel içindeki oktahedral ve tetrahedral yapıda bulunan katyonların gösterimi	29
2.19	İki çeşit sinterleme mekanizmasının (yüzey ve kütle) şematik	

	gösterimi	37
2.20	Katı hal sinterlemenin aşamaları (a) başlangıç aşaması, (b) ara aşama,(c) son aşama.	38
2.21	Sinterleme sırasında, gözenek yapısındaki değişiminin şematik gösterimi	40
2.22	Sinterlemenin son aşamasında gözenek-tane sınırı ayrılmasına ve gözenek küreselleşmesine kadar geçen olayların sırasıyla şematik olarak gösterimi	40
2.23	Sinterleme sırasında meydana gelebilecek iki mümkün gözenek-tane sınırı dizilimi.	41
2.24	Birbiri içerisinde bütünüyle çözünen A ve B elementlerinin, ortalama CB kompozisyonu verecek şekilde homojenleşmesi ve bu işleme karşılık gelen konsantrasyon profilinin şematik gösterimi	42
2.25	İki bileşime sahip bir sistemin sinterlenmesi (şematik).	43
3.1	Pelet şekilli numunelere ait sinterleme rejimi	47
3.2	(a)Bir sürekli dalga elektron paramanyetik rezonans spektrometresinin blok diyagramı (b) Bir optik spektrometrenin blok diyagramı.	51
3.3	Klistron	53
3.4	Dört kollu sirkülatör	55
3.5	TE102 modunda çalışan bir dikdörtgen kavite	56
4.1	1250°C’de sinterlenmiş katkısız numunenin X-ışını grafiği	59
4.2	1250°C’de sinterlenmiş Fe ₂ O ₃ katkılı numunenin X-ışını grafiği	60
4.3	1250°C’de sinterlenmiş Fe ₃ O ₄ katkılı numunenin X-ışını grafiği	61
4.4	1400°C’de sinterlenmiş Fe ₃ O ₄ katkılı numunenin X-ışını grafiği	62
4.5	1400°C’de sinterlenmiş Fe ₃ O ₄ katkılı numunenin X-ışını grafiği	63
4.6	Fe ⁺² ,nin ESR spektrumu ve tekabül eden g değeri	64
4.7	Fe ⁺³ ,nin ESR spektrumu ve tekabül eden g değeri	64
4.8	Fe ⁺³ ve Fe ⁺² ,nin spin durumları(low-spin seviyesi için)	65
4.9	İnce yapı etkileşimi yapmış olan Mn ⁺³ iyonundan elde edilen ESR spektrumu	65
4.10	K4(Fe ₂ O ₃) katkılı numunelerin farklı sıcaklıklarda ESR grafiği	68

4.11	K ₄ (Fe ₃ O ₄) katkılı numunelerin farklı sıcaklıklarda ESR grafiği	69
4.12	1400°C’de sinterlenmiş Fe ₂ O ₃ katkılı numunelerin ESR grafiği	70
4.13	1400°C’de sinterlenmiş Fe ₃ O ₄ katkılı numunelerin ESR grafiği	71

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1a Genelde Renk Gösteren Elementler(A Grubu)	26
2.1b Genelde Renk Gösteren Elementler(B Grubu)	26
2.2 Renklendirici Maddeler	27
2.3 Bazı Spineller	30
3.1 Fe_2O_3 katkılı numuneler	45
3.2 Fe_3O_4 katkılı numuneler	46
3.3 ZnAl_2O_4 karışımının (spinelinin) hazırlanması	46
3.4 EPR sistemi için tanımlı bandlar	50
4.1 Kompozisyondaki muhtemel iyonların yükleri ve iyonik yarıçapları	65

GİRİŞ

Seramik ürünlerin üretiminde, genellikle bünyelerinde yüksek oranda doğal hammaddeler kullanılır. Bu hammaddeler seramik ürünün pişirilmesinden sonra arzu edilmeyen renklenmesine neden olan bazı empürüteler (demir oksit, titanyum oksit v.b.) içerirler. Yüksek derecedeki beyazlığı ve yarı saydamlık derecesi ile seramik pazarında özel bir yeri olan kemik çini (Bone china) bünyesinde de doğal hammaddelerin yanında kemik külü de kullanılır ve bu kemik külünün bünyedeki oranı klasik olarak üretilen kemik çinilerde %50 düzeylerindedir. Kemik külü pahalı bir girdidir. Bu yüzden kemik çini üretiminde daha düşük oranlarda kemik külü kullanılarak kemik çini üretimi için özellikle 1900'lü yılların başlarında yoğun çalışmalar yapılmıştır. Ancak bünyedeki kemik külü oranı azaldıkça üretilen kemik çini ürünlerde hafif bir mavi-yeşil renklenme gözlemlenmiştir. Bu renklenmenin nedeni bilimsel olarak net bir şekilde açıklanamamıştır. Bu renklenmenin giderilmesi ve nedeninin açıklanması üzerine yakın geçmiş zamanda Çapoğlu tarafından bir çalışma gerçekleştirilmiş ve düşük oranda kemik külü içeren bünyeye %5 oranında ZnO ilavesi yapıldığında mavi-yeşil renklenmenin ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni araştırıldığında ZnO içeren numunelerin mikroyapısında Zn-spinel fazının geliştiği tespit edilmiş ve bu Zn-spinel kristallerinin hammaddeden dolayı bünyeye giren çok düşük miktarlardaki Fe iyonlarının spinel yapı içerisine dahil olarak bünyenin renklenmesine neden olabilecek renk merkezlerinin ortadan kaldırılmış olabileceği yönünde bir görüş ortaya konmuştur.

Bu çalışmanın amacı yukarıda ifade edilen görüşün doğru olup olmadığını göstermek üzere Fe-iyonlarının Zn-spinel yapı içerisine dahil edilip edilemeyeceğinin Elektron Spin Resonans (ESR) tekniği ile çalışılmasıdır. Bu doğrultuda Zn-spinel oluşumunu sağlamak üzere stokiyometrik oranlarda ZnO ve Al_2O_3 oksit tozları karıştırılarak ve %0-3 arasında değişen oranlarda ayrı ayrı Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oksit tozları ile katkılanmış bünyeler hazırlanmıştır. Bu bünyelerden üretilen numuneler 1250-1400°C sıcaklık aralığında sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numuneler ESR tekniği ile incelenmişlerdir.

Fe^{+2} ve Fe^{+3} gibi demir iyonlarının kendi etraflarındaki yapı içinde duyarlı elektron paramanyetik rezonans sondaları olarak kullanılabilmesi sayesinde, iyonların bölgedeki dağılımının, spinel yapı içinde hangi şartlarda yer alıp almadıklarının, literatürde yer alan benzer makaleler ve kendi elde ettiğimiz deneysel sonuçlar ışığında incelenmesi de, tezin temelini oluşturmaktadır. Dolayısıyla yapısal ve bileşik halindeki demir iyonlarının , numunelerde spinel yapı içinde yer edinip edinmediği tartışılacaktır.

1. LİTERATÜR TARAMASI

Anthony R. Moon ve Matthew R.Philips [1991], bu çalışma da %0,5 oranında demir içeren Al_2O_3 -(safir) kristallerine çökme fazları oluşturmak için 1500°C 'de düşük oksijen kısmi gaz basıncı uygulamışlardır. Doğadaki hali ağırlıkça %1 demir (Fe^{+3}) içeren bu kristaller oldukça saydamdır ve normalde çökme fazı göstermezler. Soğurma tekniğine dayalı spektroskopik çalışmalar gösterir ki; bu kristaller bütün demir iyonlarının bünyenin okside kısmında bulunması gibi yapının okside kısmında oluşmaktadır. Fe^{+3} iyonları, yüksek oksijen kısmi gaz basıncı altında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ içinde oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Bununla birlikte bu kısmi basınç düştükçe iyonlar daha az okside olmakta ve çözünürlükleri düşmektedir. Analitik TEM çalışmaları çökme fazlarının spinel ve demir olarak oluştuğunu göstermiştir. Gözlenen üç faz; $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$, spinel+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ve demir+ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz denge diyagramları ile uyumludur. Çökme kinetiğinde gösterir ki oksijen, kristalin indirgenmiş bölümünde mobil durumdadır. Bu çalışmadaki bir diğer vurgulanması gereken nokta ise, ihmal edilebilir miktarda da olsa FeAl_2O_4 spinelinin TEM uygulamalarıyla ispat edildiğidir.

Zheng Wen-Chen [1998] tarafından yapılan bu çalışmada, spin-orbit çiftleşmesi mekanizması ve süperpozisyon modeli ile, Al_2O_3 kristali içindeki Fe^{+3} iyonunun konumu EPR yoluyla belirlenmeye çalışıldı. Çalışmaların sonucunda, Fe^{+3} iyonunun, yerini aldığı Al^{+3} iyonunun boşluğunu tam kaplamadığı ve bu yüzden daha büyük olan üçlü oksijen iyon grubuna doğru hareket etmeye zorlandığı ortaya çıkmıştır. Empürütenin yükünün mü yoksa büyüklüğünün mü atomların yer değiştirmesinde daha önde geldiği ise Al_2O_3 kristalinin içinde Mn^{+2} iyonunun (empürütesinin) hareketinin incelenmesiyle açıklanabilir. Mn^{+2} empürütesinin iyon yarıçapının ($\approx 0.80\text{\AA}$) Al^{+3} 'ün iyon yarıçapından ($\approx 0.51\text{\AA}$) büyük olmasına rağmen Mn^{+2} iyonu kristal yapıdan uzaklaşmamış, oksijen oktahedralinin merkezine doğru harekete etmiştir. Fe^{+3} 'ün iyon yarıçapı da ($\approx 0.64\text{\AA}$) Al^{+3} 'ün yarıçapından büyüktür fakat Fe^{+3} merkezden uzaklaşıp üç oksijene doğru yaklaşmıştır. Bu da göstermektedir ki empürütenin yükü, spinel içindeki katyonun yerini almasında büyüklüğünden daha önde gelen bir faktördür. Aynı durum LiNbO_3 kristali içindeki Fe^{+3} ve Mn^{+2} iyonları içinde geçerlidir. Mn^{+2} 'nin yarıçapının Li^{+1} iyonunun yarıçapından ($\approx 0.68\text{\AA}$)

büyük, Fe^{+3} 'ün yarıçapının Li^{+1} iyonunun yarıçapından küçük olması bu iki katyonun oksijen oktahedralinin merkezinden uzaklaşmasına engel olamamış ve bu iki iyon , üçlü oksijen grubuna doğru hareket etmişlerdir. Sonuçta, korundum tipi yapıda bulunan empürüte için katyonun yerini alma, empürütenin önce yüküne sonra da büyüklüğüne bağlıdır.

İbrar Eyub ve arkadaşları [2001] tarafından yapılan bu çalışma da, hidro termal metodlarla hazırlanmış olan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristallerine Zn eklenmiştir. 300 ve 915K arası sıcaklıklarda elde edilen ^{57}Fe Mössbauer spektrumundan ZnFe_2O_4 spinelinin oluştuğu saptanmıştır. X ışını toz kırınımı metodu ile az bir miktar ZnFe_2O_4 spineli içeren fazla birlikte, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içeren faz belirlenmiştir. 296K'de kaydedilen ^{57}Fe Mössbauer spektrumunda ise $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içinde Zn'nin yer aldığı belirlenmiştir (Zn'nin yaklaşık 1/3'ü $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içinde, geri kalanı ise oktahedral ZnFe_2O_4 spineli içinde yer almıştır). Yapılan interatomik potansiyel hesaplar sonucunda da Zn^{+2} 'nin Fe^{+3} 'ün yerini alması intersidial (*oktahedraldeki aralık?*) konumu kaplamasından daha mümkün gözükmetedir. Sonuç olarak Zn^{+2} iyonu Fe^{+3} 'ün yerini almakta ve Zn^{+2} 'nin Fe^{+3} 'den daha küçük olmasından ortaya çıkan oksijen boşlukları da ona eşlik etmektedir. Sıcaklık arttıkça Zn eklenmiş $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kristalleri, ZnFe_2O_4 spineline dönüşmektedir.

J.Y. Buzare ve arkadaşları [2002], bu çalışmada farklı sıcaklık ve mekanik uygulamalardan geçirilmiş Fe^{+3} iyonlarının, farklı oranlarda $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ içine katkılандırıldıktan sonra çeşitli frekans bantlarında EPR ölçümlemlerini yapmışlardır. Farklı sıcaklık, farklı katkı oranları ve değişik granül büyüklükleri için elde ettikleri bant genişlikleri, değişik şekilli pikler, spin hamilton parametreleri ve bunların dağılımlarını kendi teorik simulasyonları ile karşılaştırmışlar ve bazı sonuçlara varmışlardır. Buna göre, bant genişliğindeki artış, konsantrasyon ile doğru orantılıdır fakat granül büyüklüğü ile olan orantısı ihmal edilecek kadar azdır. Fe^{+3} iyonlarının Al^{+3} iyonlarının yerini almasını sağlayan örgü deformasyonunun sebebi olarak da Fe^{+3} iyonlarının kendi lokal konumuna adapte olması veya üretilmiş korundum tozlarının yeterince uzun süre pişirilmeye maruz bırakılmaması ve karıştırma-öğütme işlemlerinin sonucu bölgesel gerginliklerin artması gösterilebilir.

S.P. Chaudhuri ve S.K.Patra'nın yaptığı bu çalışmada [2000] okside edilmiş ve edilmemiş mullitin özelliklerindeki değişiklikler ve eklenen dört geçiş elementinin(Mn, Fe, Cr ve Ti) yükseltgenme halleri ve mullit örgü yapısında bulundukları yer araştırılmıştır. Bunlardan sadece Fe^{+3} 'ün oktahedral yapı içinde yer aldığı belirlenmiştir. Fe eklenmiş mullit'de, $g_1=5.1$, $g_2=4.2$, $g_3=2.1$ olan üç spektrum gözlenmiştir. Fe eklenmiş tüm mullitlerde (%0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 oranlarında), $g_2=4.2$ 'lik spektrum gözlenmiştir. %1.5 ve %2.0 oranlarında Fe eklenmiş mullit'de $g_1=5.1$ 'lik spektrum, %2.0 oranında Fe eklenmiş mullit'de ise $g_3=2.1$ 'lik spektrum gözlenmemiştir. $g_1=5.1$ 'lik ve $g_2=4.2$ 'lik spektrumlar, Fe^{+3} 'ün mullit'in tetrahedral ve oktahedral örgü pozisyonlarında izole olmasına bağlanmıştır. $g_3=2.1$ 'lik spektrum ise Fe^{+3} 'ün mullit içinde parçacıklar halinde bulunduğunu gösterir. Fe^{+3} 'ün bu karakteristiklerine rağmen, Fe^{+3} 'ün sinterlenmiş mullit'in oktahedral bölgesine girişi fazlaca olasıdır fakat Fe^{+3} , eriyik haldeki mullit'in tetrahedral bölgesini kaplamayı tercih eder. Bundan dolayı mullit sinterlenmiştir ve Fe^{+3} esas olarak oktahedral pozisyonu kaplar. Yapılan çalışma da $g_1=2.1$ 'lik spektrumun Fe^{+3} konsantrasyonu arttıkça bant genişliği genişlemektedir. Bu da, Fe^{+3} 'ün mullitin bozunmuş ve deforme olmuş oktahedral yapısı içinde yer aldığını göstermektedir.

Amedee Djemai ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada [2001], ısıyla işlenmiş doğal kaolinitten elde edilen farklı oranlarda demir içeriğine sahip altı mullit numune incelenmiş ve sentetik tek fazlı mullite ile karşılaştırılmıştır. XRD,DRS ve EPR yollarıyla analiz edilmişler ve mullite'in renklenmesini ölçmek içinde CIE colorimetric system kullanılmıştır. Sentetik mullitin tersine numuneler yük transferine maruz kalmışlardır ki bir tanesi de O^{2-} ve Fe^{+3} arasındaki yük transferidir. Bu yük transferlerinin olması için Fe^{+3} iyonlarının(ve Ti^{+4}) mullite yapı içindeki octahedral Al^{+3} iyonunun yerini alması gerekir(aksi taktirde mullite içinde yük transferi olmaz.). Bütün numuneler yük transfer geçişlerini göstermişler,sadece %0,22 ve daha az demir içeren Kga-1 numunesi ile sentetik mono fazlı mullit ferrik kristal alan geçişlerini göstermemiştir. Bunun sebebi de ,tüm yapısal demirin miktarının az olmasından ötürü mullite'in Al^{+3} octahedral bölgesine girmiş olmasıdır. Mullit de ortaya çıkan sarılık ise($\lambda=575-576nm$), nano ölçülerdeki demiroksit parçacıklarının içindeki Fe^{+3} iyonlarının artışıyla ilişkilendirilmiştir.

Sonuç olarak numunelerin içerikteki demirin eksilmesiyle artan beyazlığı , demirin mullite yapı içerisinde yer almış olmasıyla açıklanabilir.

Çapoğlu tarafından yapılmış bu çalışmada [2004], Bone china içine ZnO katarak renklenmenin giderilmesi üzerinde durulmuştur. Bone china (içine kemik külü ve bilimum malzeme katılmış),gerek kendine özgü beyazlığından ve gerek yarı saydam olmasından ötürü dünyanın en pahalı masa üstü züccaciye malzemesidir. İçindeki etken ve pahalı malzeme olan Bone Ash miktarı düşürülerek, daha ekonomik bir üretim amaçlanmış, ancak bu seferde şu sıralar Fe^{+2} ve Fe^{+3} den kaynaklandığı öne sürülen renk merkezleri oluşmuştur. Bu renklenmeler 1900'lü yıllardan beri üretim parametreleri değiştirilerek elimine edilmeye çalışılmış, ancak sonuç elde edilememiştir. Ahmet bey ise, cam üzerine yapılan çalışmalarda numunelere ZnO katarak renklenmenin giderildiğini tespit etmiş ve aynı metodun Bone China içinde geçerli olup olamayacağını düşünmüştür. Bunun sonucunda bünyeye ZnO katılmasıyla,X ışını ve mikro yapı çalışmalarıyla maddede Gahnite yani Zn spinel kristallerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu renk etkisinin demirden kaynaklandığı diğer makalelerde de iddia edilmektedir. Weyl'e [8] göre iki demir iyonu (Fe^{+2} ve Fe^{+3}) aynı fazda bulunduğu zaman renk merkezleri gibi davranırlar. Bone Ash miktarı yüksekse , bu iyonlar $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ içinde yer alacak ,eğer Bone Ash miktarı düşürülürse $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ oranı da azalacağından , bu iyonların bir kısmı dışarı kusulacak ve amorph phase(camsı faz) içerisinde yer alacaklardır. Sonuçta, ZnO içeren Bone China numunelerinde oluşan Zn-spinel kristalleri,numunelerin artan beyazlığının sebebi olarak gösterilmektedir.Demir içeriğinin eksilmesi de demirin spinel yapı içinde yer almasıyla açıklanabilir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Esr Spektroskopisi

2.1.1. Temel Kavramlar

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Elektron Spin Rezonans olgusu (ESR) , yüklü bir parçacık olan elektronun kendi eksenini etrafında dönmesi ve bundan ötürüde küçük bir mıknatıs çubuk gibi davranması gerçeğine dayalıdır. Eğer bir sistem, dış bir manyetik alan olan B'ye maruz bırakılırsa,elektron kendini bu alan yönünde paralel yapacak ve bu ekseninde dönecektir .Elektronlar kendi eksenleri etrafında dönerler yani bir "spin" hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinin çoğu da spin hareketi yapar[9].

Elektronun ve en basit çekirdek yapıtaşları olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, I, veya spin değerleri 1/2 dir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur. Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin, ^2H , ^6Li ve ^{14}N gibi çekirdeklerin net spini 1'e, ^{10}B çekirdeğinin net spini 3'e eşittir. Atom çekirdeğinin proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılı ise, spini yarımlı değer alır. Buna örnek olarak, spini 1/2 olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe , spini 3/2 olan ^7Li , ^{11}B , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{23}Na , ^{53}Cr , ^{63}Cu , ^{61}Ni , spini 5/2 olan ^{55}Mn , ^{127}I ve spini 7/2 olan ^{59}Co çekirdekleri verilebilir. Kuantum mekaniğine göre spin hareketine giren yüklü bir taneciğin açısal momentu kuantalaşmış olup bu açısal momentumun belli bir eksen yönünde $(2I+1)$ bileşeni vardır. Bu bileşenler herhangi bir manyetik alanın yokluğunda eş enerjili olup, bunların sayısı tam sayılı I değerleri için,

$$I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I$$

ve yarımlı sayılı I değerleri için.

$$I, I-1, \dots, 1/2, -1/2, \dots, -(I-1/2), -I$$

kadardır. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık dairesel bir elektrik alanı oluşturacağından, bu akım bir manyetik alan yaratır. Bu ise, spin hareketi yapan

taneciğin küçük bir mıknatıs gibi davranacağı ve dolayısı ile dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkileneceği anlamına gelir. Spin hareketi yapan yüklü bir taneciğin elektron olması durumunda, oluşan manyetik dipolün değeri,

$$\mu = -g\beta I \quad \text{Joule/Tesla} \quad (2.1)$$

esitliği ile bulunur. Bu eşitlikte β , elektronun yükü ve kütlesini içeren ve *Bohr magnetonu* adı verilen evrensel bir sabit olup değeri 9.273×10^{-24} Joule/Tesla dır. Yukarıdaki eşitlikte g değeri ise, *Lande ayırma faktörü* adını alır. Serbest bir elektron için bu faktörün değeri, 2.003419 dur[10].

Elektronun $(2I+1)$ tane açısal momentum bileşenine karşı gelen eş enerjili enerji düzeyleri, dıştan uygulanan bir H_0 manyetik alanının etkisi ile $(2.1/2+1) = 2$ enerji düzeyine ayrılır ve bu enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı,

$$\begin{aligned} \Delta E &= \mu H_0 - (-\mu H_0) = 2\mu H_0 \\ \Delta E &= 2 g\beta I H_0 = g\beta H_0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

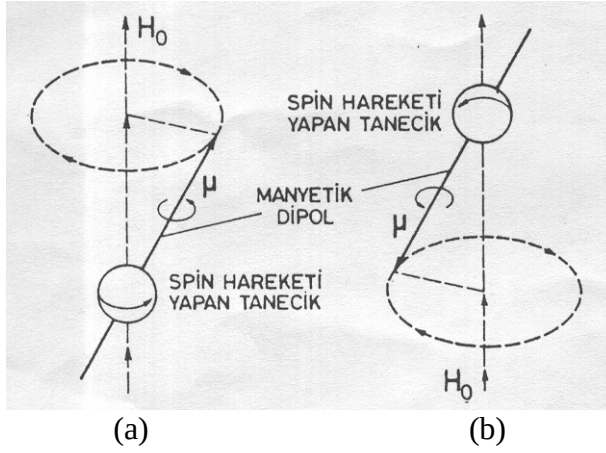
eşitliği ile belirlenir. Bu eşitliğin anlamı, iki spin enerji düzeyi arasındaki enerji farkı değerinin, dıştan uygulanan manyetik alan şiddeti değerine bağlı olarak değişmesidir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Şekil 2. 1(a) da görülen ve Larmor dönmesi adını alan hareketi yapar. Periyodik türden olan bu hareketin frekansı, ω ,

$$\omega = g\beta H_0 / \hbar \quad (2.3)$$

eşitliği ile verilir.[10]

Manyetik alan etkisinde olan ve spin hareketi yapan yüklü tanecik. $h\nu$ enerjisine sahip bir ışıma ile etkileşirse, bu ışımının frekansı, ν , Larmor hareketinin frekansına, ω , eşit olduğunda rezonans koşulu sağlanmış olur ve ışık absorplanır[10].

Işık absorpsiyonu, yani rezonans olayı sonucu manyetik dipolün yaptığı Larmor hareketi Şekil 2.1(b) deki gibi olur. Elektron spininin rezonansa gelmesi için hangi frekansta elektromanyetik ışımının gerektiği dıştan uygulanan manyetik



Şekil 2.1 Spini 1/2 olan bir taneciğin manyetik momentumunun. manyetik alanda, elektro- manyetik ışım ile (a) rezonansa girmeden önce ve (b) rezonansa girdikten sonra yaptığı periyodik Larmor dönme hareketi[10].

alanın değerine bağlıdır. Örneğin, dış manyetik alan değeri 0.33 T (1T = 10 000 G) olarak uygulandığında ve elektron için $g = 2$ değeri alındığında, rezonansın gerçekleşmesi için,

$$\Delta E/h = (2)(9.273 \times 10^{-24})(0.33)/6.63 \times 10^{-34} = 9.000 \times 10^6 \text{ Hz} = 9 \text{ GHz}. \quad (2.4)$$

frekanslı bir ışın gereklidir. Bu frekansa sahip ışınlar, elektromanyetik spektrumun mikrodalga bölgesindedir. Bu bölgeden seçilen fotonlarla ve dıştan uygulanan bir manyetik alanın varlığında elektronun spininin rezonansa getirilmesi ilkesine dayanan yönteme elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi adi verilir. Rezonans olayı, örneğe sabit frekansta bir ışım gönderip dıştan uygulanan manyetik alan şiddeti değerinin bir miktar değiştirilmesi ile gerçekleştirilir[10].

Tüm kuantalaşmış enerji düzeylerindeki dağılım, Boltzmann dağılım yasasına göre olduğundan ve 0.33 T değerindeki bir dış manyetik alan için serbest

elektronun spin enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı $AE = 6 \times 10^{-24}$ Joule olduğundan,

$$N_{üst}/N_{alt} = e^{-(AE/kT)} \quad (2.5)$$

olarak bilinen Boltzmann eşitliği, 27°C da, $1 - 1 \times 10^{-3} \cong 0.999$ değerini verir. Bu, serbest elektronun iki spin enerji düzeylerindeki dağılımının, mikrodalga fotonu ile olan etkileşmeden önce bile, hemen hemen birbirine eşit olduğunu gösterir[10].

