

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL ZEOLİTTEN ÜRETİLEN KORDİYERİTİN
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Mühendisi Tuğba TUNÇ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKIRAN

Haziran 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ZEOLİTTEN ÜRETİLEN KORDİYERİTİN
KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Mühendisi Tuğba TUNÇ

Enstitü Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Bu tez 24 / 06 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr.
A. Şükran DEMİRKIRAN
Jüri Başkanı



Doç. Dr.
Şenol YILMAZ
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Zafer TATLI
Üye

TEŞEKKÜR

En başta bugünlere gelmemde en büyük emek sahibi olan ve her adımında bana güvenen, maddi manevi destek veren anneme ve babama,

Bu konuda çalışmama olanak sağlayan, fikirleriyle beni yönlendiren danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. A. Şükran DEMİRKİRAN'a,

Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN ve Doç. Dr. Kenan YILDIZ başta olmak üzere, bölüm hocalarımıza ve asistanlara,

SEM ve XRD analizlerinin yapılmasında emeği geçen Uzman Fuat KAYIŞ'a,

2011-50-01-063 nolu proje kapsamında sağlamış oldukları maddi destek nedeniyle Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığına,

Sadece tez konusunda değil her konuda bana yardımcı olan, destek veren ve hayatımda olmasından dolayı mutluluk duyduğum Metalurji ve Malzeme Mühendisi Safa PARLAK'a,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY.....	xvii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
ZEOLİT.....	3
2.1. Zeolitlerin Yapısı.....	3
2.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	7
2.2.1. Kirlilik kontrolü.....	8
2.2.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi.....	8
2.2.1.2. Atık suların temizlenmesi.....	8
2.2.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi.....	9
2.2.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi.....	9
2.2.1.5. Oksijen üretimi.....	9
2.2.1.6. Çöp depo alanları.....	9
2.2.2. Enerji.....	10
2.2.2.1. Kömür yatak işletmeleri.....	10
2.2.2.2. Doğal gazların saflaştırılması.....	10
2.2.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma.....	10

2.2.2.4. Petrol ürünleri üretimi.....	11
2.2.3. Tarım ve hayvancılık.....	11
2.2.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması.....	11
2.2.3.2. Tarımsal mücadele.....	11
2.2.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü.....	11
2.2.3.4. Besicilik.....	12
2.2.3.5. Organik atıkların muamelesi.....	12
2.2.3.6. Su kültürü.....	12
2.2.4. Madencilik ve metalurji.....	13
2.2.