Spin özelliğine sahip yüklü tanecik dış bir manyetik alan içinde tutularak uygun frekansta bir mikrodalga fotonu ile etkileştiğinde, rezonansa girdikten sonra absorpladığı enerjiden kurtulmak ister. Fazla enerjinin $1/e = 0.37$ kadar bir kesrinin çevreye veya başka çekirdeklere aktarılması için gereken zamana *durulma (relaksasyon) zamanı* (T) denir. Fazla enerjiden kurtulma iki yoldan gerçekleştirilir. Bu yollardan birisinde spin enerjisi, yüklü taneciğin bulunduğu çevreye veya örgüye aktarılır. Elektron spin rezonansı olayında spin-örgü *durulma zamanı* adı verilen bu süre T_1 ile gösterilir ve fazla spin enerjisinin bu yolla atılması oda sıcaklıklarında önemli bir olaydır ve sıvılar için T_1 oda sıcaklığında 10^{-6} s değerindedir. Fazla spin enerjisinden kurtulmanın ikinci yolu ise, spin-spin *durulması* olayı olarak bilinir ve bu olay sırasında fazla spin enerjisi başka çekirdeklere aktarılır. T_2 ile gösterilen bu durulma zamanı, sıvılar için daha kısa olup, 10^{-6} - 10^{-8} s değerini alır. Durulma zamanlarının bu kadar kısa olması, uyarılmış enerji düzeyinin enerji değerinin oldukça büyük bir belirsizlikle bilinmesi demektir. Heisenberg ilkesi olarak bilinen bu sonuca göre esr pikleri de oldukça geniştir (yaklaşık 1 MHz)[10].

Moleküllerin büyük bir çoğunluğunda, bağlanmaya katılan veya serbest elektronlar, orbitallerde çiftler halinde bulunduklarından ve her bir orbitalde bulunan bir elektronun spini öteki elektronun spinine göre ters yönlü olduğundan net bir spin söz konusu değildir. Elektron spin rezonans yöntemi ancak net elektron spini olan sistemlere uygulanabilir. Bu sistemler aşağıdaki türlerden oluşur:

(a) Orbitallerinde tek elektron içeren anorganik veya organik radikaller,

radikal katyon veya radikal anyonlar. Bu radikal veya radikal iyonlar nötral sistemlerden elektroliz, fotoliz, piroliz veya x-ışınları ve gamma ışınları ile ışınları ile ışınlama yöntemleri ile elde edilebilir.

(b) NO, NO₂ ve ClO₂ gibi orbitallerin birinde tek elektron içeren gaz molekülleri.

(c) O₂ ve S₂ gibi temel enerji düzeyinde eş enerjili karşı bağ moleküller orbitallerinde iki tane tek elektron içeren triplet moleküller.

(d) Fotonla uyarılma sonunda elde edilen ve kısa ömürlü olan uyarılmış triplet moleküller.

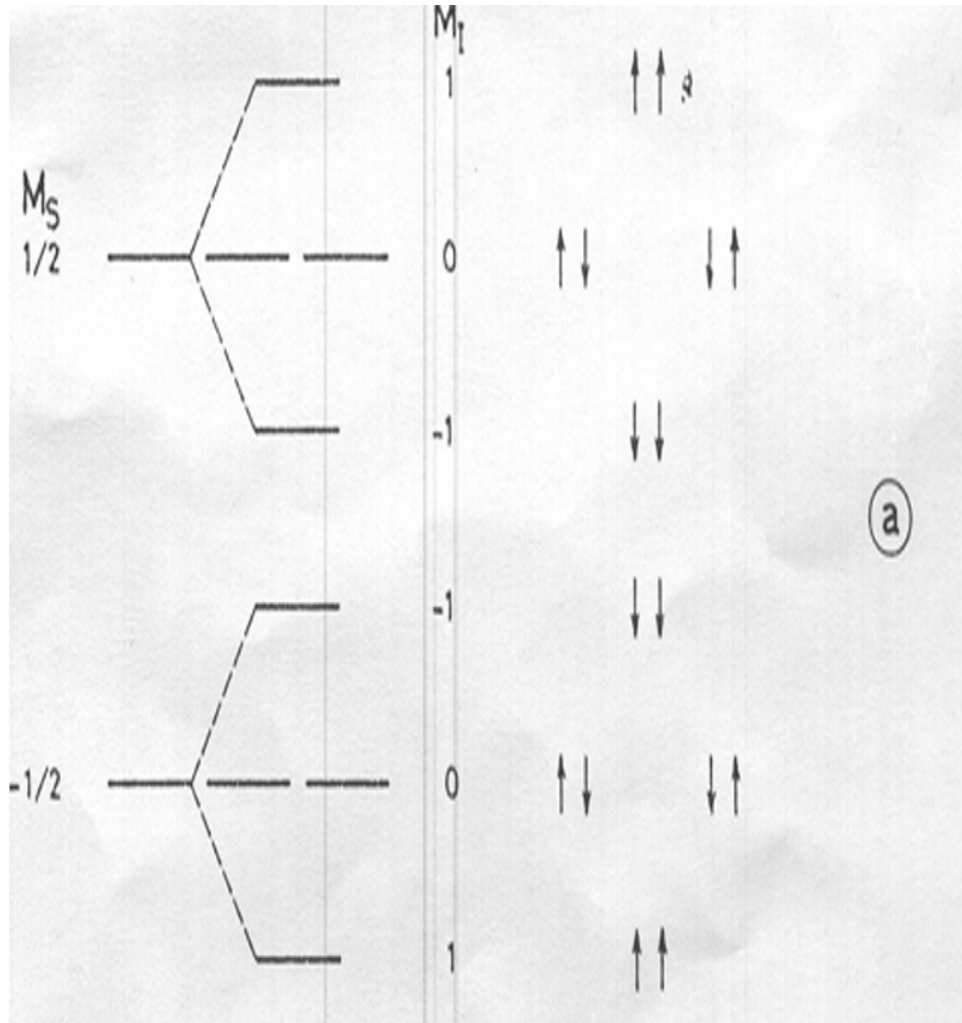
(e) 3d, 4d, 5d veya 4f, 6d, 5f orbitallerinde elektron eksikliği olan geçiş metali kompleksleri ve nadir toprak (lantanit) veya aktinit türü metal iyonu bileşikleri.

(f) Van iletkenlerdeki katkı maddeleri.

(g) Örgü hatası olan kristaller.

Çiftlenmemiş elektron veya elektronların bulunduğu sistemlerde gözlenen elektron spin rezonans sinyalini etkileyen önemli bir faktör, bu elektronun hissettiği dış manyetik alan değerini değiştiren ve bir mıknatıs gibi davranan çekirdeklerdir. İncelenen sistemde spini I olan bir çekirdekten eşdeğer anlamda n tane varsa, elektronun spin rezonans sinyali $(2nI + 1)$ bileşene ayrılır. Bu bileşenlerin birbirlerinden ayrılma miktarı 10^{-3} - 10^{-4} T kadardır. Spin enerji düzeylerindeki bu değişmeler, çekirdek spininin oluşturduğu manyetik dipolün yönünün, dış manyetik alan yönüne göre çeşitli biçimlerde yönlenmesi sonucu ortaya çıkar. Örneğin, iki eşdeğer protonun oluşturduğu manyetik dipollerin yönlerini, dış manyetik alanla karşılaştıralım. İki dipol $\uparrow\uparrow$ biçiminde yönlenmişse ve bu yönlenme dış manyetik alan yönüne paralel ise, elektronun hissettiği manyetik alan şiddeti

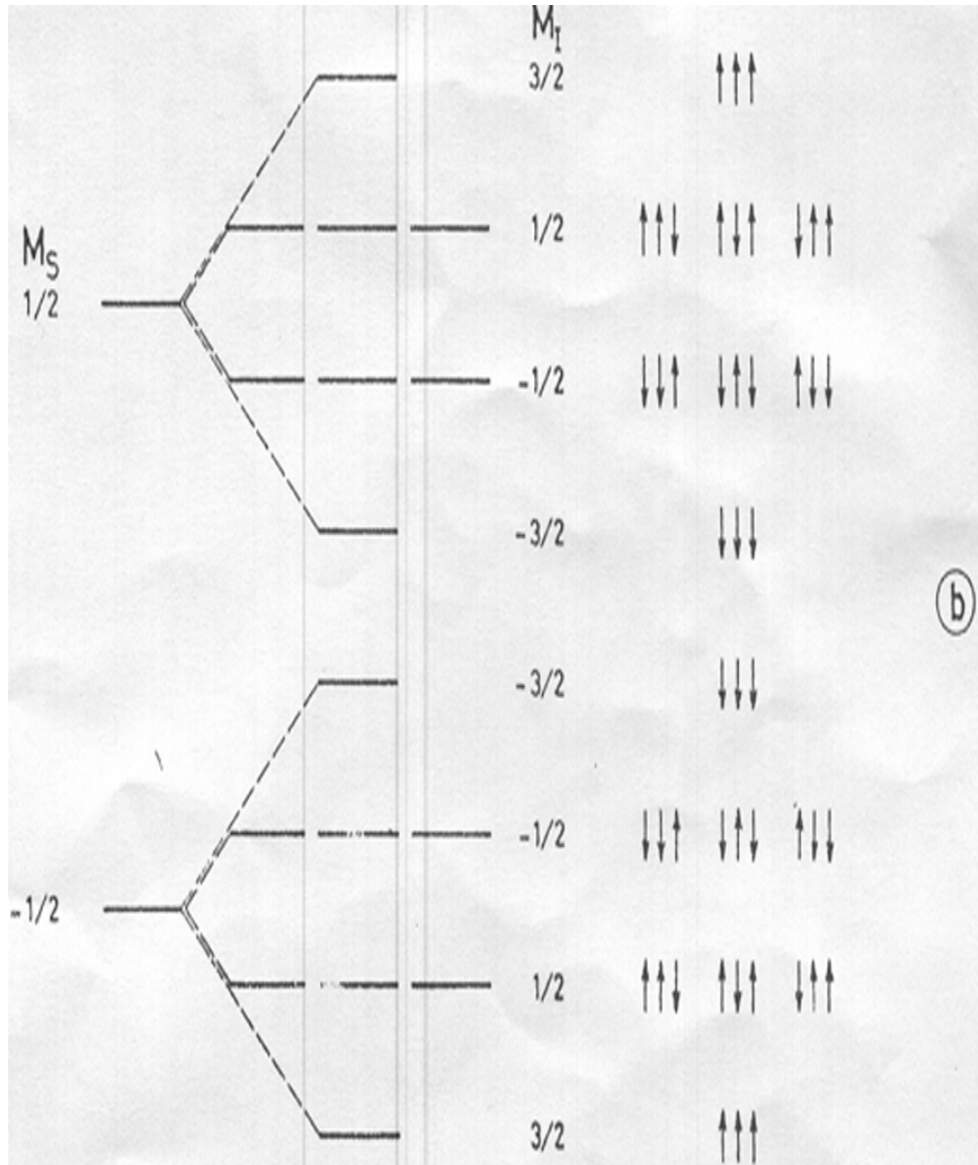
ve dolayısı ile enerji düzeyleri arasındaki fark artar. İki protonun manyetik dipolünün $\downarrow\downarrow$ biçiminde yönlenmesi ise, elektronun hissettiği dış manyetik alanın etkisini azaltır ve bu nedenle elektronun spin enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. İki proton, $\uparrow\downarrow$ veya $\downarrow\uparrow$ biçiminde yönlenmişse, bu dipollerden birinin etkisi diğerininkini giderir ve böylece elektronun hissettiği dış manyetik alan şiddeti değişmez[10].



Şekil 2.2.a Spini olan iki eşdeğer protonlu sistemde elektron spin enerji düzeylerinin etkilenmesi[10].

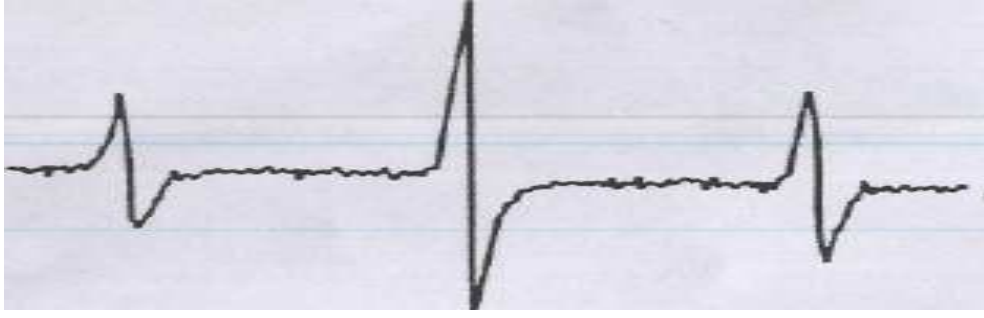
Ancak bu tür çekirdek yönlenmesi olasılığı, iki tane olduğu için, bu yönlenmelere karşılık iki eş enerjili enerji düzeyi olmalıdır. Üç eşdeğer protonu olan sistemde de bu üç protonun dış manyetik alana göre olabilecek çeşitli yönlenme biçimlerine göre, herbir elektron spin enerji düzeyi dörder tane olacak ve bunlardan

iki tanesi üçer eşdeğer enerji düzeyi olarak ortaya çıkacaktır[10].(Şekil 2.2.b).



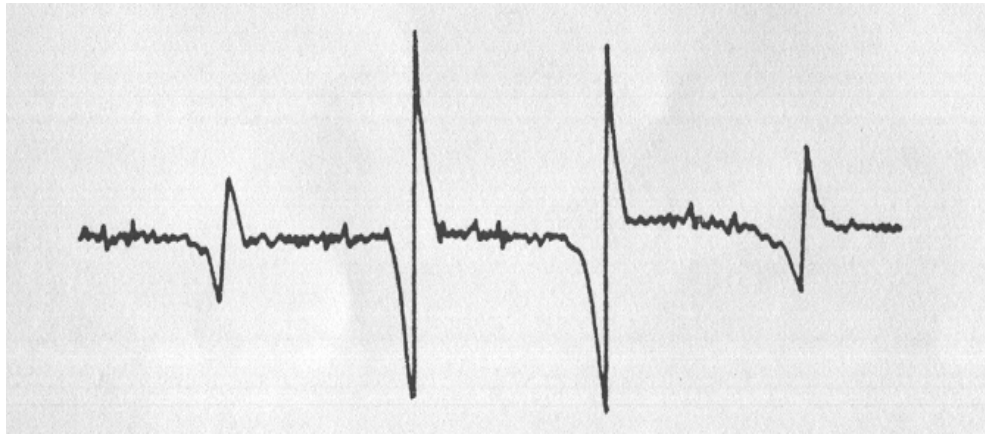
Şekil 2.2.b Spini olan (b) üç eşdeğer protonlu sistemde elektron spin enerji düzeylerinin etkilenmesi[10].

Enerji absorpsiyonu veya rezonans için, $\Delta m_s = \pm 1$ ve $\Delta m_I = 0$ koşullarına uyulması gereklidir. Buna göre, iki eş değer protonu olan CH_2OH radikalinin asidik bir çözeltideki esr spektrumu, Şekil 2.3'te görüldüğü gibi, üçe yarılmış olarak çıkar ve bu piklerin şiddet oranları 1:2:1 dir. Ortadaki pikin şiddetli olmasının nedeni, $m_I=0$ düzeyine karşı gelen eş enerjili iki düzeyin bulunmasıdır. Bu radikalde asidik koşullarda OH protonunun etkisi görülmemektedir. Şekilden görüldüğü gibi, esr spektroskopisinde absorpsiyon piklerinin türevleri elde edilerek spektrum çizilir[10].



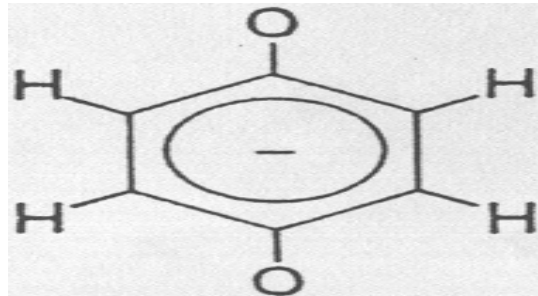
Şekil 2.3 CH_2OH radikalının asidik çözeltide elde edilen esr spektrumu[10].

Üç eşdeğer protonu olan serbest elektronlu bir sisteme örnek olarak CH_3 radikali verilebilir. Bu nötral radikalın esr spektrumu Şekil 2.4'te görülmektedir. Bu spektrumda elde edilen piklerin şiddetleri 1:3:3:1 oranındadır. Çünkü ortadaki iki rezonansın başladığı enerji düzeyleri eş enerjili olup üçer tanedir[10].



Şekil 2.4 CH_3 nötral radikalının esr spektrumu[10].

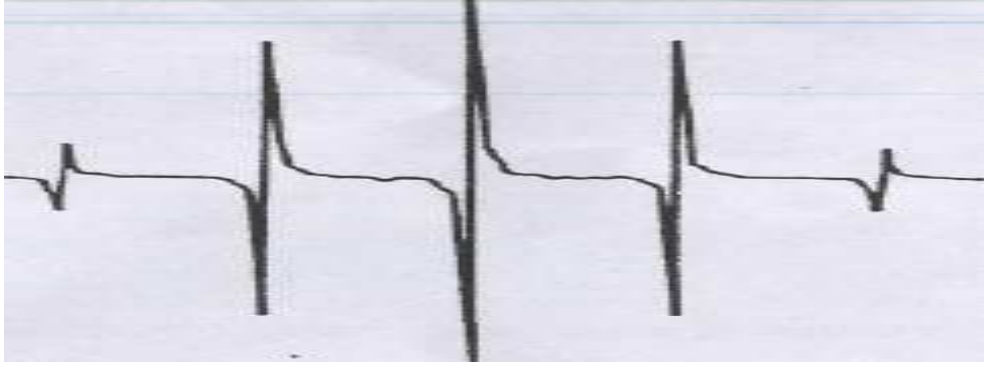
Dört eşdeğer protonu olan,



Şekil 2.5. $(\text{OH})_2$ radikal anyonuna ait esr spektrumu

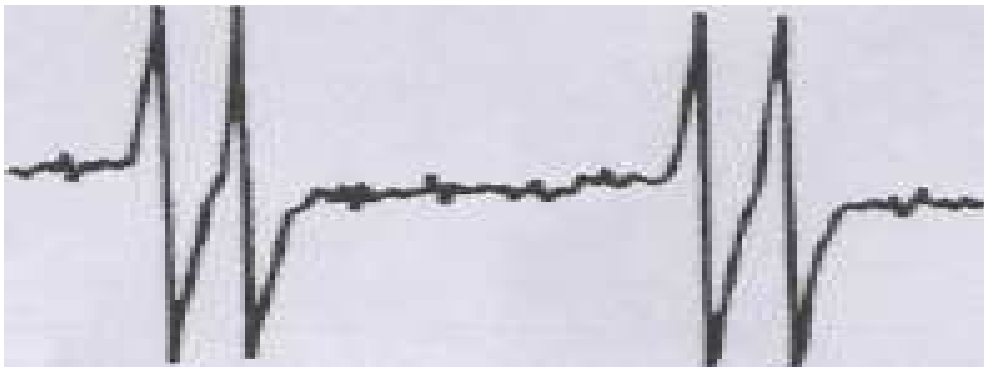
radikal anyonuna ait esr spektrumunda 1:4:6:4:1 şiddet oranlarında beş pik gözlenir [10].(Şekil 2.5).

Benzer şekilde, beş eşdeğer protonlu bir sistemde (siklopentadienil nötral radikali) 1:5:10:10:5:1 şiddet oranlarında 6'ya yarılmış bir sinyal, altı eşdeğer protonlu bir sistemde (benzen anyon radikali) ise, 1:6:15:20:15:6:1 şiddet oranlarında 7'ye yarılmış bir sinyal gözlenir.



Şekil 2.6 Dört eşdeğer protonlu p-benzosemikinon anyon radikalının esr spektrumu[10].

İki tane eşdeğer olmayan protonlu en basit sisteme örnek olarak, HOCH-COOH radikali verilebilir. Burada COOH protonuna ait yarıma gözlenmez ve esr sinyalini sadece OH ve CH protonları etkiler. CH protonu serbest elektronun sinyalini ikiye, OH protonu ise ayrıca ikiye bölmektedir. CH protonunun bölme etkisi, OH protonunkine göre daha fazladır. Herbir geçişin başladığı enerji düzeyi sayısı tektir ve dolayısıyla bu spektrumda elde edilen piklerin şiddetleri birbirine eşittir[10].(Şekil 2.7).



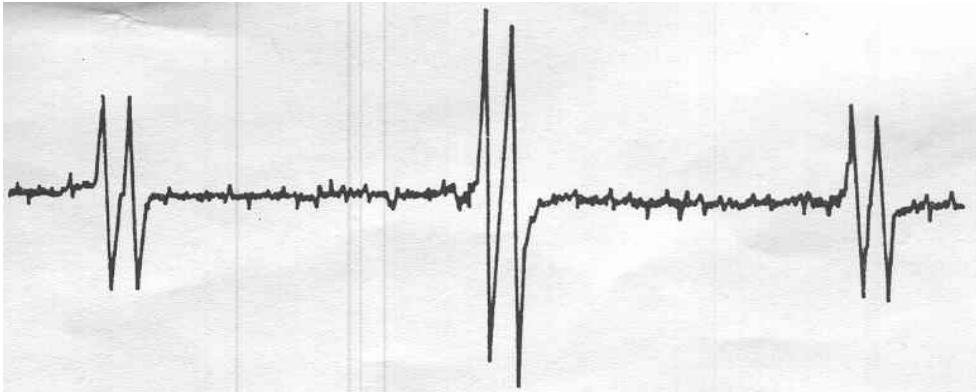
Şekil 2.7 HOCH-COOH radikalının esr sinyali[10].

Görüldüğü gibi, elde edilen esr piklerinin bağıl şiddetleri $(x+y)^n$ eşitliği açıldığında ortaya çıkan katsayılarla belirlenmektedir. Buradaki n değeri, elektron spinini etkileyen eşdeğer ve $I = 1/2$ spinine sahip çekirdeklerin sayısıdır. Buna

göre piklerin şiddet oranları aşağıda görülen Paskal üçgeninden bulunabilir :

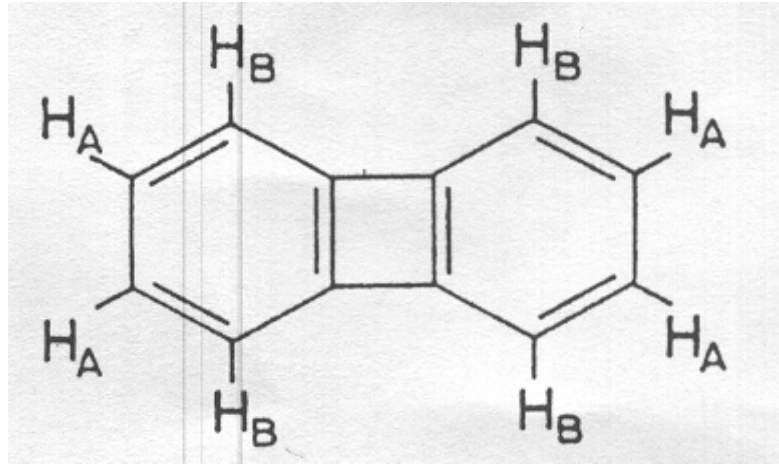
<u>n (I = 1/2)</u>	<u>Bağıl Pik şiddetleri</u>															
0					1											
1				1		1										
2				1		2		1								
3				1		3		3		1						
4				1		4		6		4		1				
5				1		5		10		10		5		1		
6				1		6		15		20		15		6		1

Bir molekülde iki ayrı tür proton bulunuyorsa ve bunların sayılan n_A ve n_B ise, o zaman bu tür radikallerden elde edilen elektron spin rezonans sinyalinin kaç kısma ayrılacağı $(2n_A I + 1)(2n_B I + 1)$ formülü ile bulunur. Örneğin, metanol çözeltisi içinde $^*CH_2OH$ radikalinin iki tane CH_2 protonu esr sinyalini $(2 \cdot 2 \cdot 1/2 + 1) = 3'e$, bir tane OH protonu ise $(2 \cdot 1 \cdot 1/2 + 1) = 2'ye$ yarar ve toplam $3 \times 2 = 6$ tane pik gözlenir [10].(Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Metanol çözeltisinde $^*CH_2OH$ radikalinin esr spektrumu[10]

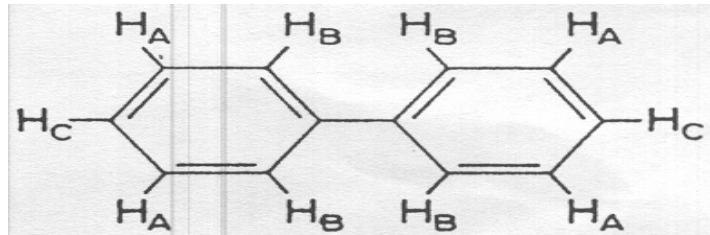
Şekil.2.9.a'da ki formül ile gösterilen bifenilen molekülünün anyon radikalinde dört tane eşdeğer A ve dört tane eşdeğer B türü proton olduğu



Şekil 2.9.a Bifenilen molekülü [10].

için elde edilecek esr sinyali $(2.4.1/2+1)(2.4.1/2+1) = 25$ hattan oluşur[10].

Dört tane eşdeğer A, dört tane eşdeğer B ve iki tane eşdeğer C protonu olan ve aşağıdaki formül ile verilen,

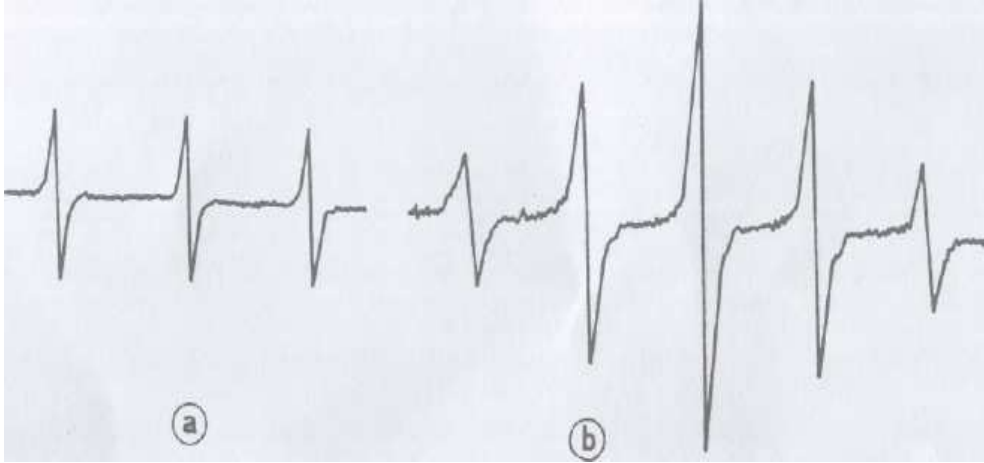


Şekil 2.9.b Bifenilen molekülü[10].

bifenil molekülünün anyon radikalinde ise. $(2.4.1/2+1).(2.4.1/2+1). (2.2.1/2+1) = 75$ hat gözlenir. Görüldüğü gibi esr spektrumları çoğu kez, fazla sayıda hat içerir. Esr piklerinin türev şekline çevrilerek kaydedilmesinin nedeni, piklerin birbirleri ile en az ölçüde çakışmasını sağlamaktır[10].

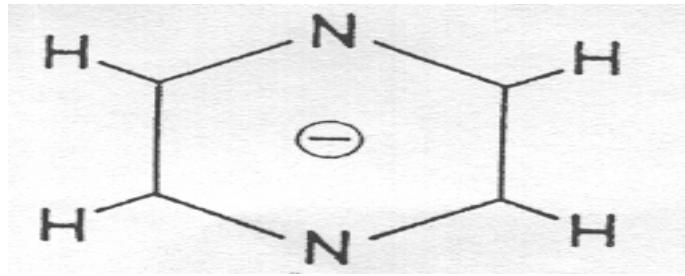
Elektron spini ile etkileşen çekirdekler $I = 1$ spin değerine de sahip olabilirler. Örneğin, t-butilnitroksit nötral radikalinde bir tane ^{14}N çekirdeği vardır ve bu nedenle bu radikalın esr spektrumunda üç tane eşit şiddette pik gözlenir (Şekil 2.10.a). Nitronilnitroksit adlı nötral radikalde ise iki tane eşdeğer ^{14}N çekirdeği vardır ve bu radikalın esr sinyali bu nedenle 1:2:3:2:1 şiddet oranlı

beş hattan oluşur [10].(Şekil 2.10.b).



Şekil 2.10 (a) tek ve (b) iki tane ^{14}N içeren nötral radikallerin esr spektrumları[10].

Yapısında dört eşdeğer proton ve iki eşdeğer azot bulunan,



Şekil 2.11 Pirazin anyon radikali [10]

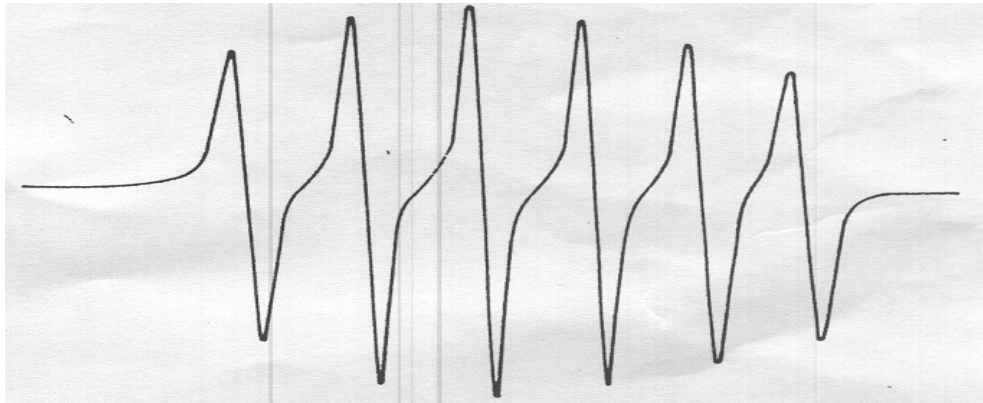
formüllü pirazin anyon radikalinin esr spektrumunda ise $(2.4. 1/2+1).(2. 2. 1 + 1) = 25$ hat gözlenir[10].

Yukarıda da değinildiği gibi, d orbitallerinde serbest elektronu olan geçiş metali iyonları da esr sinyali verirler. Şekil 2.12’de $\text{Mo}(\text{ECN})_8^{3-}$ iyonunun sulu çözeltide verdiği esr spektrumu görülmektedir. Mo izotoplarının %75’i, $I = 0$ değerine sahiptir yani bunların elektron spin enerji düzeylerine bir etkisi yoktur. 95 ve 97 kütle numaralı Mo izotopları ise doğal olarak %25 bollukta olup $I = 5/2$ değerine sahiptirler. Burada $4d^1$ elektron konfigürasyonuna sahip olan molibden iyonundan elde edilen esr sinyalinin %75 lik bir kısmı yarılmamış olarak gözlenirken, %25 lik kısmı, spin $5/2$ olan Mo çekirdekleri tarafından $(2.1.5/2 + 1) = 6$ ’ya yarılmış olarak çıkar[10].



Şekil 2.12 Mo(CN)_8^{3-} sulu çözeltisinden elde edilen esr sinyali [10]

Mn^{+2} iyonunun bulunduğu bir çözeltide elde edilen esr sinyali ise, birbirinden eşit aralıklarla ayrılmış altı eşit şiddetli pikten oluşmuştur. Doğadaki Mn izotoplarının büyük bir kısmı ^{55}Mn halindedir ve bu çekirdeğin I değeri $5/2$ 'dir. Bu nedenle $3d^5$ elektron konfigürasyonlu Mn^{+2} çözeltisinin esr sinyali $(2.1.5/2+1)=6$ eşit kısma ayrılır [10]. (Şekil 2.13)



Şekil 2.13 Mn^{+2} iyonunun sulu çözeltisinden elde edilen esr sinyali [10]

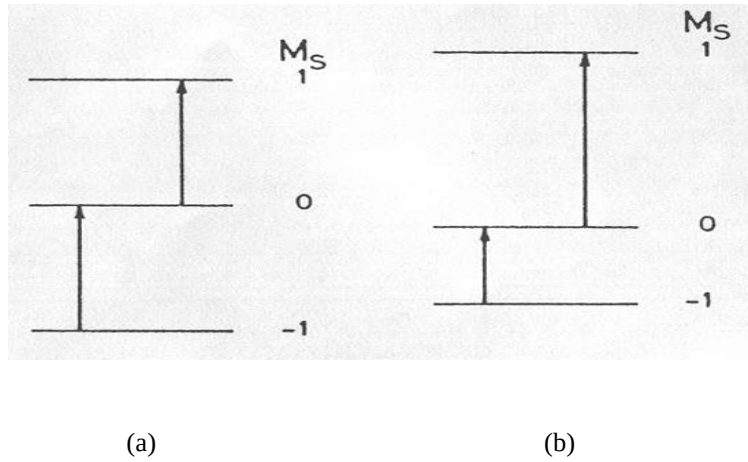
Serbest π elektronlu bir hidrokarbon radikalinde gözlenen yarıлма sabiti, a 'nın değeri serbest π elektronunun, etkileşen çekirdek civarındaki yoğunluğuna, ρ , bağlıdır. Bu durum, *McConnell* eşitliği olarak bilinen,

$$a = \rho Q$$

$$(2.6)$$

eşitliği ile belirlenir. Burada Q değeri 22.4 G olan bir sabittir. Örneğin, yukarıda tartışılan bifenil anyon radikalinin esr spektrumundan A türü protonlar için 0.39 G, B türü protonlar için 2.70 G ve C türü protonlar için 5.40 G olarak ölçülen yarıılma sabitleri, bu anyon radikalinde serbest π elektronunun yoğunluğunun en çok C ve en az A türü protonlar üzerinde olduğunu göstermektedir[10].

İncelenen sistemde tek elektron yerine, spinleri birbirine paralel ve iki ayrı orbitalde iki elektron bulunduğunda, toplam spin değeri $1/2 + 1/2 = 1$ olur. Bu durumda sistemin -1 , 0 , $+1$ toplam spinine karşılık üç enerji düzeyi vardır. Bu üç enerji düzeyli sistemdeki $\Delta m_s = \pm 1$ kuralına göre oluşacak geçişler için eşit frekanslı mikro-dalga fotonu gerektiğinden sistemin esr sinyali tek bir hattan oluşmalıdır[10]. (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 İki paralel spinli sistemde geçerli olan enerji düzeyleri[10].

Ancak iki elektronun spinlerinin birbirlerine göre olan yönlenmeleri, bunların hissedeceği dış manyetik alan değerini bir miktar değiştirir ve Şekil 2.1.13(b) de görülen enerji düzeyi konumları geçerli olur. Bu nedenle triplet moleküllerin esr spektrumları (çekirdek etkileşmesinin olmadığı durumlarda) iki eşit şiddetli hattan oluşur[10].

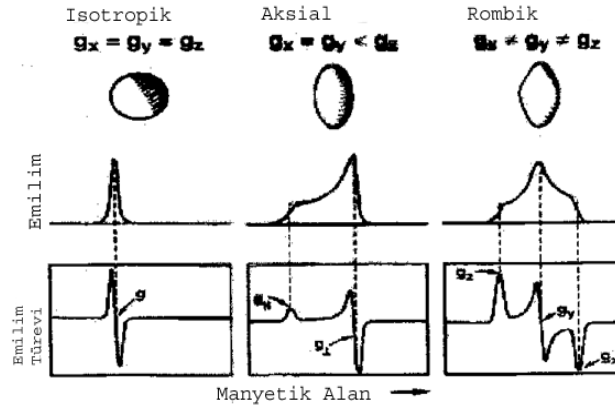
2.1.2. İnce Yapı Etkileşmesi (Hyperfine Interaction)

EPR spektroskopisinde, uygulanan sabit manyetik alanla etkileşime giren manyetik momentin enerji seviyeleri belirlenir. Eğer sadece dış manyetik alan kaynaklı bir etkileşim söz konusu ise, EPR spektrumu sadece bir elementin verdiği spektrumdan ibarettir. Bir manyetik momentin oluşturduğu spektrum, yakınlardaki diğer manyetik momentlerin yönelimlerine karşı oldukça duyarlıdır. Bu momentler elektronik ya da nükleer momentler olabilir. Bu durumda dış manyetik alan olan H_{ext} , yapı içi kaynaklı(bölgesel) alanlara eklenmelidir. Bu durumda toplam etkin alan dış manyetik alan ile bölgesel alanın toplamı olacaktır. Yakın manyetik momentlerin oluşturacağı bölgesel manyetik alan, rezonans şartı için de hesaba katılırsa

$$h\nu = g\beta H_{eff} = g\beta(H_{ext} + H_{local})$$

eşitliği elde edilir. H_{local} , üzerinde çalışılan manyetik moment kaynaklı olarak farklı değerler alabileceğinden, EPR çizgilerinde(ya da EPR spektrumlarının yapısında) yarılmalar ortaya çıkar. Bu etkileşime İnce Yapı Etkileşmesi(Hyperfine Interaction) adı verilir. Çiftlenmemiş elektronların komşu manyetik momentlerle etkileşmesi, H_{local} 'in ve EPR spektrumundaki yarılmaların en önemli sebeplerinden biridir.

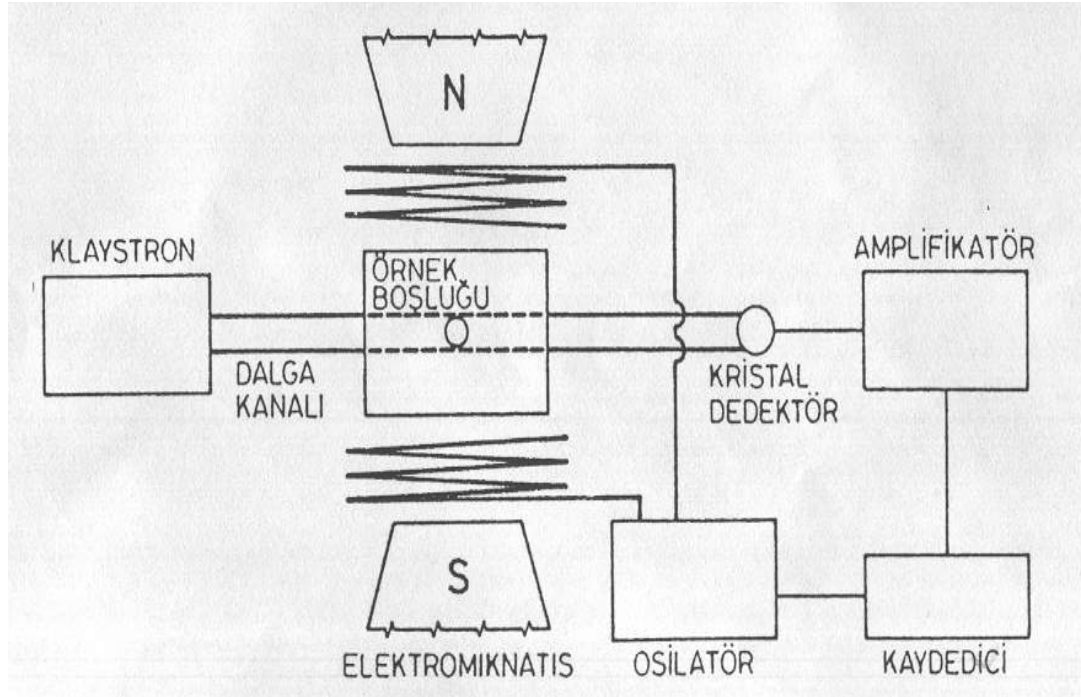
Elektronik ve nükleer momentlerin etkileşimi klasik olarak yorumlanırsa, bir dipol-dipol etkileşimi söz konusu olur ve bu etkileşimin enerjisi **Udipolar** diye gösterilir. Bu enerjinin elektronun dalga fonksiyonuna göre ortalaması alınır(s-orbitalindeki elektron için), Udipolar sıfır olarak hesaplanır. Bu yüzden, sadece s-elektronunun bulunduğu H atomundaki ince yapı yarılmasının sebebi, klasik yaklaşımlı dipol-dipol etkileşimi olamaz. Fakat, farklı çekirdekler için ince yapı etkileşimi deneylerinin sonucunda, bazı atomların valens-s orbitalleri için yarılmaların oluştuğu saptanmıştır. Bu da, s-orbitalindeki elektronun çekirdekle etkileşmesi, s-orbitalinin küresel simetrisinden ötürü radyal yapısının isotropik olmasından kaynaklanır.



Şekil 2.15 Bir paramanyetik merkezi manyetik momentinin şeklinin şematik gösterimi[17]

2.1.3. ESR Spektrometreleri

Şekil 2.16'da bir ESR spektrometresinin şeması görülmektedir. Elektron spin rezonans spektrometrelerinde çoğunlukla sabit bir frekansta mikrodalga fotonu yayan ve adı *klaystron* olan ışık kaynağı kullanılır. En çok kullanılan sabit frekans değerleri 9.5 GHz (X-bandı), 23 GHz (K-bandı) ve 35 GHz (Q-bandı) dir. Klaystron ışık kaynağında bir katottan yayılan elektronlar aralarına alternatif bir gerilim uygulanan iki metal kafes arasında hızlandırılıp yavaşlatılırlar. Burada uygulanan alternatif gerilimin frekansı, klaystrondan elde edilecek mikrodalga frekansı ile ilişkilidir. Bu alternatif frekanslı elektrik alanından çıkan elektronlar, negatif bir gerilimde tutulan bir levhanın yakınlarından geriye doğru yansıtılarak tekrar kafeslerin arasına gönderilirler. Böyle bir düzenek içinde alternatif bir manyetik alan oluşur ve bu manyetik alan dalga kanalı adı verilen, içi gümüş veya altın kaplı, dikdörtgen prizması şeklindeki bakır bir tüp içinde etkili olur. 9.5 GHz lik klaystronlu bir spektrometrede kullanılan mıknatısın manyetik alan değeri 50 ile 5500 Gauss arasında değiştirilebilir olmalıdır. Böylece çeşitli g değerlerine sahip olan serbest spinli sistemlerin rezonansa gelmesi sağlanır. Bu tür bir alette, serbest radikallerdeki elektronları ($g = 2.0023$) rezonansa getirecek manyetik alan değeri 3390 G tur. Bu değer K bantlı aletlerde 8207 G, Q bantlı aletlerde 12489 G' tur. Örnek, dalga kanalının içinde ve mıknatısın kutupları arasında tutulur[10].



Şekil 2.16 ESR spektrometresinin şeması[10].

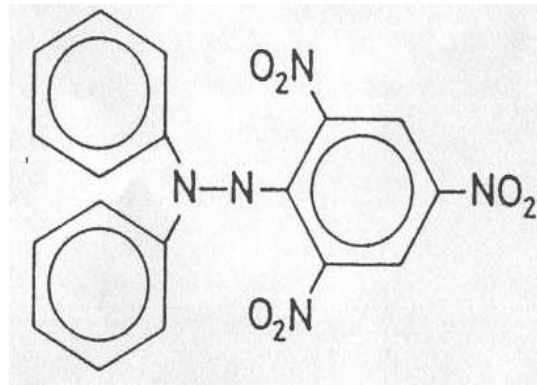
Esr spektrometrelerinde kullanılan dedektör, GHz frekanslı ışınlara duyarlı olan silisyum-tungsten yarı iletkeninden yapılmıştır. Bu kristal üzerine düşen mikrodalga ışınlarını doğru akıma çeviren bir işlev görür. Esr spektrometrelerinde ayrıca, mikrodalga ışınının frekansını kalibre edecek bir frekansölçer bulunur[10].

2.1.4. Analitik Uygulamalar

Örnek, spektrometrede 3 mm çaplı kuartz tüpte tutulur. İçinde değişik elektrolit bulunan sıvılar ya kapiler bir tüpte ya da yassı ince tabaka tüplerinde incelenir. Düşük sıcaklıklarda birçok serbest radikal veya iyon radikalının kararlılığı arttırılabildiğinden, örneğin soğutulabilmesi için gerekli deney koşulları da sağlanmalıdır. Bunun için örnek, küçük Dewar kaplarında tutulur. Birçok radikal veya radikal iyonu fotoliz, gamma ışını radyolizi veya elektroliz ile spektrumun çekildiği sırada oluşturulur. Spektrum alınırken esr örnek tüpünün döndürülmesi gerekmez. Spektrum, absorpsiyon bandının birinci türevi şeklinde kaydedilir. Esr ölçümü ile, 10^{11} tane serbest spini algılayabilmek mümkündür. X-bantlı aletlerde nicel analiz. 10^{-6} - 10^{-7} M derişimindeki örneklerle bile rahatça

gerçekleştirilir. Q-bantlı aletlerde duyarlılık, X-bantlı aletlere göre 20 kat artırılabilir. Birçok uygulamada çözelti içinde çözünmüş oksijenin ortamdaki uzaklaştırılması gerekir, çünkü paramanyetik olan oksijen molekülleri örnekten elde edilen esr hatlarını genişletir.

Manyetik alan kalibrasyonu alette bulunan bir gaussmetre ile veya g değeri çok iyi bilinen *Fremy* radikali, veya formülü $\text{ON}(\text{SO}_3)_2$ olan 1,1 difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) serbest radikali ile spektrum çekilerek yapılır[10].



Şekil 2.17. Fremy radikali

Heisenberg belirsizlik ilkesinin,

$$\Delta E \cdot \Delta t > \hbar/2 \quad (2.7)$$

eşitliğine göre, durulma zamanının kısalması ile esr hatları genişler. Bu durumlarda, sıcaklığın düşürülmesi ile hatlar keskinleştirilebilir. Bu önleme daha çok spin-örgü durulma zamanları değerlerinin azaldığı durumlarda başvurulur. Spin-spin durulma zamanının küçük olduğu durumlarda karşılaşılan hat genişlemesini ortadan kaldırmak için ise çözeltinin seyreltilmesi yeterli olur. 10^{-4} M dan daha düşük radikal derişimlerinde esr hatları genişlediğinden, bu yöntemde düşük çözeltilerin kullanılması tavsiye edilmez[10].

Esr spektrometrisi yöntemi ile paramanyetik sistemlerin nicel analizi yapılabilir. Yöntem oldukça duyarlı olduğundan, özellikle eser miktarlardaki Fe(III), Cr(III), Mn(II), Ti(III), Cu(II) gibi inorganik ve bir çok organik maddelerin analizleri gerçekleştirilebilir. Ancak, bu spektrometrik yöntem daha çok nitel amaçla

kullanılır. Çoğu kez karmaşık olan esr spektrumlarının şeklinden, radikal veya radikal iyonunun ne olduğu ve serbest elektronun tüm sistem içinde hangi atomlar üzerinde ne ölçüde yoğunlaştığı anlaşılabilir. Birçok çalışma da, radikal veya radikal iyonunun çeşitli atomlarına keyfi elektron yoğunluğu değerleri verilerek bilgisayar yardımı ile hayali esr spektrumlarının şekli ortaya çıkarılır ve bunlar deneysel spektrumlarla karşılaştırılır. Hesaplanan ve ölçülen spektrumların uyuşması halinde, o hesapta kullanılan elektron yoğunluğu değerleri, gerçek sistem de var olan elektron yoğunlukları olarak yorumlanır[10].

Serbest elektron içermediği için esr spektrometrisi yöntemi ile incelenemeyen sistemlere, *spin etiketi* adi verilen kararlı paramanyetik moleküller bağlanarak spektrum çekilir. Bu yolla birçok biyolojik ve polimer sistemlerinin esr spektrumları elde edilmiştir. Bazı spin etiketleri biyolojik örneklerde bulunan belli atom gruplarına bağlanma özelliğine sahiptir. Örneğin, N-etilmaleimidin nitroksit türevi, biyolojik sistemlerdeki SH gruplarına bağlanabilir. Spin etiketlerinin kullanılması ile birçok makro molekülde yapı ve polarite çalışmaları yapılabilmüş, sistemdeki bazı yapı ve faz değişimleri ile kimyasal tepkimelerin varlığı ortaya çıkarılmıştır[10].

Esr spektroskopisinin bir başka uygulama alanı ise metal kompleksleridir. Paramanyetik merkez atomu olan bu komplekslerdeki merkez atomunu saran ligandlar, atom etrafında bir elektrik veya ligand alanı oluşturur. Eğer bu elektrik alanı atom etrafında simetrik olmayan bir biçimde oluşmuşsa, merkez atomuna ait esr sinyalinde yarılmalar gözlenir. Bu yarılmalar yukarıda ayrıntısı açıklanan öteki yarılmalar ile birlikte ortaya çıktığında, spektrumlar daha da karmaşık bir biçim alır[10].

Esr spektroskopisi, birçok kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal tepkime sırasında paramanyetik özelliğe sahip ürün veya ara ürünün varlığını kesin olarak ortaya çıkaran bir yöntemdir. Bu yöntemle, bazı yüzeylerin alanı da ölçülebilir. Bunun için yüzeye O₂ gibi paramanyetik, yani esr sinyali veren bir madde absorbe ettirilir ve ölçülen sinyalin altındaki alan yüzeyin büyüklüğü ile orantılı olarak artar. MnO₂ gibi kendisi paramanyetik olan bir maddenin yüzeyinden de doğrudan esr sinyali elde edilebilir. Bu tür yüzey çalışmaları,

genellikle katalizörlerin incelenmesi amacıyla yapılır[10].

2.2. Spinel Yapı

Seramiklerde rengin ana kaynakları inorganik bileşiklerdir. Bileşikleri renkli olan elementler,Tablo 2.1-a ve b’de gösterilmiştir. Tablo 56’da ise renklendirici maddeler gösterilmektedir[12].

Tablo 2.1a:Genelde Renk Gösteren Elementler(A Grubu)

Grup I.A:	-
GrupII.A:	-
Grup III.A	Bazı Toprak Alkaliler:Seryum
Grup IV.A	Titanyum
Grup V.A	Vanadyum,Niobium,Tantalum
Grup VI.A	Krom,Molibden,Tungsten,Uranyum
Grup VII.A:	Manganez,Renyum
GrupVIII.A	Demir,Kobalt,Nikel,Ruthenyum,Rodyum,Paladyum,Ozmium, İridyum,Platin

Tablo 2.1b:Genelde Renk Gösteren Elementler(B Grubu)

Grup I.B:	Bakır,gümüş,altın
GrupII.B:	Kadmiyum,Civa
Grup III.B	İndium,Thallium
Grup IV.B	Kurşun
Grup V.B	Arsenik,Antimuan,Bizmut
Grup VI.B	Sülfür,Selenyum,Tellerium
Grup VII.B:	Bromin,İodin

Tablo 2.2:Renklendirici Maddeler

Renk	Oksidatif Koşullar	Redüktif Koşullar
Beyaz	Magnezit, magnezya, alümina, kalsiyum borat,titan,çinko oksit, arsenik, zirkonya, kalay oksit, antimuan oksit,seryum bileşikleri ve metalik gümüş	-
Gri	Platin, iridyum, rodyum, paladium, rathenyum, osmiyum, iridyum seskioksit, antimuan gri çözünen tuzları.	Karbon ve organik bileşikler, nikel bileşikler, kalay oksit, vanadyum tuzları, molibden bileşikleri, antimuan oksitli metalik antimuan, demir oksit, krom, kobalt, nikel, uranyum, manganez ve bakır karışımları.
Siyah	Pyrolusit, iridyum, sekioksit, demir oksit, krom kobalt, manganez, nikel, uranyum ve bakır bileşikleri, krom demir cevheri, pyrolusit ve kobalı oksit karışımları.	Uranyum oksit, iridyum seski oksit, molibden bileşikleri, bizmut tuzları, kurşun tuzları, karbon, karbülür, süllitler.
Sarı	Titan, rutil manganez oksit, pyrolüsit, srik oksit,vanadyum, stannat kromatlar, kurşu, kromat, baryum kromat, çinko kromat, baryum kromat, çinko kromat, baryum kromat, çinko kromat, demir oksit, nikel oksit, molibdenum tuzları, gümüş tuzları gümüş tuzları, Napoli Sarısı (Kurşun – antiuman oksitleri), kurşun oksit, prescodyum tuzları, uranyum tuzları, uranyum sarısı, kadmiyum sülfid, altın sülfidi, bizmut tuzları, metal altını.	Vanadyum stannat, praesodyum bileşikleri.

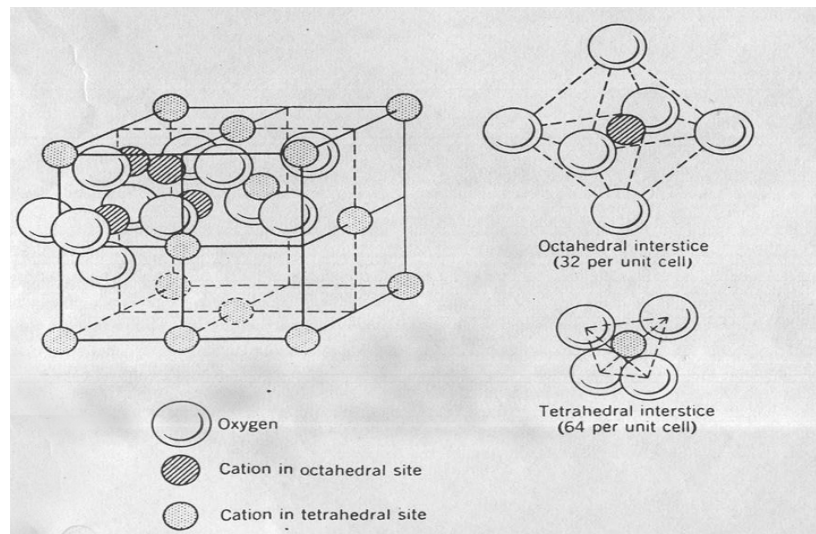
Portakal Sarısı	Rutil, demir titanat, kurşun kromat, manganez oksitleri ve titanatları, demir oksit ve kromatı, krom demir cevheri, manganez tungsten, uranyum sarısı, kurşun uranat, bizmut uranat, bizmet uranat, uranyum titanat,	-
Kırmızı	Kurşun kromat, uranyum sarısı ve kurşunlu sırda uranyum protoksit, kurşun uranat, bizmut uranat, manganez oksit, manganez pembesi, demir oksit ve tuzları, kadmiyum-selenyum kırmızısı, Cassius mercanı, neodmium tuzları	Bakır kırmızısı(Kolloid bakırı)
Pembe	Krom-kalay bileşikleri	-
Mor	Pyroluist, Cassius mercanı, nikel oksit	Rutil, metalik kolloid bakır
Koyu Mavi	Kobalt ve neodmium bileşikleri	Rutil, Vanad bileşikleri
Buz Mavisi	Nikel-çinko oksitleri, bakır oksit ve bileşenleri	Rutil
Deniz Yeşili	Nikel-çinko oksitleri, bakır oksit ve bileşenleri, kobalt antimonat	Kobalt titanat, Krom oksit
Yaprak Yeşili	Krom oksit, kobalt titanat, nikel-çinko oksitleri, bakır antimonat ve diğer bileşikler, praesedyum tuzları, bakır-vanadyum bileşikleri	Kobalt titanat, praesodyum tuzları
Altın	Metalik altın	-
Gümüş	Metalik gümüş, platin ve paladyum	-

Bir atom , komşu atom ile elektron yörüngesini ve enerji seviyelerini daha dengeli bir düzene değiştirerek bir bağ teşkil eder. Bu gereklilik, belli kademeler arasındaki farklılığı değiştirir ve genelde rengi de değiştirir. Müsterek olarak renk, bir atomun bu nedenle çevresine bağlıdır[12].

Seramik bünyelerde pişirme ile başlayan reaksiyonlar tam tamamlanamaz, bir renk verici maddenin diğer bünye elementleri ile reaksiyona girip girmeyeceği ve sonuçları, önceden başarı ile tahmin edilemez. Bu nedenle, renklendirme maddesinin reaksiyona mukavemet edecek şekilde sunulması istenilir ve spinel minerali $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ gibi aynı yapıya sahip kristallerin diğer bileşiklere nazaran silikatlara, boratlara ve diğerlerine daha dayanıklı oldukları görülmektedir[12].

Spinel yapısı, silikatlara ve boratlara benzememektedir. Kompleks bir oksit olmasına rağmen oksijen atomları ve katyonları arasındaki bağlar, iyonik karakterde olup, oksijenler tek bir komşu katyona bağlı olmaktan ziyade diğerlerine de bağlı görünmekte ve hiçbir kompleks iyon ayırt edilememektedir. Oksijen iyonları , katyonların çoğundan büyüktürler ve ara boşluklara daha küçük pozitif iyonlar yerleştirerek sıkı yapılı bir bünye oluştururlar[12].

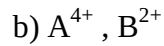
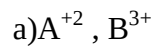
Spinel yapı içindeki iyonlar, oktahedral ve tetrahedral konumlarda yer alırlar. Örneğin MgAl_2O_4 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) spinelinde Mg^{+2} iyonları tetrahedral konumlarda olup herbirine komşu dört oksijen iyonu vardır. Oktahedral konumlardaki Al^{+3} iyonlarına komşu altı oksijen iyonu bulunur. Bu, iki değerlikli metal iyonlarının tetrahedral konumlarda olduğu normal spinel yapısıdır. Ters spinel yapıda ise tetrahedral konumlarda üç değerlikli iyonlar, oktahedral konumların yarısında iki, yarısında da üç değerlikli iyonlar bulunur.



Şekil 2.18. Spinel içindeki oktahedral ve tetrahedral yapıda bulunan katyonların gösterimi

Spinel bünyede ampirik formül AB_2O_4 olup, oksijen atomları kübik yapıdadır. Gerçek spinellerde, “A” atomları dörtdü boşlukları ve “B” atomları sekizli boşlukları işgal ederler. Spinel bünyesinin kristal birim ünitesi, sekiz dörtdü ve on altı sekizgen aralığı çevreleyen otuz iki oksijen atomunu ihtiva etmektedir. Bazı spinellerde ,sekiz dörtdü aralık yarısı “B” atomları ile ve on altı sekizgen aralık “A” ile ve “B” atomlarının ikinci yarısı gelişigüzel dağıtılmıştır. Bunların isimleri ‘ters spineller’ olup, $B(AB)O_4$ olarak temsil edilirler[12].

Spinel yapısı, AB_2O_4 bileşikler için üç tipte bulunmaktadır:



c) A^{+6} , B^{+} , 2:3,4:2 ve 6:1 spinelleri (W40) olarak isimlendirilir. ‘A’ ve ‘B’ ebatları önemli faktörlerdir; kalsiyum, strontiyum ve baryum bünyeye girmede çok büyük, berilyum çok küçüktür[12].

Spinellerin bazı örnekleri şunlardır:

Tablo 2.3 Bazı Spineller[12]

	Normal Yapısı	Ters Yapısı
2:3	$MgAl_2O_4$	-
2:3	$FeAl_2O_4$	-
2:3	$CoAl_2O_4$	-
2:3	$NiCr_2O_4$	-
2:3	$ZnAl_2O_4$	$Fe(CuFe)O_4$
2:3	$MgCr_2O_4$	$Fe(MgFe)O_4$
2:3	$NiCr_2O_4$	$In(MgIn)O_4$
2:3	$ZnFe_2O_4$	$Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$ (W40)

Spinellere diğer örnekler ise şunlardır:

Tablo 2.3 Bazı Spineller(devamı)

	Normal Yapısı	Ters Yapısı
4:2	-	$Zn(ZnTi)O_4$
4:2	-	$Zn(SnZn)O_4$
4:2	-	$Co(SnCo)O_4$ (W40)
4:2	-	$Mg(MgTi)O_4$
4:2	-	$Mg(SnMg)O_4$
4:2	-	$Fe(FeTi)O_4$
4:2	-	$Ni(NiGe)O_4$
4:2	-	$Ni(NiSn)O_4$
6:1	$MgAg_2O_4$	-

Spinellerin silikatlar,boratlar ve diğerleri tarafından etkilenmeye karşı denge nedeni; elektriki olarak nötr kaldığı sürece bazı katyonlar çıkarılsa veya değiştirilse bile dengede kalan sıkı yapılı oksijen yapısındanadır. Bunu, içeri sızmada muhtemelen önleyicidir[12].

Spineller , teorik olarak aşağıdaki üç metoddan biri ile hazırlanabilir:

1-İki oksidin doğru miktarlarını birlikte ergiterek,

2-İyice karışmış hammaddeleri yoğun bir masse(çamur) halinde tamamen sinterleştirerek,

3-Aşırı olmayan fakat yükseltlen sıcaklıklarda hammaddeleri katı fazda reaksiyona sokarak.

Spinelleri ergitmek veya tamamen sinterleştirmek çok yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden ilk iki metot pratik olmamaktadır, zira fuel-oil kullanımı, böyle yüksek sıcaklıklarda atmosferin reduktif hale gelmesi ve krozelerdeki reaksiyonlara neden olmaktadır. Katı fazlardaki reaksiyonlar incelenmiş ve poroz(gözenekli) bir ürün elde edilmiştir[12].

Her spinelin rengi sadece görünen ışığı absorbe eden elemente bağlı olmayıp ayrıca diğer unsurlara bağlıdır, zira bunlar bağların mukavemetini ve elektronların dağılımını değiştirirler, bu nedenle NiO. Al_2O_3 rengi , NiO. Ga_2O_3 rengi ile aynı değildir ve MgO. V_2O_3 rengi , ZnO. V_2O_3 renginden farklıdır[12].

Bünyeleri renklendirmek için kullanılan spineller oldukça ince öğütülür ve bilahare bünye ile karıştırılır. Bunlardan bazıları dış etkenlere dayanıklıdır, diğerleri mesela CoO. Al_2O_3 silika tarafından etkilenir, fakat her halükarda serbest oksitlerin kullanıldığı duruma göre daha homojendir[12].

2.3. Ferro Ferritler

Ferromanyetik özelliği olan materyallere ferrit denir. İlk bilinen magnetik malzeme magnetit olup (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) ferros ferrit ise ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$) olarak gösterilmektedir. Magnetit'in spinel mineraline benzer yapısı vardır. İki değerli metallerin diğer ferritleri de spinel yapıya sahiptir , bazıları normal spinel yapıda ve bazıları da spinel serisinde olduğu gibi ters spinel yapısı vardır. Ters spinel yapıda kristalleşen ferritler ferro magnetikler olup bunlar nikel, kobalt, manganez, magnezyum ve bakır ferritleridir. Çinko ve kadmiyum ferritleri de normal spinel yapıda olup bunlar magnetik değildir[13].

Ferritler metal dışı malzeme olup sert ve yoğun parçalara seramik metotlarla sinterleşirler. Metalik magnetiklere nazaran elektrik dirençeleri yüksek olduğundan bu konuda yoğun araştırma ve geliştirme yapılmıştır. İlk ticari magnetik seramikler 1947 yılında Snoek tarafından yapıldı, 1 sene sonra Dean bu gelişmeyi gözden geçirdi[13].

Basit magnetik spinellerin geçirgenlikleri düşük olup magnetik anizotropik oluşları nedeniyle kayıpları yüksektir. Bu husus sıcaklığa bağlı olup Curie sıcaklığında küçülür. Curie sıcaklığı 100-200C kapsamına kadar düşmekte olup burada magnetik ferrit içinde çinko ferrit çözeltisi Mn-Zn ferriti ve Ni-Zn ferriti şeklinde oluşmaktadır. Ayrıca tüm tekli ferritler negatif magnetik alan olup bu da çok büyük pozitif magnetosu olan magnetit haricinde uyum sağlamaktadır. Magnetik

manganez çinko ferrit ile (-) ferros ferriti ile ($+30/40 \times 10^{-6}$ değerli) karıştırarak, geçirgenlikte oldukça artışa neden olan çok düşük bir değer sağlanır[13].

Ferros ferrit haricinde diğer basit ferritlerin elektrik dirençleri yüksek olup, (10^8 ohm/cm³),edi akım kaybı küçük olmaktadır.Daha iyi geçirgenlik temini için ferros ferritinin ilavesi , direnci 100-500 ohm/cm³'e düşürmektedir.Ancak 1Mc değerinde iyi özellikler sağlamaktadır. Nikel çinko ferritlerin direnci yüksek olmakta ancak düşük geçirgenli ve yüksek frekanstaki edi akım kaybı daha önemli olup bu malzeme 20Mc'ye kadar yararlı olmaktadır[13].

Ferros iyonları olan manganez-çinko ferritleri , iki değerli element olduklarından hem pişirme ve hem de soğuma sürecinde kontrollü atmosfer altında pişirilmelidirler, zira oksidasyon durumundaki hafif değişiklikler önemli magnetik özellik değişimine neden olmaktadır.Bu malzemenin direnci , az miktarda kalsiyum ilavesi ile tane boyutu sınırlarında kalsiyum ferritler oluşturularak arttırılabilir[13].

Histerisis kayıpları tane boyutu, tane boyut dağılımı ve ferritin tane şekli ile bağlı olup, minimum yüzey alan-veren homojen tane boyut dağılımı en iyisi olmaktadır. Bu da hammaddelerin hazırlanışında çok dikkatli kontrolü gerektirmektedir[13].

Geçirgenliğin sıcaklık sabiti küçük kapsamlarda mevcut ferros iyonu miktarı ile ve geniş kapsamlı bazı ferrik iyonları ,diğer üç değerli iyonlarla (örneğin alüminyum) değiştirerek kontrol edilmektedir[13].

Dikdörtgen histerisis kapalı eğrileri magnezyum manganez ferritleri ve bakır-manganez ferritleri ile sağlanmakta olup,etken gücü çinko ferrit ilavesi ile oldukça azalmaktadır. Bunlar yüksek hızlı bilgisayarlarda bilgi depolamada kullanılmaktadırlar[13].

Kubik yapı yerine altıgen prizmalı (hexagonal) ferritlerin oluşması, ferros iyonundan daha büyük iyonlarla gerçekleştirilmektedir. Baryum ferrit ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) malzemesinin kristal anizotropisi , çok büyük ve etki gücü çok yüksek olduğundan

daimi mıknatıslı malzeme gibi kullanılabilir. Bazı ilaveler , bu bünye tipinde değişimler yapmaktadır[13].

2.4. Seramik Tozlarının Sinterlenmesi

Sıkıştırılmış seramik tozları, yaklaşık olarak mutlak ergime sıcaklıklarının yarısı üzerindeki sıcaklıklara ısıtıldıklarında atomların yayınması sonucu aralarında sıkı bir bağ meydana getirirler. Bu olay sinterleme olarak isimlendirilir. Sinterleme olayının karakteristik özelliği, sinterleme hızının son derece sıcaklığa duyarlı olmasıdır[14]. Sinterleme işlemi bir çok teknik uygulama açısından son derece önemlidir ve bazı özel ürünler hariç bütün metal ve seramik tozlar kullanılmadan önce sinterlenebilirler. Yaş numunedeki (green compact) bağlanma, esas itibari ile tozların belirli bir basınç altında şekle sıkıştırılması sonucu tozların yüzeylerinin birbirlerine yapışması ile meydana gelen bir bağlanmadır ve bir kristal kafesinin içinde meydana gelen bağlanmaya nispetle çok zayıftır. Bu yüzeysel bağlanmadan dolayı, yaş numunede parçacıklar ayrı ayrı bulunurlar. Sinterleme sırasında ise, atomlar veya iyonlar aralarında bağ oluşturmalarından dolayı parçacık değme alanlarında artma meydana gelir ve parçacıkların birbirlerine kaynaşması daha da artar. Saf tek bileşeni olan sistemlerde sinterleme işlemi bütünüyle katı halde olurken, çok bileşenli sistemlerde ise, numunenin geometrik şeklini bozmayacak biçimde yapıda sıvı bir faz bulunabilir. Sinterleme işlemi için itici güç sistemin iç enerjisindeki azalmadır ve bu azalmaya neden olarak; parçacık değme alanlarının büyümesinden dolayı yüzey alanının azalması, gözenek hacmindeki azalma ve/veya gözeneklerin küreselleşmesi, toz üretim tekniklerinin bir sonucu olarak ortaya çıkan denge dışı kafes kusur (örneğin, dislokasyonlar) konsantrasyonlarının elimine edilmesi, çok bileşenli sistemler için karşılıklı katı çözünürlük (konsantrasyon gradyentlerinin homojenleşmesi) veya kimyasal reaktiviteden dolayı denge dışı durumların elimine edilmesi gösterilebilir[15].

İtici güç ile sinterleme mekanizması birbirlerinden farklı kavramlardır. İtici güç, hareketine sebep olan malzeme üzerindeki gerilimi meydana getirir. Bu da genellikle yüzey enerjisidir. Birim hacim başına düşen yüzey enerjisi parçacık çapı ile ters orantılıdır. Bunun sonucu olarak, parçacık çapı azaldıkça itici güçte artma

meydana gelir. Sinterleme mekanizması ise, kütle hareketini meydana getiren atom hareket yolu ile ilgilidir[14]. Daha açık bir ifade ile taşıma mekanizmaları itici güçlerin etkisi ile kütle hareketinin nasıl olacağına karar verir. İki çeşit taşıma mekanizması vardır, bunlar yüzey taşıması (surface transport) kütle taşımasıdır (mass transport). Bu iki çeşit taşıma mekanizması Şekil 2.2.1’de şematik olarak gösterilmiştir. Yüzey taşımasında kütle hareketinin parçacık yüzeyinde başlayıp yine parçacık yüzeyinde bitmesinden dolayı, parçacıklar arası mesafede herhangi bir değişme (çekme veya yoğunlaşma) olmaksızın boyun büyümesi meydana gelir. Yüzey taşımasının baskın olduğu sinterleme işlemi sırasında, sinterlemeye en çok yüzey yayılması ve buharlaşma-yoğunlaşma yolları yardımcı olur. Yüzey yayılması, demirde içeren birçok metalin düşük sıcaklıkta sinterlenmesinde daha baskındır buharlaşma-yoğunlaşma ise çok önemli değildir, fakat kurşun gibi düşük kararlılığa sahip matallerin sinterlenmesinde daha etkilidir. Yüzey taşınmasının tersine, kütle taşınmasının etkili olduğu sinterleme işleminde yapıda çekme yani yoğunlaşma meydana gelir. Parçacığın iç kısmında hareket eden kütle boyun kısmında birikir ve yoğunlaşmaya katkıda bulunur. Hacim yayılması, tane sınırı yayılması, pilastik ve fiskoz hareket kütle taşıma mekanizmalarıdır. Plastik hareket, özellikle başlangıç dislokasyon yoğunluğunun büyük olduğu sıkıştırılmış tozlar için genellikle ıstma periyodu sırasında çok önemlidir. Ama, yüzey çekme gerilimleri genellikle yeni dislokasyonlar oluşturmak için yeterli değildir. Dislokasyonların ıstma sırasında yok olmalarından dolayı (annealing) plastik hareketin rolü de bu yok olma ile azalmış olur. Camlar ve plastikler gibi amorf malzemeler fiskoz hareket ile sinterlenirler. Burada, parçacıklar malzeme fiskozitesine ve parçacık boyutuna bağlı olan bir hızda birbirleri ile birleşirler fiskoz hareket, tane sınırları üzerinde sıvı faz bulunan metaller içinde mümkündür. Tane sınırı yayılması birçok kristal malzemenin yoğunlaşması için önemlidir ve birçok bilinen metalin yoğunlaşmasında baskın olduğu görülmektedir. Yüzey ve kütle hareketinin ikiside boyun büyümesine sebep olmaktadır fakat aralarındaki temel fark sinterleme sırasında yoğunluğa (veya çekmeye) olan etkileridir. Kütle hareket işlemleri genellikle yüksek sıcaklıklarda daha aktiftirler[16].

Sinterleme işlemi esas itibari ile 3 parametreye bağlıdır. Bunlar, sıcaklık, zaman ve parçacık boyutudur. Sıcaklık arttıkça yayını artmakta ve bunun sonucu olarak ta sinterleme hızı da artmaktadır, çünkü Eşitlik 2.8’de görüldüğü gibi bütün

durumlarda sıcaklık üslü ifade şeklindedir ve küçük sıcaklık değişimleri bile yayınımda büyük farklara sebep olmaktadır.

$$D=D_0 \exp [- Q / kT] \quad (2.8)$$

Burada D (cm² /saniye) yayının katsayısı, Q yayının için aktivasyon enerjisi (kcal), T sıcaklık (C) ve k ise Boltzman sabitidir. Sinterleme hızının ters parçacık boyutuna aşırı bir duyarlılığı vardır. Yani parçacık boyutu ne kadar küçülürse sinterleme hızıda o derece fazla olur. Zamanın sinterlemeye olan etkisi ise parçacık boyutu ve sıcaklığın yaptığı etkiye göre nispeten daha küçüktür[14].

2.4.1. Katı Hal Sinterleme

Katı hal sinterleme için, sinterleme işlemi Şekil 2.19’da şematik olarak görüldüğü gibi esas itibari ile üç alt aşamaya ayrılabilir. Bunlar başlangıç, ara ve son aşama olarak isimlendirilirler[15].

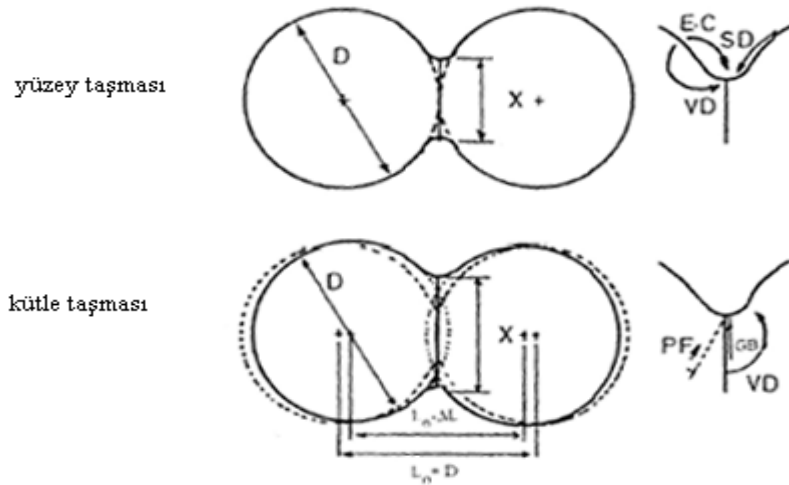
Başlangıç aşamasında, parçacı değme noktaları kütle taşıma mekanizmasına bağlı olan bir hızda boyun alanının büyümesine neden olur. Sinterleme hızı, değişik taşıma yolları ile taşınan malzemenin hızına bağlıdır. Bu aşamadaki itici güç parçacık boyunlarındaki kavislenmeden ileri gelmektedir. Boyun bölgesi üzerinde ki basınç denge basınçtan daha azdır çünkü burada net bir içbükey kavislenme vardır. Ama, malzemenin kendisi dışbükey kavislenmeden dolayı denge denge basınç değerinin daha üstünde bir basınç açığa çıkarır. Bunu sonucu olarakta boyun bölgesine net bir malzeme akışı meydana gelir. Yapıda boşluk çok fazla olduğundan dolayı boyun bölgelerindeki boşluk (vacancy) konsantrasyonları da farklı olacaktır. Dışbükey bir yüzey için, boşluk konsantrasyonu denge değerinden sapma mutlak suretle sıcaklığa olan bağımlılıktan dolayıdır.

Parçacık boyutu ne kadar küçülürse, yüzey ve tane sınırı yayınması yolları ile sinterleme hızında da o derece artma meydana gelecektir. Genellikle, daha küçük parçacık boyutuna sahip numunelerde daha hızlı boyun boyun büyümesi meydana gelecek ve daha az sinterleme zamanına ihtiyaç duyulacaktır, veya alternatif olarak aynı derecede yoğunluk elde etmek için daha düşük sinterleme sıcaklıklarına gereksinim olacaktır. Nispeten daha büyük toz dağılımına sebep numuneler ise itici

gücün az olmasından dolayı daha yavaş sinterlenecek ve yüksek yoğunluklara erişebilmek için daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına veya daha uzun sinterleme zamanına ihtiyaç duyulacaktır[14].

Ara aşama, sinterlenmiş numunelerin özelliklerini saptamadaki en önemli aşamadır, ve bu aşama tane büyümesi, gözenek yuvarlaklaşması ve yoğunlaşma ile karakterize edilir. Bu aşamadaki itici güç, yüzey ve tane sınırı yayınması yolları ile meydana gelir. Gözenek dizilimi ve tane sınırlarına olan yakınlığı ara aşama sinterlemesine ait önemli bir durumdur.

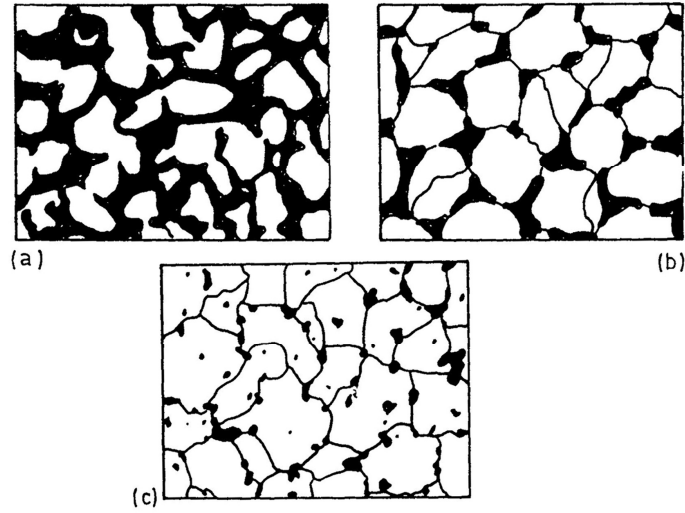
Tane sınırlarına yerleşmiş olan gözenekler, izole olmuş gözeneklere nispetle daha hızla yok olurlar. Bu aşamada gözenek yapısı açık, silindirik yapıda ve



Şekil 2.19 iki çeşit sinterleme mekanizmasının (yüzey ve kütle) şematik gösterimi. (E-C= buharlaşma-yoğunlaşma, SD=yüzey yayınımı, VD=hacim yayınımı, PF=plastik akış, GB=tane sınırı yayınımı)[16]

birbirleri ile bağlantılıdır. Boyun büyümesi devam eder fakat gözenekler pürüzsüz (smooth) hale gelirken boyun şeklinde değişme meydana gelir. Tane büyümesi de anlaşılabacağı üzere, ara aşama sinterlemesinde yüzey taşıma mekanizmaları aktiftirler. Ama, yüzey taşıma mekanizmalarının çekmeye veya yoğunlaşmaya katkıları yoktur. Etkili yoğunluk ve özellik değişimleri için uzun sinterleme sırasında gözenek yuvarlaklaşmasından ve tane sınırları ile gözenek hareketinden zamanlarına ihtiyaç vardır ve yayınım, tane büyümesi, gözenek hareket hızlarının hepsi ısısal olarak

aktive edilmiş işlemlerdir. Sıcaklık etkisi en çok en çok yayılım ve tane büyümesi hızları üzerindedir. Yoğunlaşma hızı, yüksek yayınıma hızı ve küçük tane boyutu (düşük tane sınırı hareketi) ile daha da artar. Devam eden yoğunlaşmayı muhafaza etmek için, gözeneklerin tane sınırlarına ilişmesi ara aşama sinterlemesinde belirtilmesi gereken en önemli özelliklerden bir tanesidir. Tane sınırları yüksek sinterleme hızına ulaşmada çok önemlidirler bu bakımdan, tane büyümesi ve gözeneklerin izole olması istenmeyen olaylardır[16].



Şekil 2.20 Katı hal sinterlemenin aşamaları. (a) başlangıç aşaması, (b) ara aşama, (c) son aşama.[15]

Son aşama ise diğerlerine nispetle daha yavaştır ve gözenek-katı ara yüz alanlarının elimine edilmesi bu aşamada ki itici gücü meydana getirir. Bu aşamada, kütle yayılım mekanizmaları ile küresel, izole olmuş gözeneklerde çekme meydana gelir. Tane sınırındaki bir gözenek için, küçük bir dihedral açı (tane sınırı enerjisi ile katı-buhar yüzey enerjisi arasındaki denge) büyük bir engelleyici kuvvete sebep olur. Küresel gözenekler, gözenekler tane sınırından ayrıldıktan sonra meydana gelir. Bu ayrılmadan sonra gözenek, uzak mesafelerdeki boşluklara yayınarak yoğunlaşmayı (çekmeyi) devam ettirmesi gerekmektedir, buda yavaş bir işlemdir. Uzun ısıtma süresi sonucunda gözenek büyümesi ortalama gözenek boyutunun artmasına sebep olmakta, böylece gözeneklerin sayısında ise gözeneklerin sayısında bir azalma meydana gelmektedir. Bu gözenek büyümesinin sebebi, yerel boşluk konsantrasyonunun boşluk yarı çapı ile ters orantılı olmasından dolayıdır, yani küçük

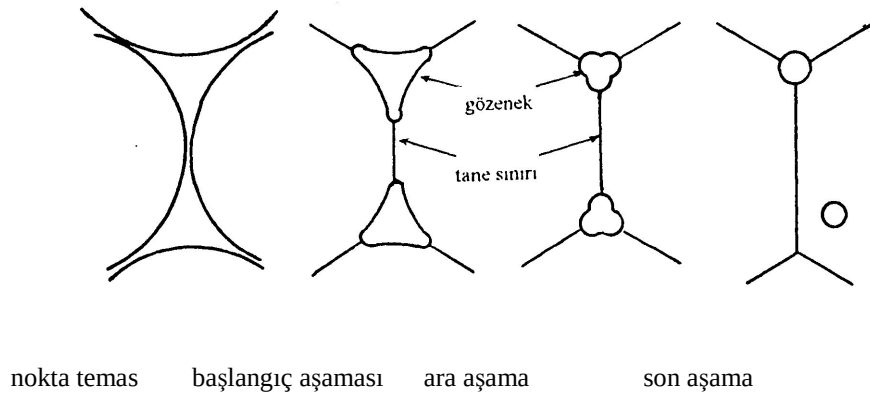
gözeneklerin açığa çıkardığı boşluk büyük gözeneklerin çıkardığı boşluktan daha fazladır. Gözenek kavisindeki farklılıklar, *Ostwald* birleşmesi diye isimlendirilen daha büyük gözeneklerin daha küçük ve az kararlı gözenekleri harcayarak büyümesine neden olur. Eğer gözenek içerisinde hapsolmuş bir gaz varsa bu gazın matriksete çözünürlüğü gözeneklerin elimine edilme hızının etkileyecektir ve yoğunlaşma hızı gözenek içerisindeki hapsolmuş gazın basıncı ile kontrol edilecektir. Bu bakımdan son aşamada boş gözeneklerin olması tercih edilmiştir. Aksı taktirde, gözenek büyümesi uzun sinterlenme işlemi sonucu yoğunlukta bir azalmaya sebep olabilmektedir[16].

2.4.2. Sinterleme Sırasındaki Gözenek Yapıları

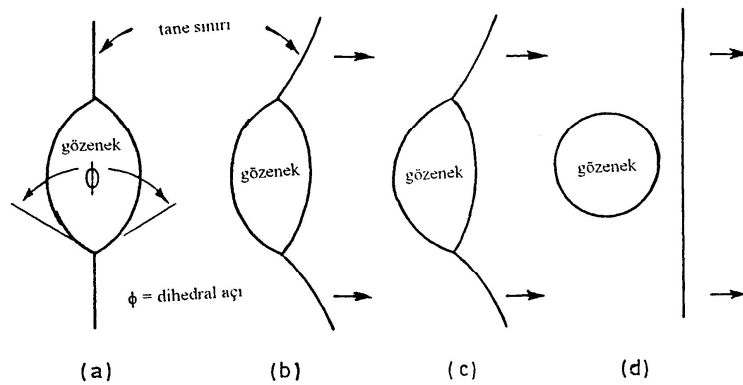
Sinterleme sırasında, paracıklar arasındaki bağlanma arttıkça gözenek yapısında da Şekil 2.21’de görüldüğü gibi birtakım değişiklikler meydana gelir. Paracıklar arasında ki temas noktaları boyun şekline dönüşmeye başlar başlangıç aşamasından sonra, tane sınırı ve gözenek dizilimi sinterleme hızını kontrol eder. Ara aşamanın başlamasıyla beraber, gözenek geometrisi karmaşık bir şekil alır ve gözenekler tane sınırlarının kesiştiği bölgelere yerleşirler. Devam eden sinterleme işlemi ile beraber, gözenek geometrisi silindirik şekle doğru yaklaşır, gözenek yarı çapı da küçülerek yoğunlaşma meydana gelir.

Sinterleme işleminin ileriki aşamalarında, gözenekler ile tane sınırları arasındaki etkileşimler üç şekilde olabilir; gözenekler tane büyümesini engelleyebilirler, gözenekler tane büyümesi sırasında hareket eden tane sınırları tarafından sürüklenbilirler, veya tane sınırları gözeneklerden ayrılarak onları tanenin içerisinde izole halde bırakabilirler. Artan sıcaklıkla beraber tane sınırı hareket hızında da artma meydana gelir. Şekil 2.22’de görüldüğü gibi, gözeneklerin tane sınırlarından daha yavaş hareket etmelerinden dolayı, tane sınırlarının gözeneklerden ayrılması meydana gelmektedir. Düşük sıcaklıklarda, tane büyüme hızı yavaş olduğundan gözenekler tane sınırlarına ilişik halde kalarak onların hareketlerini engellerler. Hareket eden tane sınırlarının oluşturduğu gerilim altında, hacim yayınması, yüzey yayınması veya buharlaşma-yoğunlaşma yolları ile gözenekler hareket ederler. Fakat sıcaklık arttıkça tane büyüme hızı belli bir noktaya kadar, artar ki, bu noktadan sonra tane sınırları gözeneklerden ayrılırlar.

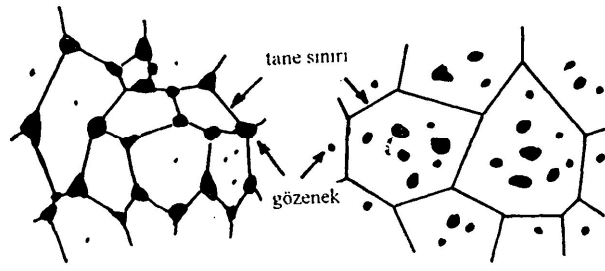
Şekil 2.23'de gösterilen iki tane gözenek-tane sınırı dizilimini ele alalım. Gözenekler tane kenarlarında veya tanelerin iç kısımlarında yer tutabilirler. Sistemin enerjisi gözeneklerin tane kenarlarında yer tuttuğu zaman daha azdır, çünkü gözenekler toplam tane sınırı alanını (ve enerjiyi) azaltmaktadırlar. Eğer gözenek ve tane sınırı ayrımı meydana gelirse sistemin enerjisinde yeni oluşan ara yüz alanlarının enerjileri kadar bir artma meydana gelecektir. Gözeneklerin tane sınırlarına bir bağlanma enerjileri vardır ve bu enerji artan gözeneklilik ile artar. Yoğunlaşma işlemi ilerledikçe, gözeneklerin hareketi ve tane sınırı arasında oluşturduğu engelleyici güçte azalmakta, bu azalmanın neticesinde gözenek-tane sınırı ayrımı meydana gelmektedir. Gözeneklerin tane sınırlarında ayrılması sinterleme ile elde edilecek max. yoğunluğu sınırlamaktadır. Bu bakımda, dikkatli sıcaklık kontrolü yaparak bu ayrımı minimuma indirmek gerekmektedir[16].



Şekil 2.21 Sinterleme sırasında, gözenek yapısında ki değişiminin şematik gösterimi.[16]



Şekil 2.22 Sinterlemenin son aşamasında gözenek-tane sınırı ayrılmasına ve gözenek küreselleşmesine kadar geçen olayların sırasıyla şematik olarak gösterimi[16]



(a)yoğunlaşma

(b)yoğunlaşmama

Şekil 2.23 Sinterleme sırasında meydana gelebilecek iki mümkün gözenek-tane sınırı dizilimi.[16]

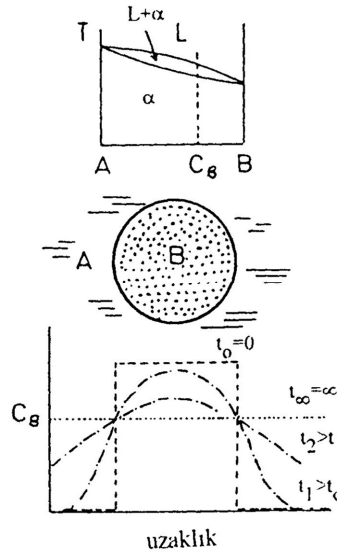
2.4.3. Çok Bileşenli Sistemlerde Sinterleme

Karıştırılmış tozların sinterlenmesi sonucunda katı çözeltiler, kompozitler gibi değişik sinterlemiş yapıların ortaya çıkması mümkündür. Kompozit oluşumu iki farklı fazın birlikte sinterlenmesini içermesine rağmen, katı çözeltilerin oluşumu yayılım işlemleri vasıtası ile toz karışımının homojenleşmesini gerektirmektedir. Sinterleme sırasındaki homojenleşme ön alaşımlandırılmış tozlardan yapılan kompaktlara karşı bir alternatiftir. Ön alaşımlandırılmış tozların yerine karıştırılmış toz kullanımının bazı avantajları vardır. Bunlar; (a) kolayca kompozisyonu değiştirebilme; (b) düşük mukavemet, sertlik ve işlem sertleşmesinden dolayı presleme kolaylığı; (c) daha yüksek yaş yoğunluk ve mukavemet; (d) muhtemel ender mikro yapıların oluşması ve (e) iyileştirilmiş yoğunlaşmadır. Son maddeyi ele aldığımızda tozların karıştırılması ile meydana gelen kompozisyon gradyanları sinterlemeye katkıda bulunan yayınımsal akma hareketini daha da artırmaktadır. Fazlar arasındaki ara yüz ise tane büyümesini engelleyerek boşluk meydana getirilmesinde katkıda bulunur. Uzun ısıtma sonucunda alaşım tek bir faz oluşturacak şekilde homojenleşir. Tipiksel olarak, karıştırılmış tozların sinterlenmesi sırasında homojenleşme olayı yayınımsal akışı daha baskın hale getirir ve homojenleşmeden sonra yoğunlaşma işlemi devam eder[16].

Karıştırılmış tozların sinterlenmesinde bazı problemler vardır ve bu çeşit sinterlenmede daha iyi homojenleşme elde etmek için zaman ve sıcaklık kontrolü çok

iyi yapılmalıdır. Karıştırılmış tozların sinterlenmesinde en iyi sonuçlar, küçük tane boyutunun ve küçük yayınım mesafelerinin olduğu durumlarda alınır. Eğer iki bileşenin yayınım hızları birbirinden farklı ise, bu eşit olmayan yayınımdan dolayı yapıda gözenek oluşumu meydana gelir. Bunu sonucu olarak özellikle eğer erime sıcaklıkları arasında çok büyük fark varsa yapıda şişme meydana gelir. Son olarak, düzensiz sinterleme döngüsü uygulanır ise kırılgan ara metalik gibi zararlı fazlar yapıda oluşabilir[16].

Faz diyagramı karıştırılmış tozların sinterlenmesi sırasındaki mümkün reaksiyonları gösterirler. Yayınım hızları, verilen bir parçacık boyutu için homojenleşme hızını belirler homojenleşme hızını belirler. Birbiri içinde bütünüyle çözünen A ve B elementlerinin faz diyagramı ve A matriksinin içine yayılmış B parçacıklarının homojenleşmesinin şematik modeli Şekil 2.24'de görülmektedir. Konsantrasyon gradyentleri başlangıçta çok büyüktür uzun ısıtma süreleri neticesinde bu gradyentler kaybolmakta ve sonuçta denge konsantrasyon değerine ulaşmaktadır. Bu homojenleşme genellikle parçacık boyutu küçüldükçe, sinterleme sıcaklığı yükseldikçe ve sinterleme zamanı arttıkça artar[16].



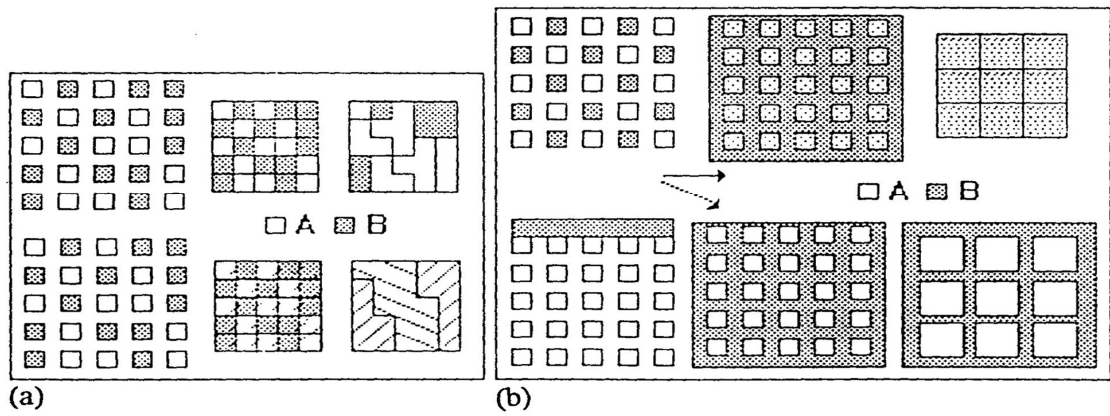
Şekil 2.24 Birbiri içerisinde bütünüyle çözünen A ve B elementlerinin, ortalama CB kompozisyonu verecek şekilde homojenleşmesi ve bu işleme karşılık gelen konsantrasyon profilinin şematik gösterimi[16]

Karıştırılmış tozların sinterlenmesi sıvı bir fazlı veya sıvı bir fazsız katı hal sinterleme sırasında ise bileşenlerin oluşturduğu katı çözelti oluşumlu veya katı

çözelti oluşumsuz halde meydana gelebilir. Bu mümkün durumlar Şekil 2.24’de şematik olarak görülmektedir. Bu durumlar için ortak ön şart sistemin toplam yüzey enerjisinde ki (Y) azalma şeklindedir. İki bileşene sahip bir karışımda üç çeşit parçacık deyme noktası mevcuttur. Bunlar; A-A, B-B ve A-B , bunlara karşılık gelen ara yüz enerjileri ile sırasıyla γ_A , γ_B ve γ_{AB} şeklindedir. Karşılıklı olarak birbiri içinde çözünmeyen bileşenlere sahip bir sistemde,

$$\gamma_{AB} > \gamma_A + \gamma_B \quad (2.9)$$

olduğu zaman , A-A ve B-B değme noktalarında sinterleme olabilmesine rağmen A-B değme noktalarında herhangi bir sinterlenme meydana gelmez. A-B değme



Şekil 2.25 İki bileşime sahip bir sistemin sinterlenmesi (şematik). (a) toz karışımı, katı hal; üstte: katı çözelti oluşumu. (b)üstte: toz karışımı, sıvı faz, bütünüyle katı çözelti oluşumu (→), katı çözelti oluşumu yok (↘);altta: infiltrasyon, katı çözelti oluşumu yok[15].

noktalarının sinterlenmesi, aşağıda gösterilen şart sağlandığında meydana gelir.

$$\gamma_{AB} < \gamma_A + \gamma_B \quad (2.10)$$

Termodinamik olarak sinterleme işleminin tamamlanmasının mümkün olabilmesi için,

$$\gamma_{AB} < |\gamma_A - \gamma_B| \quad (2.11)$$

şartının sağlanması gereklidir. Çözünürlüğü olmayan sistemlerde denge durumu, daha düşük arayüz enerjisine sahip bileşen tarafından belirlenir. Arayüz enerjisi sıvı faz oluşumlu veya oluşumsuz bütün durumlarda sinterleme işlemini kontrol eder: yani γ_{AB} 'nin etkisi en açık şekilde ortamda sıvı bir fazın olduğu durumlarda görülür. Karakteristik ıslatma açıları, ortamda sıvı bir fazın bulunmadığı durumlarda saptanması zor olan γ_{AB} 'nin kolayca bulunmasına yol açar[15].

3. MATERİYAL VE METOD

3.1 Giriş

Çinko alüminat ($\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) içine demir oksit ilavelerinin (Fe_2O_3 ve Fe_3O_4) mikro yapı içinde hangi değerliklere sahip olduğunun ESR spektroskopisi metodu ile tespit edilebilmesi için öncelikle saf stokiyometrik oranlarında çinko alüminat spineli hazırlanmıştır. Daha sonra çinko alüminat spinel kompozisyonu içine Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oksitleri artan oranlarda (%0-3) ilave edilerek karışımlar hazırlanmıştır. Bu bölümde tozlardan başlayarak çinko alüminat spinel numunelerinin hazırlanması ve karakterize edilmesi hakkında detaylı bilgiler verilecektir.

3.2 Kompozisyon Seçimi ve Hazırlanması

Çinko alüminat spineli, $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranını sağlayacak şekilde ağırlıkça %44.39 ZnO ve %55.61 Al_2O_3 içerecek şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra bu kompozisyon baz alınarak % 0.5, 1.0, 2.0 ve 3.0 oranlarında Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oksitleri içerecek şekilde 12 adet daha kompozisyon hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozisyonların bileşimleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir. Kullanılan hammadde özellikleri de Tablo 3.3 de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Fe_2O_3 katkılı numuneler

	ZnO(gr)	Al_2O_3(gr)	Fe_2O_3(gr)
K1	44.39	55.61	-
K2	44.16	55.34	0.5
K3	43.94	55.06	1
K4	43.72	54.78	1.5
K5	43.50	54.5	2.0
K6	43.05	53.95	3.0

Tablo 3.2 Fe₃O₄ katkılı numuneler

	ZnO(gr)	Al ₂ O ₃ (gr)	Fe ₃ O ₄ (gr)
K1*	44.39	55.61	-
K2*	44.16	55.34	0.5
K3*	43.94	55.06	1
K4*	43.72	54.78	1.5
K5*	43.50	54.5	2.0
K6*	43.05	53.95	3.0

Tablo 3.3 ZnO.Al₂O₄ karışımının (spinelinin) hazırlanması

Madde	Kütle(gr)
Toz ZnO.Al ₂ O ₄	100
Distile Su	150
Alüminyum Bilya	150

3.3. Karıştırma ve Öğütme İşlemleri

Homojen yapıda bir seramik toz karışımın elde edilmesi için Zn-spinel bünyesini oluşturan hammaddeler uygun miktarlarda tartılarak öğütücü bilyalı değirmende sulu ortamda karıştırılmıştır. Karıştırma/Öğütme işlemleri için kullanılan bilyalar 10-20 mm çapında yüksek yoğunluklu sinterlenmiş alumina bilyalar olup 100gr.lık toz karışımı için yaklaşık 150gr distile su ve 150 gr.lık bilya kullanılmıştır. Kullanılan değirmen ise 1600 VS-A tipinde Pascal Eng.Ltd./England yapımı olup 1 kg ve 5 kg.lık porselen öğütücü kaplara sahiptir.

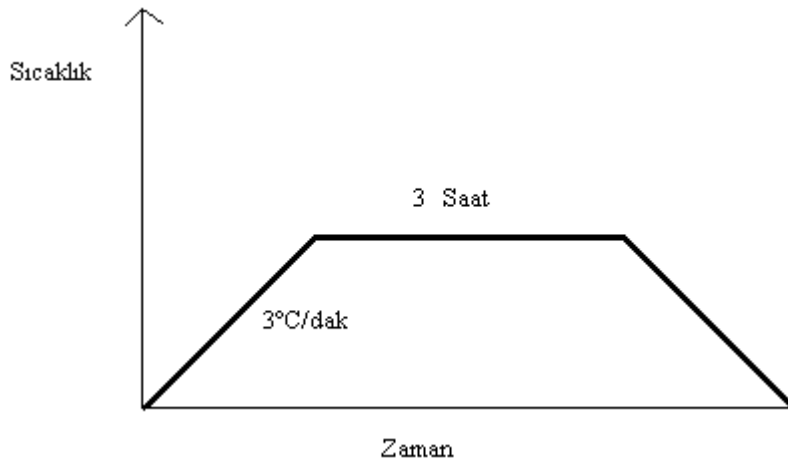
3.3.1. Pelet Numunelerin Hazırlanması

Değişik şartlarda elde edilen bünyelerin sinterleme davranışı, hazırlanan pelet numuneler üzerinde çalışılmıştır. 31.5 mm çapında pelet şeklindeki numuneler silindirik şekilli paslanmaz çelikten yapılmış kalıp içerisine yerleştirilmesiyle Carver marka hidrolik preste şekillendirilmişlerdir. Presleme basıncı olarak endüstriyel

uygulamalarda ulaşılabilecek pratik değer olan yaklaşık 30MPa basınç uygulanmıştır.

3.3.2. Sinterleme alışmaları

Bir önceki bölümde tanımlanan şekilde granül presleme yöntemi ile şekillendirilen pelet şekilli numuneler Şekil 3.1’de gösterilen ısıtma-soğutma rejimi uygulanarak 1200-1400°C aralığında 30°C ve 50°C aralıklar ile farklı sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Pelet şekilli sinterleme çalışma numuneleri için Molibden dilisid ısıtıcı elemanlara ve maksimum 1700 °C pişirme sıcaklığına sahip Nabertherm marka kutu fırın kullanılmıştır. Numuneler pişim sırasında herhangi bir şekil bozumuna uğramaması ve sinterleme sırasında serbest bir şekilde çekilebilmesi için düz bir alumina plakasında yastıklama vazifesi gören alumina tozları üzerine yerleştirilmişlerdir.



Şekil 3.1 Pelet ve şekilli numunelere ait sinterleme rejimi

3.4. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

Sinterleme çalışmasında her bir sinterleme sıcaklığı için 3’er adet pelet numunesi hazırlanmıştır. Pelet şekilli numuneler üzerinden yoğunluk ölçümü, çekilme miktarları tespit edildikten sonra aynı numuneler x-ışını difraktometresi ve ESR testleri için kullanılmıştır.

3.4.1. Yoğunluk Kazanımı

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen pelet numunelerin boyutları ve ağırlıkları ölçülerek aşağıda verilen ve yaygın olarak kullanılan Eşitlik 3.1 kullanılarak pişmiş kütle yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{(\pi \cdot r^2)h} \quad (3.1)$$

ρ = Kütle yoğunluk (gr/cm³)

m = Sinterlenmiş Peletin ağırlığı (gr)

r = Pelet çapı (cm)

h = Pelet kalınlığı (cm)

3.4.2. Çekilme Miktarı

Farklı şartlarda hazırlanmış bünyelerin sinterleme sırasında gösterecekleri boyut değişimi pelet numunelerin sinterleme öncesi ve sonrasında çaplarının ölçülmesi ve bu değerlerin Eşitlik 3.2’de verilen formülde yerine koyarak hesaplanması ile tespit edilmiştir.

$$\text{Pişme Küçülmesi\%} = \frac{\text{Sinterleme öncesi çap} - \text{Sinterleme sonrası çap}}{\text{Sinterleme öncesi çap}} \times 100 \quad (3.2)$$

Peletlerin sinterleme öncesi çapları şekillendirme için kullanılan kalıbın iç çapı olarak kabul edilmiştir. Sinterlenmiş peletlerin çap değerleri her bir pelet için birbirinden farklı dört noktanın değeri alınarak ortalama çap değeri hesaplanmıştır.

3.4.3. Mikro Yapıda Oluşan Kristal Fazların Tayini(X-Ray)

Farklı miktarlarda Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ içeren bünyelerin değişik sıcaklıklarda sinterleme sonrasında mikroyapılarında gelişen kristal fazlarının tespiti x-ışını kırınım indeksi metodu ile gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınım indeksi metodu; herhangi bir numunedeki mevcut kristal fazların belirlenmesinde en güçlü ve en sıklıkla kullanılan tekniklerden biridir. Herhangi kristal olan bir madde bir x-ışını kaynağı tarafından radyasyona tabi tutulduğunda karakteristik bir kırınım indeksi üretir. Bu durum maddenin saf kristal halde veya farklı maddelerin karışımından meydana gelmiş bir bileşen olmasından bağımsızdır. Dolayısıyla ne olduğu bilinmeyen herhangi bir maddeden elde edilen kırınım indeksi deseni bu malzemenin ne olduğunun belirlenmesi için kullanılabilir. Bu teknik **Alexander** ve **Klug** [1948] tarafından geliştirilmiştir.

Herhangi bir kırınım indeksi deseni; farklı açılarda (2 θ) açığa çıkmış bir seri çizgilere karşılık gelen şiddet değerleriyle belirginleşmiştir. Kırınım indeksi deseninde açığa çıkan çizgilerin açısız pozisyonları kullanılan x-ışını kaynağının dalga boyuna bağlıdır. Alternatif olarak kristal düzlemleri (d değerleri) arasındaki mesafeler şeklinde düşünmekte mümkündür. 0,d ve arasındaki mevcut ilişki Bragg eşitliği olarak bilinir ve aşağıda Eşitlik 3.4'te gösterildiği gibidir.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.3)$$

λ : numune üzerine düşen x-ışını dalga boyu

d : kristal kafesindeki düzlemler arası mesafe

θ : gelen x-ışını açısı veya numune yüzeyine yansıyan x-ışını açısı

n : yansımanın derecesi (sadece birinci dereceden yansımalar düşünülecek)

Bu çalışma sırasında x-ışını kırınım indeks analizleri laboratuvarlarımızda mevcut olan grafit monokromatorlu Rigaku 2200 gonyometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Burada tüp voltajı 40 Kv ve akımı 40 mA olacak şekilde ayarlanarak Cu-ka monokromatik radyasyonu kullanılarak numune analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analiz edilecek pelet şeklinde ısıtılmış numuneler kuvarz havanda kırılarak toz haline getirildikten sonra X-ışını cihazı için özel numune tutucu üzerine yerleştirilmiştir. Numune tutucu cihaza dikey konumda yerleştirildiğinden dolayı, kırılarak öğütülen numunelerin un şeklinde toz haline getirilmesi gerekmektedir. Daha sonra bu tozlar bir mikroskop camı ile üzerinden bastırılarak numune tutucudan düşmeyecek şekilde sıkıştırılmışlardır. Numuneler 2% dakika tarama hızı ve 0,01

tarama kademesinde 10 ila 70 (20) arasında taramaya tabi tutulmuşlardır. Bir bakır K- alfa x-ışını kaynağından ($\text{Cu K}\alpha=1.54050 \text{ \AA}$) üretilen x-ışını demetli numune tarafından kırınımına uğratılmıştır. Numunenin her bir 20 için 1 dönmesiyle birlikte herhangi bir 20 açısından ölçülen kırınımına uğramış ışınların şiddeti, kırınım desenlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Karakteristik bir kırınım indeks deseni farklı açılarda ve farklı şiddetlerdeki pikleri içeren bir grafik şeklinde elde edilir.

Farklı açı ve şiddetlerde açığa çıkan piklere karşılık gelen kristal kafesi düzlemler arası mesafe değeri söz konusu kristale ait standart (J.C.P.D.S. Joint Community for Powder Diffraction Standards) değerler ile karşılaştırılarak mikro yapıda gelişmiş mevcut kristal fazların belirlenmesi gerçekleştirilmiştir

3.4.4. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektroskopisi

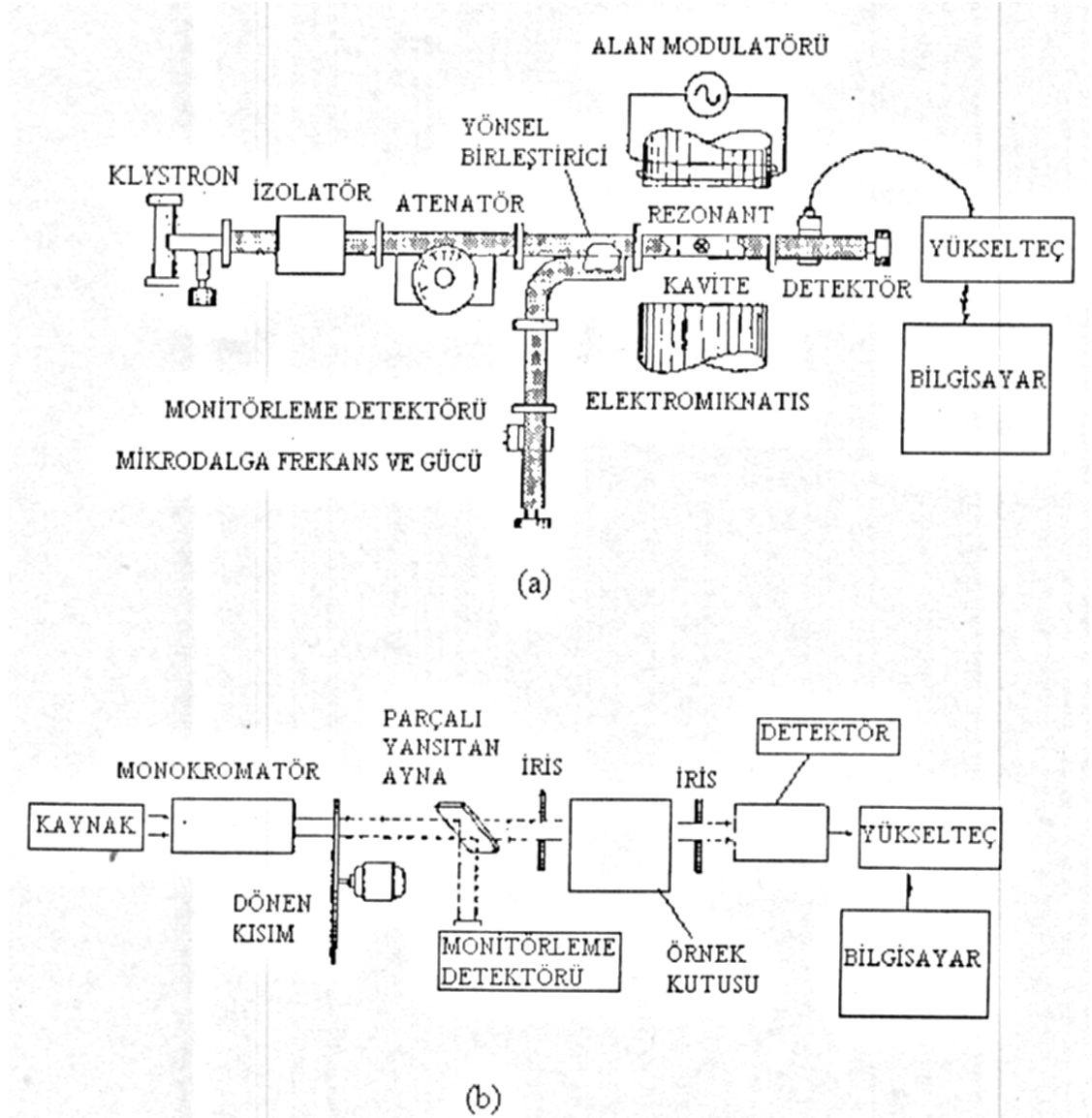
Spektrometrede sabit mikrodalga frekansında, düzgün değişen manyetik alan ile çalışılmaktadır. EPR deneyleri belirli mikrodalga frekans aralıklarında, bandlarda yapılır. Bu bandlar,

Tablo3.4 EPR sistemi için tanımlı bandlar

BAND	FREKANS(GHz)	B_{res} (G)
L	1.1	392
S	3.0	1070
X	9.75	3480
Q	34.0	12000
W	94.0	34000

EPR çalışmaları çoğunlukla X bandında yapılır. Q bandı da yaygın olarak kullanılan diğer bir banddır. X bandında yapılan EPR çalışması ESR olarak adlandırılır. Mikrodalga ESR spektrometresi manyetik dipol geçişlerinin deteksiyonu için bir alettir. Bu aletin şematik diyagramı Şekil 3.2a' da gösterilmiştir. Optik bir spektrometre de iki spektrometredeki parçaların fonksiyonunun benzerliği göstermek için Şekil 3.2b' de gösterilmiştir. Her iki spektrometrede de örnek uygun bir hücreye konulmuş ve tek dalga boylu bir

radasyona maruz bırakılmıştır. Uygun bir dedektör vasıtasıyla geçirilen radyasyonun şiddetindeki değişim tespit edilmektedir.



Şekil 3.2 (a) Bir sürekli dalga elektron paramanyetik rezonans spektrometresinin blok diyagramı (b) Bir optik spektrometresinin blok diyagramı. İletim kavitelerinin uç yüzlerinde bir iris çiftinin olduğuna dikkat edilmelidir.

EPR deney mekanizmasının mantığı, büyük bir manyetik alan içine yerleştirilmesiyle enerji düzeyleri yarılan paramanyetik örnekte, uygulanan alan ile

uyarılan geçişleri gözleyebilmektir. Bu amaç doğrultusunda EPR mekanizması şu başlıklar altında toplanabilir:

- Elektromıknatıs sistemi
- Mikrodalga kaynak sistemi
- Kavite klavuz sistemi
- Rezonatör sistemi
- Modülasyon ve algılama sistemi

3.4.4.1. Elektromıknatıs Sistemi

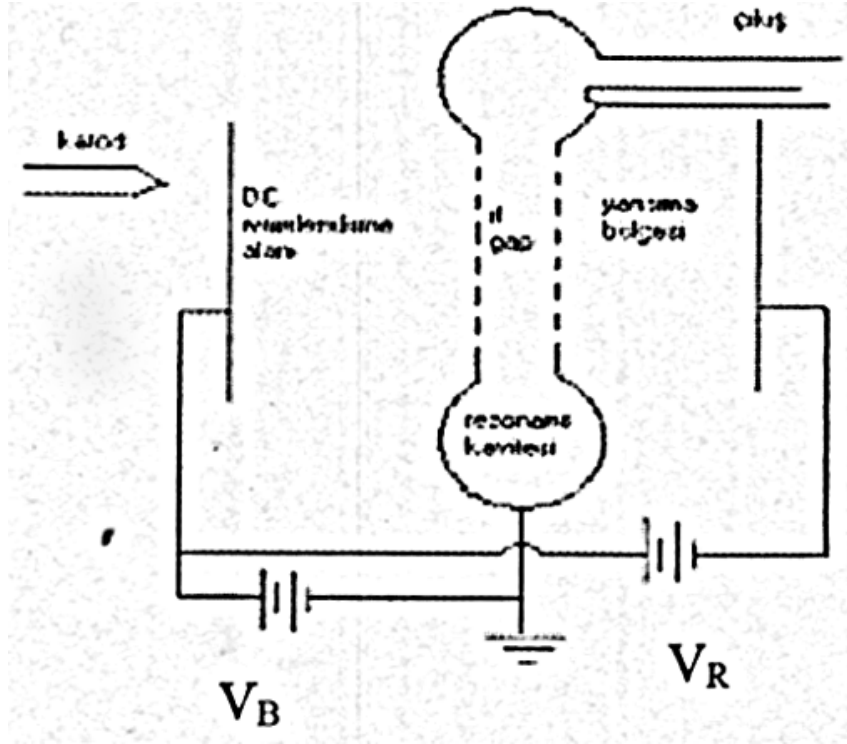
Elektromıknatıs, ferromanyetik malzeme üzerine sarılmış bir çift bobinden oluşur. Bu mıknatıs düzgün ve kararlı manyetik alan üretmektedir. Alan sabit olsun ki örneğin hacmine eşit şiddette etki etsin. Dar pikler elde etmek ve spektroskopide doğru çizgiyi elde edebilmek için, alan dalgalanması $\pm \mu T$ da korunmalıdır. Mıknatısın kararlılığı, çok iyi regüle edilmiş güç kaynağı sayesinde olur. Güç kaynağına bağlı tarama sistemi sayesinde doğrusal değişen alan elde edilir.

Bu mekanizmanın diğer bir parçasıda, Hall-effect probudur. Bu manyetik alan ile orantılı çıkış voltajı verir. Hall-effect probu mıknatıslar arası boşluğa yerleştirilerek sabitlenir. Sabitlenmiş Hall-prob voltajını korumak için, bir geribesleme sistemi sayesinde mıknatısın akımı ayarlanır.

3.4.4.2. Mikrodalga Kaynak Sistemi

Mikrodalga kaynağı olarak genellikle klistron veya gan diyodu kullanılır. Bu ikisi farklı fiziksel prensiplerde çalışır.

Klistron: küçük bir frekans aralığında mikrodalga üreten elektron tüpüdür. 500-35000 MHz aralığında frekans üretebilen klistron, sürekli dalga çıkışı 1W dan az güç verdiği için, genellikle EPR de diğer mikrodalga kaynaklarının yerine klistron tercih edilir.



Şekil 3.3 Klistron

Şekil 3.3’ de verilen klistron sisteminde, katod termoiyonikemilim sayesinde, eletron üretir. Bu elektronlar V_B rezonatör voltajı sayesinde rf kanalına (gap) doğru hızlandırılır. Kanala giren elektronlar rf frekansına sahip elektrik alana tabi tutulurlar; bu alan elektronları bir hızlandırır, bir yavaşlatır karakterdedir. Böylece elektronların hızları modüle edilmiş olur. Bu modüle edilen eletronlar rf kanalını geçtikten sonra yansıma bölgesine girerler. Bu bölgede elektron demeti şekillendirilir. Burada şekillenen elektron demeti rf kanalına geri döner. Eletron demetinin kanala uygun fazda geri dönebilmesi, V_B ve V_R voltajlarının uygun radyofrekansına ayarlanmalarına bağlıdır. RF kanalına geri dönen uygun fazdaki bu elektron demetleri, rezonans kavitesinde mikrodalga boyutunda enerji üretirler. Bu üretilen enerji klistrona bağlı taşıma kanalı ile taşınır.

Gunn Diyodu: Uygulanan gerilim kritik bir değerden yüksek olduğu zaman galyum arsenid indyum fosfat gibi malzemelerde gunn etkisi denilen periyodik yüksek frekans dalgalanmaları meydana gelir. Bu dalgalanmalar birleştirilmiş pozitif yüklü bir tabaka ile termal olarak uyarılmış eletronların toplandığı bir tabakanın oluşumundan meydana gelir. Dipol bölgesinin hızı uygulanan gerilimlerde 10^7 cm/s

civarındadır ve bu yüzden geçiş zamanı 10^{-3} cm kalınlığındaki bir örnekte 10^{-10} s dir. Böyle bir alan örneğin çevrimi başına üzerinden geçer ve oluşan X-band dalgaları (10^{10} Hz), bir rezonans kavitesi ile bir diyod birleştirilerek devam ettirilir.

Otomatik frekans kontrolü (AFK): klistronun veya gan diyodun ürettiği mikrodalga frekansını sabitler.

3.4.4.3. Kavite Klavuz Sistemi

Bu sistem, mikrodalgayı örnek üzerine taşır ve örnek ile etkileştikten sonra geri yansıyan dalgayı algılayıcı sisteme iletir. Mikrodalga koaksiyel kablolarla taşınır. Dalga klavuzları genellikle dikdörtgen şeklinde olup, iyi iletim sağlamaları amacıyla içleri altın kaplıdır.

a) İzolatör: cihazın diğer kısımlarından kaynaklanan yansımaların klistron frekansına etki etmesini önler. Yani frekansı izole eder, çevreden korur. İzolatör dalgayı tek yönde taşır. Mikrodalganın izolatörün içine sızmasını önlemek için ferrit malzemeden yapılmıştır.

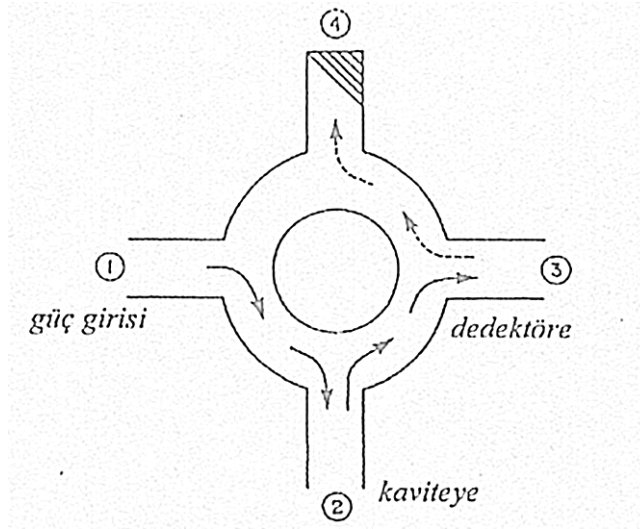
b) Atenatör: Bu cihaz bir üreteç ile kanal arasına yerleştirilir. Kanaldan geçen radyo frekansının fazını değiştirir ve genişliğini düşürür. Attenuatöre kanaldan giren dalganın gücü P_2 , Atenatör'den kanala geçen dalganın gücü P_1 ise zayıflatma terimi;

$$dB=10\log(P_1/P_2) \quad (3.4)$$

ile desibel cinsinden ifade edilir.

c) Magic T: klistrondan gelen mikrodalgayı kaviteye ve kavitede örnek ile etkileştikten sonra geri yansıyan mikrodalgayı da dedektöre yönlendirir. Birnevi kavşak görevi görür. Dört kollu bir cihazdır. Burada mikrodalga üreticinden gelen dalga eşit olarak ikiye bölünür ve birisi rezonans kavitesine diğeride ayarlama kanalına gider. Bu iki koldan geri yansıyan dalgalarda dedektöre gider.

d) Yönsel Birleştirici(Sirkülatör): Bu cihazda aynı şekilde dalganın önlendirilmesini sağlar. Sirkülatöre n . koldan giren dalga $(n+1)$. koldan çıkar.



Şekil 3.4 Dört kollu sirkülatör

e) İris: kavitenin mikrodalga girişinde, mikrodalga klavuzu ile kavite arasındaki empedans uyumunu sağlayarak kaviteye giden mikrodalganın yansımalarını minimuma indirir..

3.4.4.4. Rezonatör Sistemi

Mikrodalga ile etkileşmesi için örneğin yerleştirildiği dikdörtgen şeklinde kutudur. Farklı geometrik şekillerde de olabilir.

Mikrodalga frekansındaki dalganın dalgaboyu, santimetre mertebesinde olur. Bu rezonans kavitesi için uygundur. Rezonans olayının gerçekleşebilmesi için kavite içerisinde duran dalga oluşturulması gerekir. Bunun için de kavite boyutu ile dalgaboyunun aynı mertebede olması gerekir.

Kaviteler, Q kalite faktörleri tarafından nitelendirilir, bunlar kavitede toplanan mikrodalga enerjisinin nasıl etkinlik sağladığını gösterir. Q faktörü şöyle belirlenir:

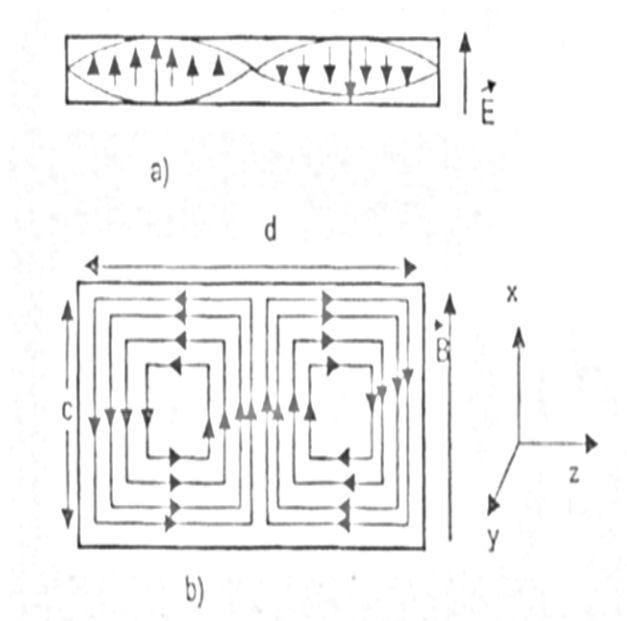
$$Q=2\pi(\text{depolanmış enerji})/\text{her devir için enerji dağılımı} \quad (3.5)$$

Her devir için enerji dağılımı ifadesi, bir mikrodalga periyodu süresince enerji kaybı miktarıdır. İyi bir rezonans spektrumu elde etmek için Q değerinin yüksek olması gerekir. Q'yu ifade etmenin başka bir yolu:

$$Q=v_{\text{res}}/\Delta v \quad (3.6)$$

Burada v_{res} kavitesinin rezonans frekansı ve Δv ise rezonansın yarı yüksekliğinin genişliğidir.

Mikrodalga'nın magnetik alan bileşeninin maksimum ve elektrik alan bileşeninin minimum olması nedeniyle magnetik enerji doğurmasının maksimum olduğu yer kavitenin merkezidir. Bu nedenle örnek kavitenin tam merkezine yerleştirilmelidir.



Şekil 3.5 TE₁₀₂ modunda çalışan bir dikdörtgen kavite. a) elektrik alan bileşeni y eksenine paraleldir ve z doğrultusunda tam bir dalga sığmaktadır. b) manyetik alna bileşeni x eksenine paraleldir. Kavitenin boyutları söz konusu mod için şöyledir: c kenarı yaklaşık yarım dalga boyu, d kenarında yaklaşık tam dalga boyu ve üçüncü kenar da yarım dalga uzunluğundan daha kısadır. O nedenle dalga'nın şiddeti üçüncü doğrultuda değişmez.

3.4.4.5. Modülasyon ve Algılama Sistemi

Bu sistem örneğin soğurduğu enerjiyi algılar ve bazı elektronik işlemlerden sonra bilgisayarda spektrumu görmemizi sağlar.

Kaviteye gönderilen mikrodalga alanının bir kısmı örnek tarafından soğurulur. Kaviteden yansıyan dalga sirkülatör vasıtasıyla dedektöre gönderilir; dedektörde köprü vasıtasıyla kaviteden gelen bu dalga ile orantılı elektrik akımı oluşur. Dolayısıyla yansıyan mikrodalga şiddeti rezonans durumunda azalacağından dedektör akımında değişme gözlenir. Böylece rezonans olayı kaydedilir. Bu sinyal de sinyal yükseltici tarafından yükseltilir ve sinyalin magnetik alana karşı değişimi kaydedilir.

Statik manyetik alan ve mikrodalga frekans değerleri rezonans bölgesinin dışındayken, mikrodalga enerji kaviteden yansıyarak kristal dedektöre gider. Bu dedektör, üzerine düşen mikrodalga gücünün kareköküyle orantılı olarak çıkış akımı verir. Rezonans durumunda yansıyarak dedektöre gelen güç azaldığında çıkış akımı değişir ve bu değişimden yararlanarak rezonans olayı gözlenir. Klistronun ışıma frekansını taramak, statik manyetik alanı taramaya göre daha zor olduğundan pratikte genellikle statik manyetik alan taranarak rezonansa ulaşılır. Kristal dedektörün gürültüsü, üzerine düşen soğurma sinyalinin frekansıyla ters orantılıdır. Bu yüzden manyetik alan ve dolayısıyla rezonans sinyali de modüle edilerek bu gürültü azaltılmaya çalışılır. Bu modülasyon frekansına çok yakın frekanslarda gürültü katkısını sınırlandırmak için küçük genlikli manyetik alan modülasyonu sağlar. Bu alan örneğin içinde bulunduğu kavitenin genellikle iç yüzeylerine, düzlemleri elektromıknatısın kutuplarına paralel olacak biçimde yerleştirilmiş iki küçük bobin tarafından oluşturulur. Dolayısıyla rezonans etrafındaki dedektör üzerine düşen mikrodalga gücü modüle edilir. Bunun ile orantılı olarak dedektör çıkışı modüle edilmiş voltaj verir.

Bu işlem için de Faz Duyarlı Algılayıcı (FDD) kullanılır. FDD iki girişli ve bir devredir. Bir girişine dedektörden sonra alçak frekans geçiren yükselticinin çıkışı, diğer uçlarına da modülasyon bobinlerine frekans veren osilatör çıkışı bağlıdır.

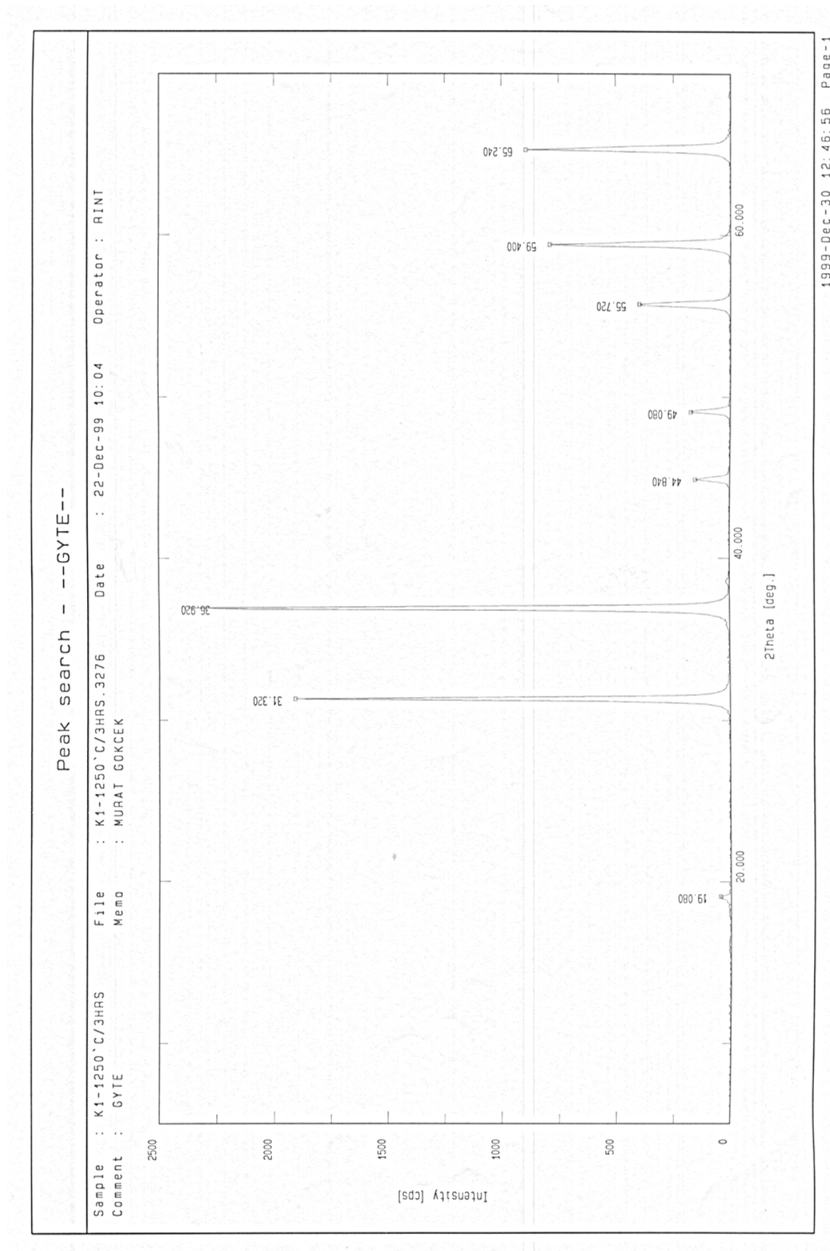
Kaynak tarafından üretilen mikrodalganın tek frekansta olmaması, incelenen sistemin enerjisindeki benzerlik, uygulanan statik alanın tam olarak homojen olmaması vb. faktörler yüzünden, rezonans geçişi, yalnızca tek bir H manyetik alan değerinde değil de H 'ın etrafında ΔH karakteristik genişliğinde bir bölgede olur. O halde statik manyetik alana, genliği rezonans eğri genişliği yanında küçük olan bir sinüsoidal alan bindirilirse, kristal dedektörün çıkışı modülasyon alanı ile aynı frekanslı ve genliği rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı sinüsoidal bir sinyal oluşturur. Kristal dedektörün bu sinyali dar bantlı bir yükselteçten geçirildikten sonra, FDD modülasyon sinyali ile karşılaştırılır. Faz duyarlı dedektörün çıkışı, şiddeti rezonans eğrisinin bulunan noktasındaki eğimi ile orantılı bir doğru gerilimdir. Bir filtreden geçirildikten sonra, bu doğru gerilim bir kaydetme sistemine gönderilir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

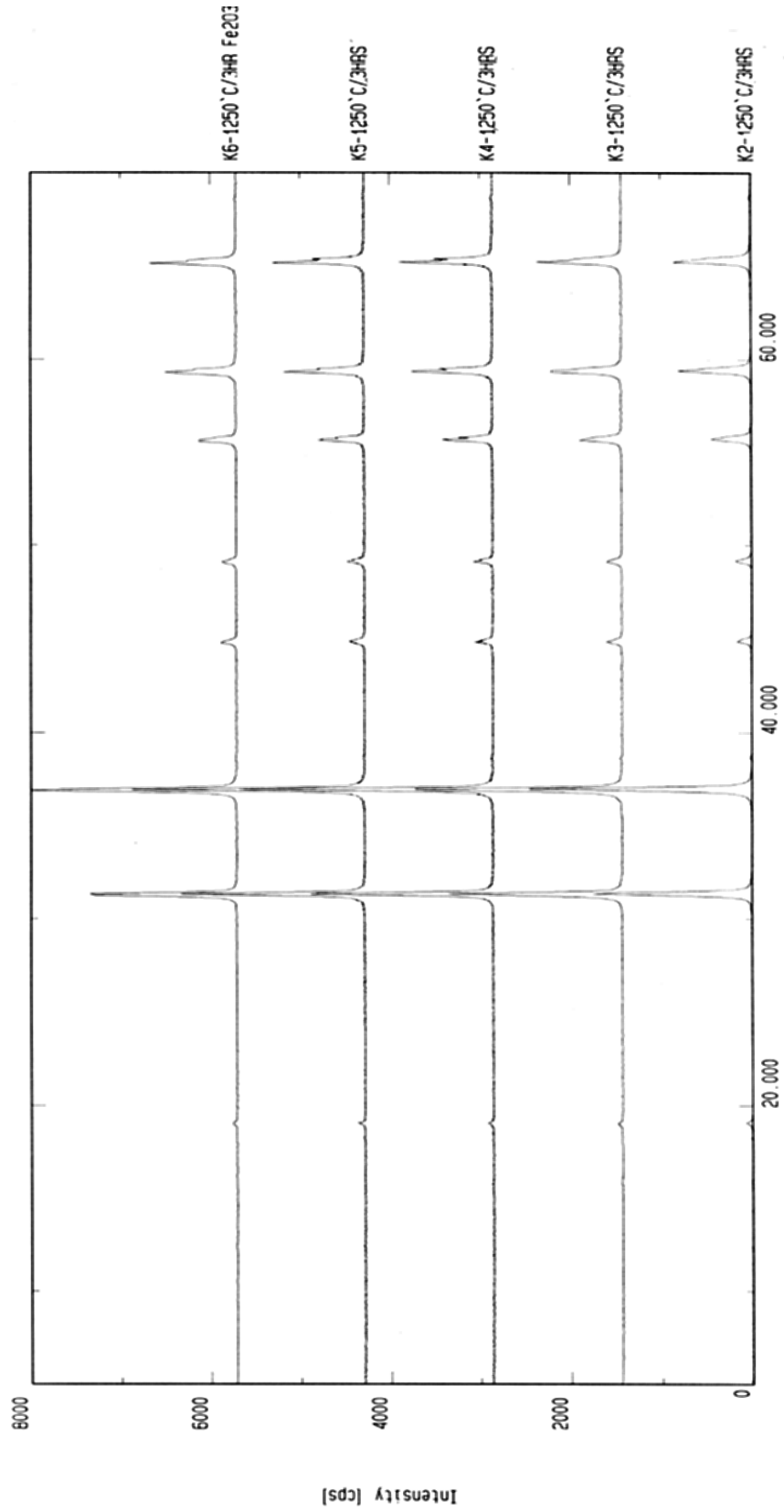
4.1. Yoğunluk Kazanımı ve Çekilme Miktarı Ölçümleri Sonuçları

Yapılan çalışmalarda, numuneler üzerindeki yoğunluk kazanımı ve çekilme miktarı ölçümleri sonucunda kayda değer bir değişikliğe rastlanmamıştır.

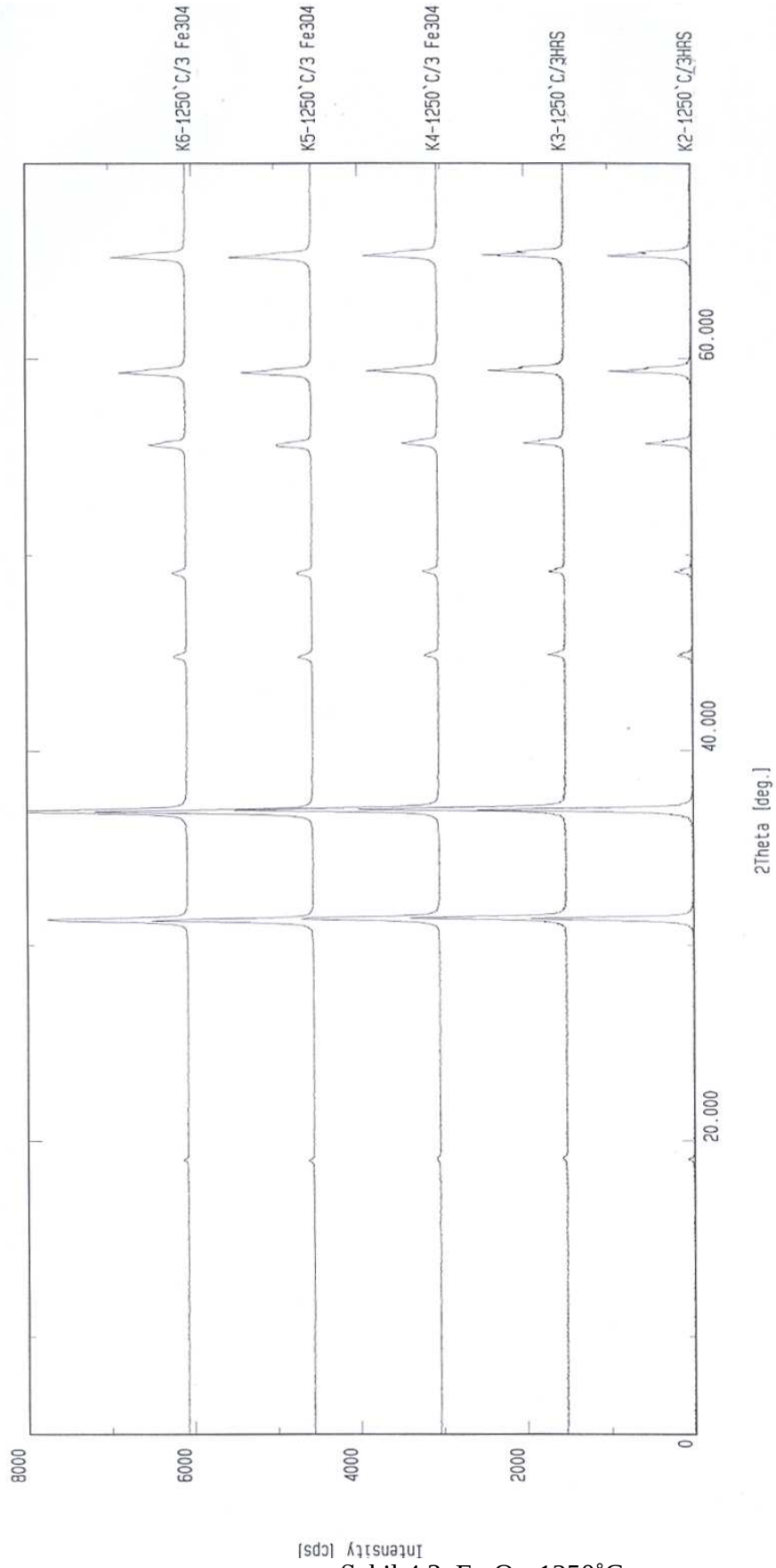
4.2. X-Ray Spektroskopisi Sonuçları ve Spinel Üretimi



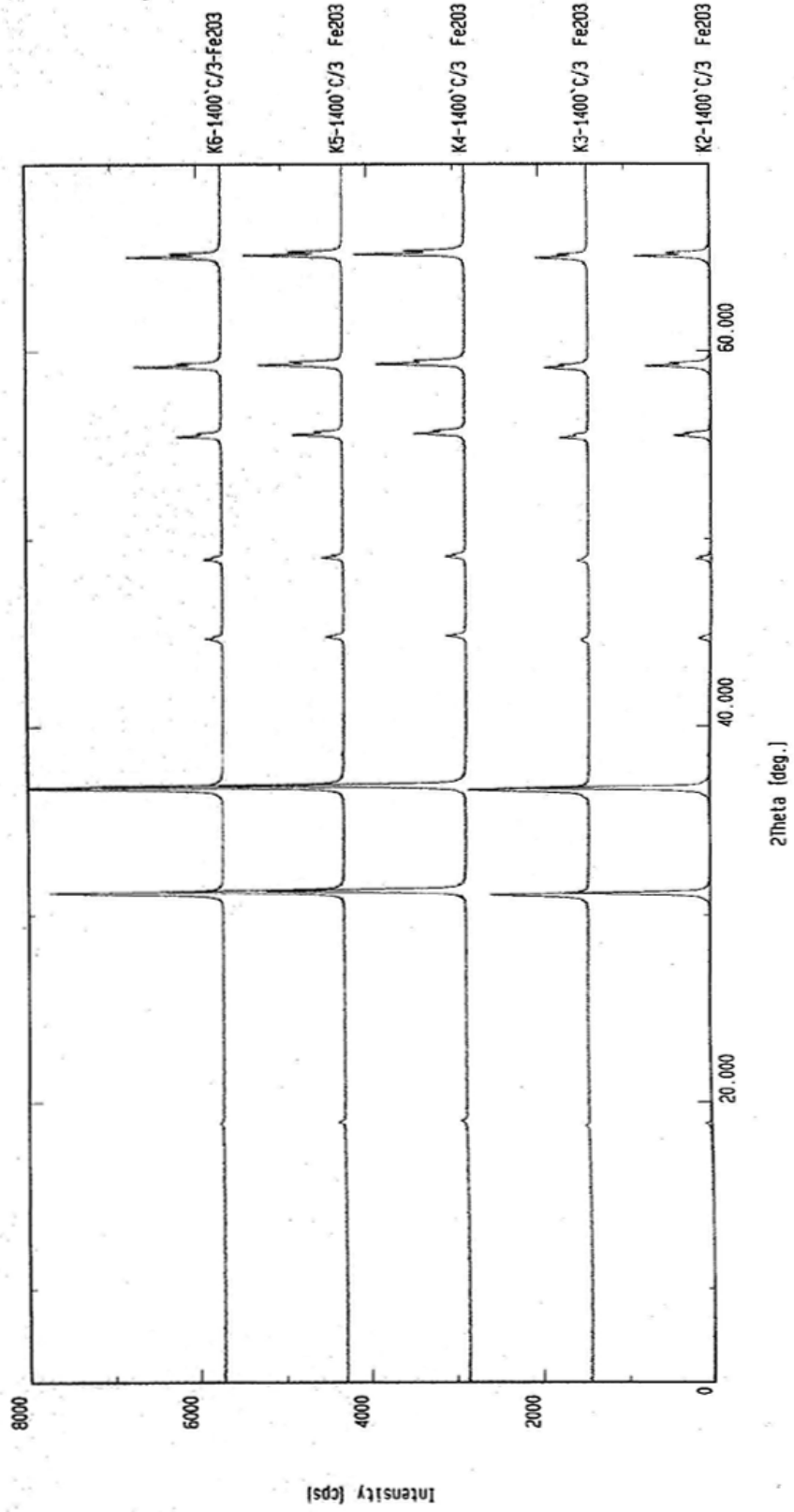
Şekil 4.1. Katkısız 1250°C



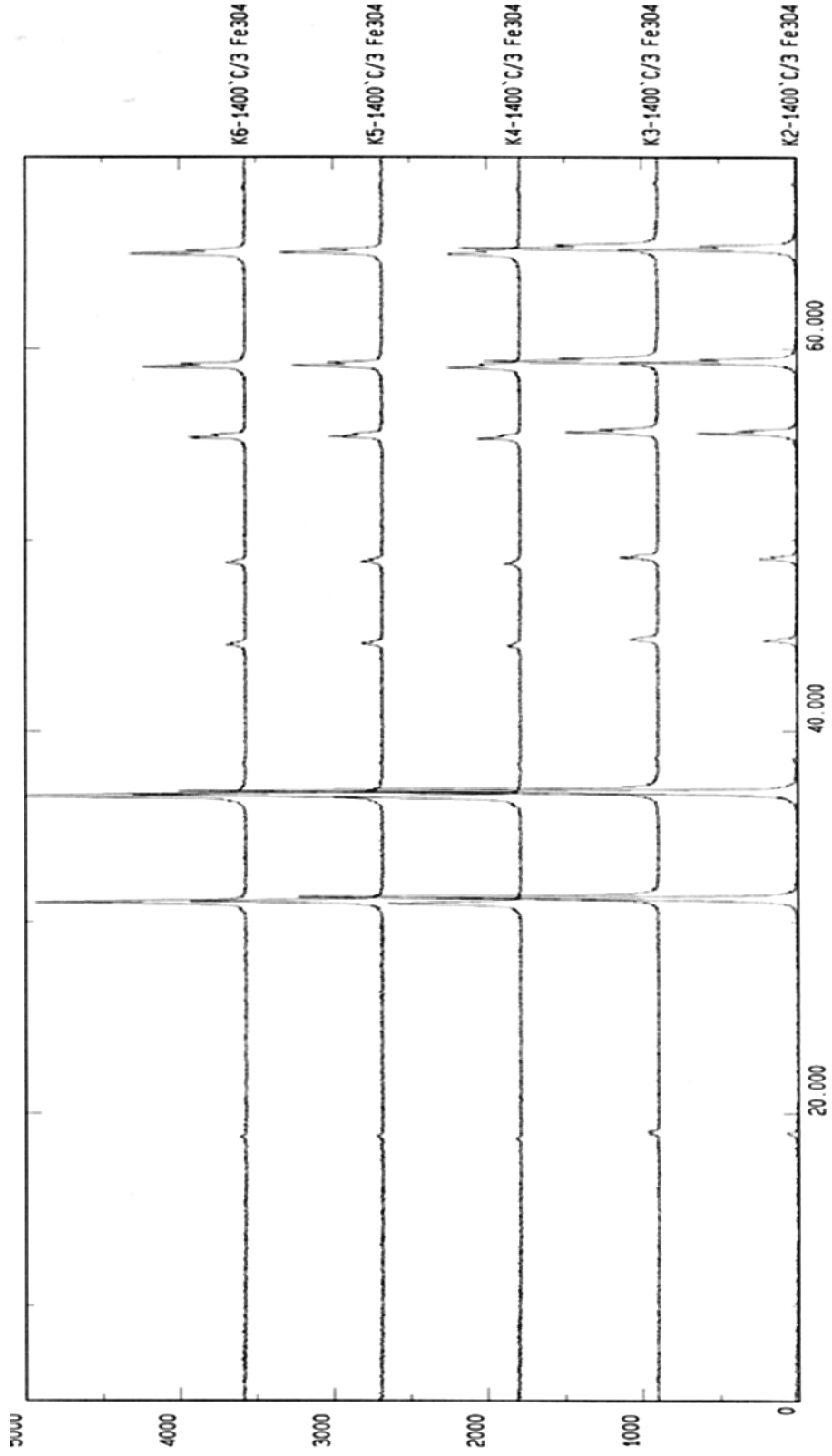
Şekil 4.2. Fe₂O₃ 1250°C



Şekil 4.3. Fe₃O₄ 1250°C



Şekil 4.4. Fe₂O₃ 1400°C

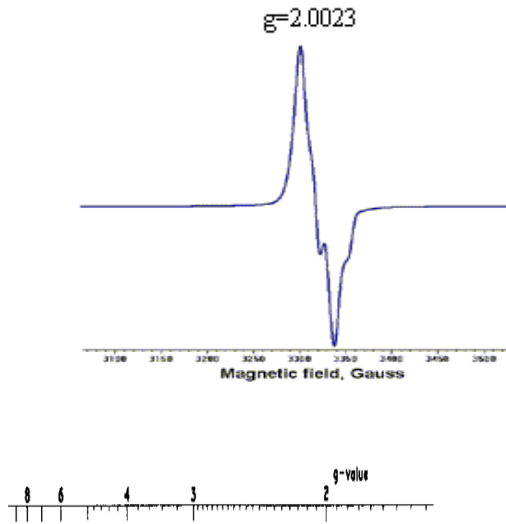


Şekil 4.5. Fe₃O₄ 1400°C

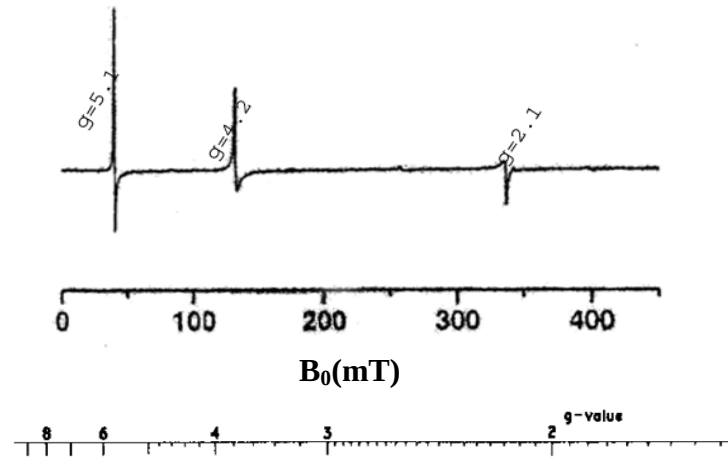
Bu çalışmadaki önceden hazırlanmış çinko alüminat spinel kompozisyonları içine Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oksitleri katıldıktan sonra yapılan x-ışını kırınım indeks analizleri, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Araştırma laboratuvarında mevcut olan grafit monokromatorlu Rigaku 2000 gönyemetresi kullanılarak yapılmıştır. Bütün grafiklerde görüldüğü üzere, x-ışını kırınım indeksi metodu ile sinterleme sonrasında numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazlar belirlenmiştir. Katkısız numuneleri gösteren ilk iki grafikten birincisinde kristal fazlar oluşmuş, ikincisinde ise çinko alümina spinelinin oluştuğu belirlenmiştir.

4.2. ESR- Spektroskopisi Sonuçları

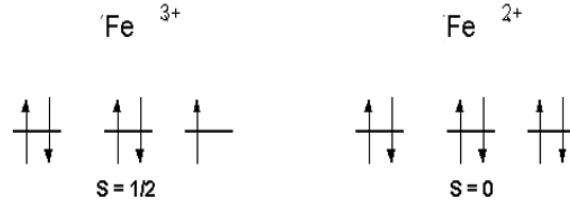
ESR spektrumları içeren grafikler, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de gösterilen Fe^{+2} ve Fe^{+3} ’ün ideal pikleri ile karşılaştırılacak, oluşmuş pikler ve oluşmamış pikler dolayısıyla da sebepleri araştırılacak, Tablo 4.1’den faydalanılarak bunların sebepleri olan iyonların yükleri, iyon yarıçapları, empürütelerin spin değerleri, sıcaklıktaki değişim ve numunelerdeki artan Fe^{+2} ve Fe^{+3} oranları gözönüne alınarak incelenecektir.



Şekil 4.6. Fe^{+2} ’nin ESR spektrumu ve tekabül eden g değeri[17]
($g=2.0023$)



Şekil 4.7. Fe^{+3} ’ün ESR spektrumu ve tekabül eden g değerleri [4-17]
($g=5.1$, $g=4.2$, $g=2.1$)



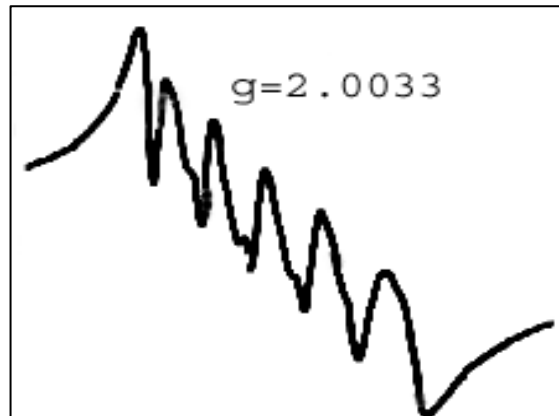
Şekil 4.8. Fe^{+3} ve Fe^{+2} 'nin spin durumları(low-spin seviyesi için)

Fe^{+3} için; $I=1/2$ 'dir ve spinelde tetrahedral konumda yer aldığı taktirde eşdeğer proton sayısı $n=2$ 'dir.O halde spektrum, $(2.n.I+1)=(2.1.1/2+1)=3$ pik içermelidir.

Fe^{+2} için; $I=0$ 'dır ve spinelde oktahedral konumda yer aldığı taktirde eşdeğer proton sayısı $n=1$ 'dir.O halde spektrum, $(2.n.I+1)=(2.1.0+1)=1$ pik içermelidir.

Tablo 4.1 Kompozisyonadaki muhtemel iyonların yükleri ve iyonik yarıçapları

Atom	Yük	İyon Yarıçapı
Fe	+2	0.74
Fe	+3	0.64
Zn	+2	0.74
Al	+3	0.50
Mn	+2	0.80
Mn	+3	0.62



Şekil 4.9. İnce yapı etkileşimi yapmış olan Mn^{+3} iyonundan elde edilen ESR spektrumu ($g=2.0033$)[18].

1250°C’de sinterlenmiş Fe_2O_3 katkılı numunelerde gelişen pikler Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Aynı oranlı numunelerin(K4) farklı sıcaklıklarda spektroskopisi yapılmıştır. Buna göre $T=293\text{K}$ ’den başlayarak $T=8\text{K}$ ’e kadar oluşan Fe^{+3} spektrumu $g=5.1$ ve $g=4.2$ ’lik pikleri için gözlemlenmişlerdir. Fe^{+2} spektrumu ise gözlemlenmemiştir. Fe’nin yapıya Fe^{+3} olarak dahil olması iyon yarıçapı açısından bakıldığında Fe^{+2} ’ye göre oldukça kolaydır. Fe^{+3} ’ün $g=2.1$ ’lik pikin gözlenmeyişi, literatürden hareketle Fe^{+3} ’ün spinel yapı haricinde mullit içinde parçacık(cluster) olarak bulunmayışına(ki renklenme sinterleme sonrası kaybolmuştur) yorumlanabilir. Fe^{+3} ’ün $g=5.1$ ’lik piki, spinel yapıda oktahedral konumda, $g=4.2$ ’lik piki ise Fe^{+3} ’ün tetrahedral yapıda bulunduğunu gösterir. Bu durumda Fe^{+3} , ZnAl_2O_4 spineli içinde Al^{+3} ’ün yerini alacaktır (ZnFe_2O_4). $g=5.1$ ’lik pik ise Fe^{+3} ’ün oktahedralde Zn’nin yerini aldığını gösterir. Literatürde Fe^{+2} ’nin ZnAl_2O_4 spineli içinde Zn^{+2} ’nin yerini alarak FeAl_2O_4 spinelini ihmal edilecek miktarda oluşturduğundan bahsedilmektedir. İhmal edilecek miktarda oluşmasının sebebi, lokal gerginliklerin tam olarak ortadan kaldırılamaması ve Fe^{+3} ’ün bünyeye Fe^{+2} ’ye nazaran daha kolay adapte olduğu düşüncesine bağlanabilir. Bu da tavlama sıcaklığı ve diğer mekanik parametrelerin değiştirilmesiyle tekrar incelenmelidir. O halde karışıma bir şekilde girmiş olan Mn iyonunun Fe^{+2} iyonunun spektrumunu baskıladığı söylenebilir, zira g değerleri birbirine çok yakındır. Spinelden dışarı kusulan Zn^{+2} ve Al^{+3} iyonları ise pozitif yüklü olmalarından ötürü oksijen üçlüsüne doğru hareket edeceklerdir. İyonik yarıçapların ve iyon yüklerinin karşılaştırılması bu açıklamaları makul kılmaktadır. Ayrıca sıcaklık düştükçe azaldığı izlenen spektrumda, bant genişlikleri gittikçe azalmış, piklerin şiddetleri artmıştır. Bu da relaksasyon süresinin azalması ile ortaya çıkan sonuçlara uymaktadır.

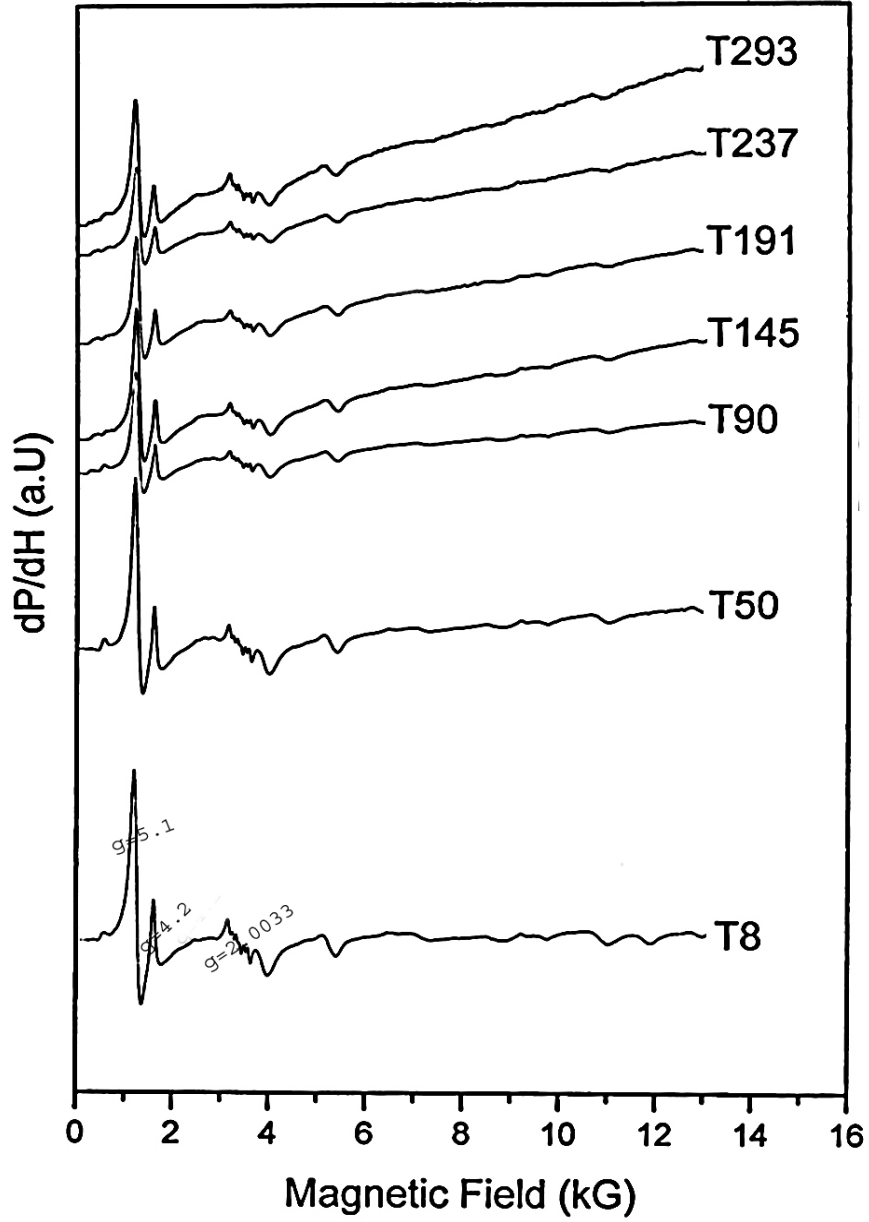
Şekil 4.6. da ise Fe_3O_4 katkılı numunelerin farklı sıcaklıklarda ESR grafiği görülmektedir. Bu grafikte Fe^{+3} ’ün pikleri sıcaklık düştükçe daha gözlenir hale gelmektedir. Fe^{+3} ’ün mullit yapıda bulunduğunu gösteren pik ise gözlenememektedir. Diğer iki pikinin gözlenebilmesi ise Fe^{+3} ’ün, spinelin oktahedral ve tetrahedral kısımlarında yeraldığını gösterir. Fe^{+2} ’nin gözlemlenememesi, literatürde de belirtildiği gibi çok az miktarda oluşmasına bağlanabilir. O zaman sinterleme ve karıştırma sırasında oluşan iyonlar arası yer değiştirmelerin hala Fe^{+3} lehine olduğu söylenebilir. Sıcaklık azaldıkça piklerin bant genişliklerinin azaldığı ve şiddetlerinin daha kolay gözlenebildiği görülmektedir.

1400°C’de sinterlenmiş Fe_2O_3 katkılı numunelerde gelişen pikler Şekil 4.3’de gösterilmektedir. Fe^{+3} ve Mn^{+2} ’nin karakteristik spektrumları gözlenebilmektedir. Fe^{+3} ’ün $g=5.1$ ’lik piki spinel yapıda oktahedralde, $g=4.2$ ’lik piki ise yapıda tetrahedral içinde yer aldığını göstermektedir. $g=2.1$ ’lik pikinin gözlenmemesi ise mullit içinde Fe^{+3} bulunmadığı (gerek iyon yük değeri gerekse iyon yarıçapı bakımından desteklenmektedir) ve yapıya tamamen dahil olduğunu gösterir. Piklerin gittikçe şiddetlenmesi ve bant genişliklerinin artması konsantrasyon artışıyla ilgilidir. K2’den itibaren kolay izlenen Mn için; Mn’nın nükleer spini $I=5/2$ ve $n=1$ olduğundan $(2.n.I+1)=(2.1.5/2+1)=6$ pik gözlemlenmelidir. Ancak 7 olan pik sayısı, düşük oranda yapıya dahil olmuş Fe^{+2} ’yi akla getirmektedir (FeAl_2O_4). K6’da Mn spektrumunun gözlenmemesi, artan Fe konsantrasyonu ile oluşan Fe^{+2} spinelinin verildiği sinyalin, düşük Mn miktarının verdiği sinyali baskılamasına bağlanabilir.

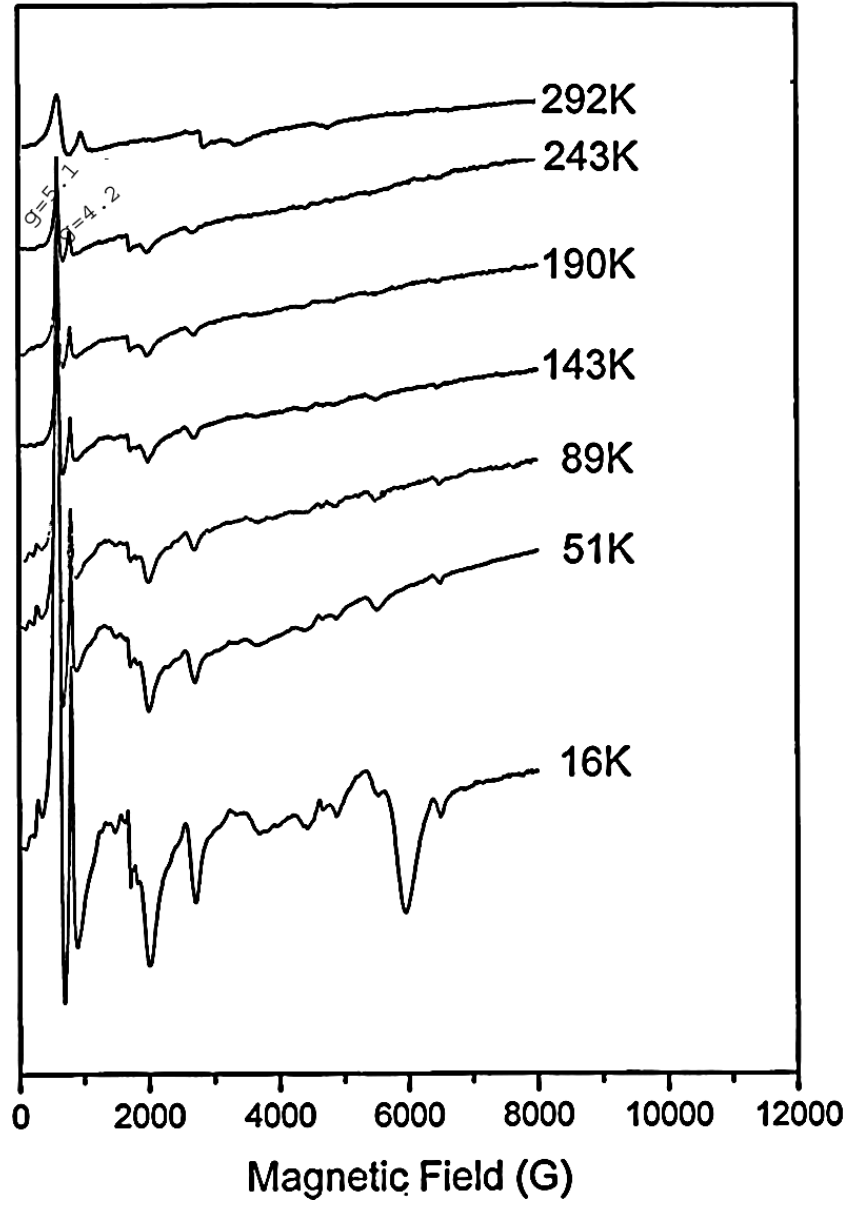
1400°C’de sinterlenmiş Fe_3O_4 numunelerinde Fe^{+3} ve Fe^{+2} spektrumunu gösteren pikler açıkça görülmektedir (Şekil 4.4). Artan Fe konsantrasyonu ile birlikte bant genişliği oluşmakla beraber, Fe^{+3} ’ün şiddetinde ciddi bir artış oluşmamış, Fe^{+2} ’nin şiddeti ise K6’da max olacak şekilde artmıştır. Fe^{+2} için gelişen $g=2.0023$ ’lük pik açıkça görülebilmektedir. Mn’nın piklerinden kaynaklanabilecek pikler ise K3’de gözlenebilmekte, daha sonra gözlenmemektedir. Mn’nın spinel yapı içinde bulunma durumu ancak bir şekilde, o da literatürde bahsedildiği gibi, Fe^{+3} den büyük, Al^{+3} ’den çok çok büyük olmasına rağmen Fe^{+3} yerine Al^{+3} ’ün boşluğuna girmesiyle söz konusu olabilir. Mn’nın piklerinin K3’den sonra gözlenmemesi ise, g değerlerinin birbirlerine çok yakın olmasından ötürü Fe^{+2} ’nin piki tarafından baskılandığı kanısını oluşturmaktadır. Ancak Fe^{+2} ’nin artan şiddeti (özellikle Fe_3O_4 için), sıcaklık ve konsantrasyon artışıyla lokal gerilmelerin büyük Fe^{+2} iyonunun bünyeye girmesine engel olacak direncinin azaldığı veya Fe^{+2} iyonun tıpkı Fe^{+3} iyonu gibi bünyeye artan konsantrasyon ve sıcaklık şartıyla adaptasyonunun olduğu düşünceleriyle açıklanabilir.

Sonuç olarak, numunelerde sinterleme sonrası Fe^{+2} ve Fe^{+3} kaynaklı mavi-yeşil ve kırmızı-kahverengi renklenmenin kaybolması, Fe’in spinel yapı içinde öncelikle daha küçük iyonik yarıçapa haiz olması ve kolay ortam adaptasyonu sebebiyle Fe^{+3} olarak, artan konsantrasyon ve sıcaklıkta ise spinel yapının dolayısıyla Zn^{+2} iyonun boşluğunun zorlanıp bozunmasıyla ve literatürden de hareketle yükselen sıcaklıkla

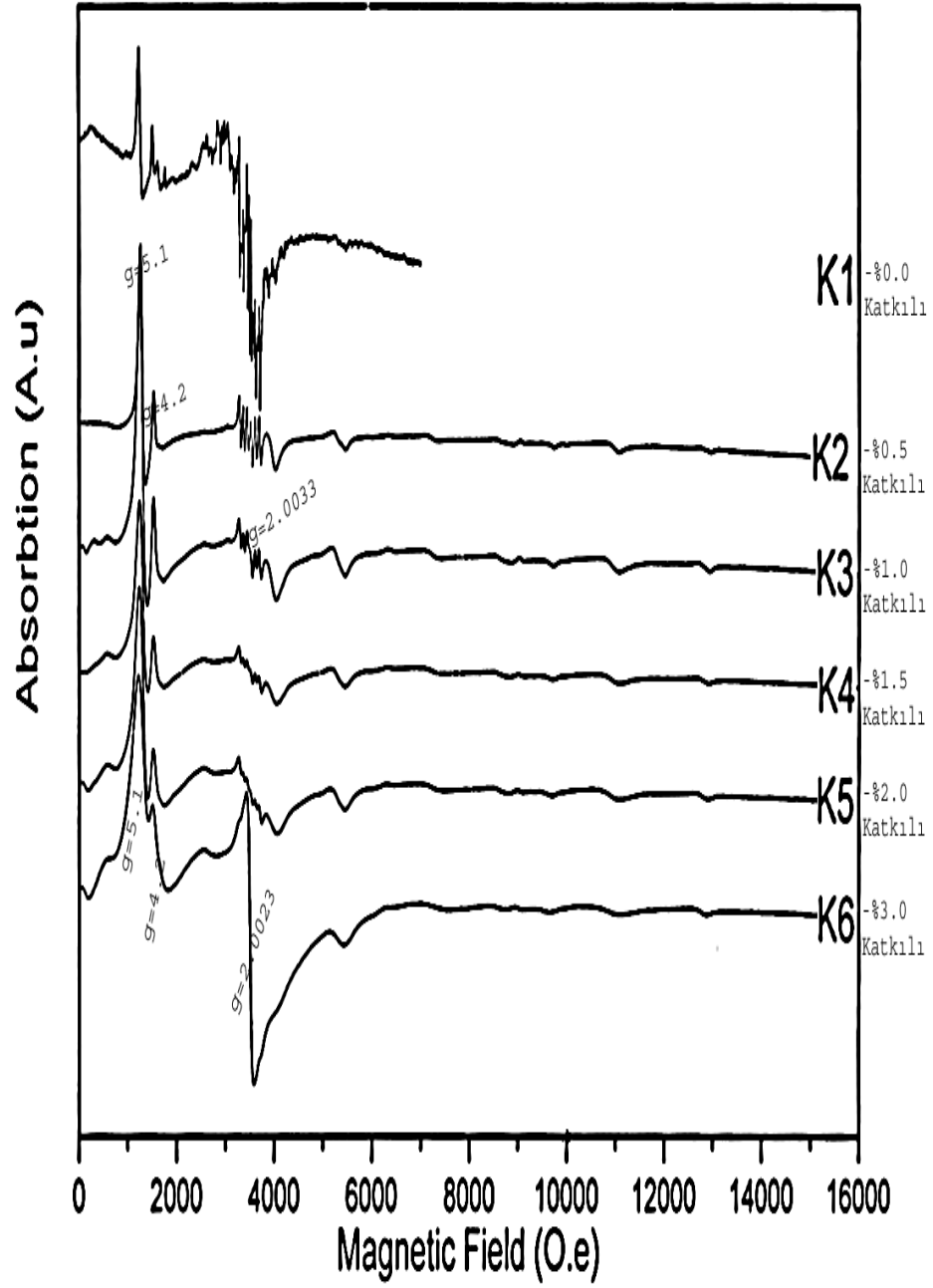
artan oksijen kısmi gaz basıncı sonucu ortaya çıkan oksijen aktivitesindeki yükseliş ile, Fe^{+2} olarak spinel bünyesine dahil edildiği düşünceleriyle açıklanabilir.



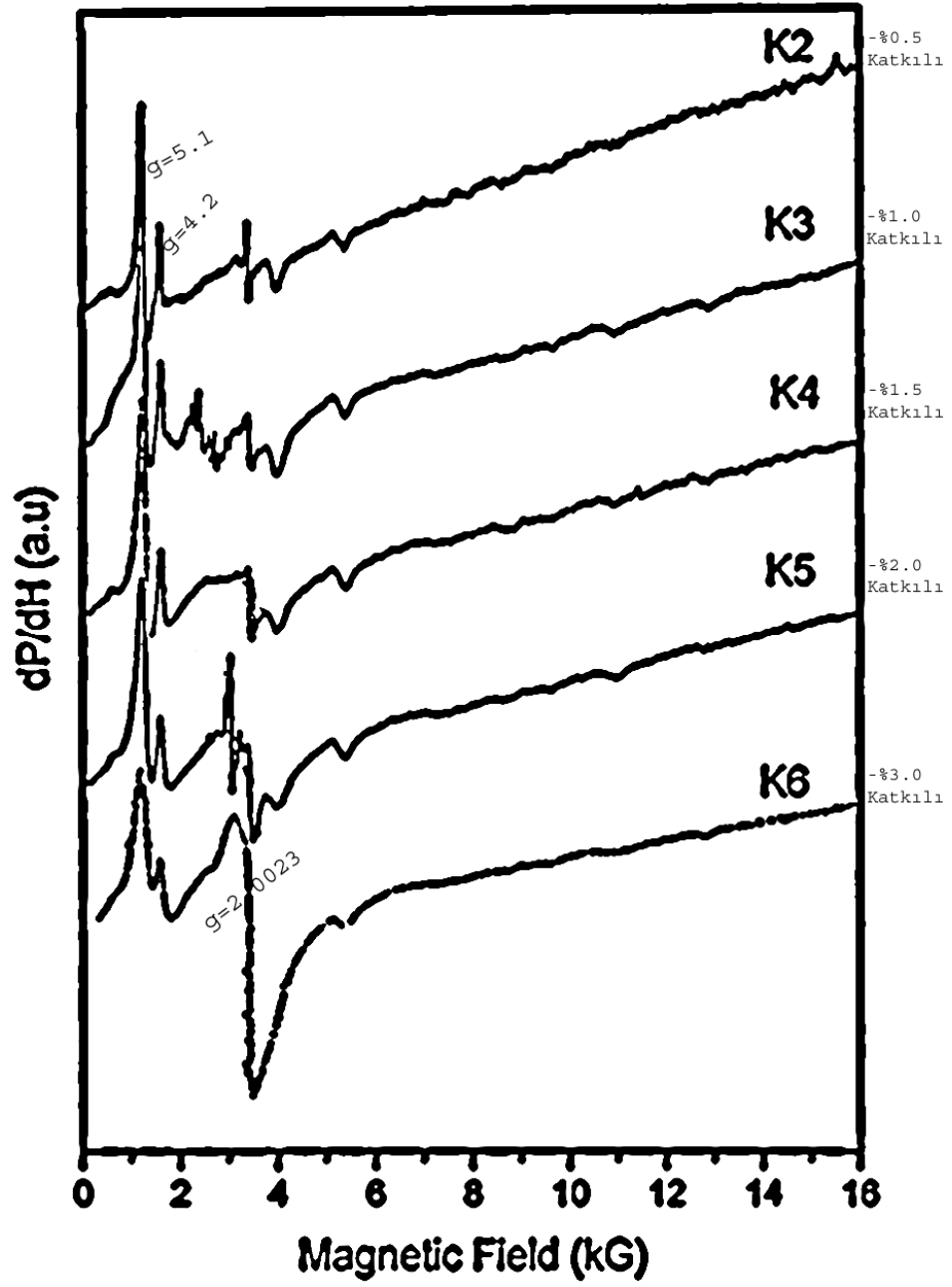
Şekil 4.10 K₄(Fe₂O₃) katkılı numunelerin farklı sıcaklıklarda ESR grafiği



Şekil 4.11 $K_4(Fe_3O_4)$ katkılı numunelerin farklı sıcaklıklarda ESR grafiği



Şekil 4.12 1400°C’de sinterlenmiş Fe_2O_3 katkılı numunelerin ESR grafiği



Şekil 4.13 1400°C’de sinterlenmiş Fe₃O₄ katkılı numunelerin ESR grafiği

KAYNAKLAR

- 1-Anthony R. Moon and Matthew R. Philips “Iron and Spinel Precipitation in Iron-Doped Sapphire”, J. Am. Ceram. Soc., 74[4] 865-68 (1991).
- 2-Zheng Wen-Chen “Impurity displacement of Fe^{3+} ion in Al_2O_3 crystal”, Physica B 245 119-122 (1998).
- 3-Ibrar Eyub, Frank J. Berry, Robert L. Bilsborrow, Örn Helgason, Roberto C. Mercader, Elaine A. Moore, Silvana J. Stewart and Paul G. Wynn “Influence of Zinc Doping on the Structural and Magnetic Properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ” J. Solid State Chemistry 156, 408-414 (2001).
- 4-J. Y. Buzare, G. Silly, J. Klein, G. Scholz, R. Stösser and M Nofz “Electron Paramagnetic Resonance Investigations of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders Doped with Fe^{3+} ions:Experiments and Simulations” J.Physics:Condensed Matter 14, 10331-10348 (2002).
- 5-S. P. Chaudri and S.K.Patra “Electron Paramagnetic Resonance and Mössbauer spectroscopy of transition metal ion doped mullite” Journal of Materials Science 35, 4735-4741 (2000).
- 6-Amedee Djemai, Georges Calas and Jean Pierre Muller “Role of Structural Fe(III) and Iron Oxide Nanophases in Mullite Coloration” Journal of American Ceramic Society, 84[7] ,1627-31 (2001).
- 7-Ahmet Capoglu “Elimination of Discoloration In Reformulated Bone China” Journal of the European Ceramic Society, <http://www.sciencedirect.com> (2004)
- 8-Weyl, W. A. , Coloured Glasses, Society of Glass Technology, Sheffield, England, (1978).

9-H.A.Farach and C.P. Poole, Jr., Department of Physics and Astronomy University of South Carolina, “Overview of Electron Spin Resonance and Its Applications” <http://www.interscientia.it> .

10-Prof. Dr. Attila Yıldız ve Prof. Dr. Ömer Genç Hacettepe,Üniversitesi Fen Fakültesi, “Enstrümental Analiz”, s.135-149, 1993.

11-Yrd. Doç. Dr. Bulat Ramaev, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, ESR Ders Notları

12-Yrd.Doç.Dr. Güner Sümer,Eskişehir Üniversitesi Öğretim Üyesi “Endüstriyel Seramikler Cilt.I”, s.250-255, 1988.

13- Yrd.Doç.Dr. Güner Sümer,Eskişehir Üniversitesi Öğretim Üyesi “Endüstriyel Seramikler Cilt.II”, s.597-598, 1992.

14-R.M.German, “Powder Metallurgy Science”, MPIF, Princeton, NJ,1984.

15-F.Thümmeler and R.Oberacker, “Introduction to Powder Metallurgy”, The Institute of Materials, 1993.

16- R.M.German, “Powder Metallurgy Science”, MPIF, Princeton, NJ,1994

17- Course materials for BS327, Department of Biological Sciences, University of Essex, <http://courses.essex.ac.uk/bs/bs327/>

18-Alex Punnose and M.S. Seehra, “Structural and Electronic Properties of Catalysts and their Relationship to Product Distribution”,Physics Department, West Virginia University, <http://www.cffls.uky.edu/C1/2002%20meeting/WVU%20Seehra.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Kırklareli'nin Demirköy ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimi babasının memuriyetinden dolayı çeşitli illerde bitirdikten sonra lise eğitimini Sultanahmet Teknik Lisesi Elektrik Bölümü'nde tamamladı. Lisans eğitimini ise Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği programında yaptı. Halen İstanbul Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Makina Bölümü'nde sözleşmeli olarak öğretim görevliliği ve devlet lisesinde İngilizce ve Fizik Öğretmenliği yapmaktadır.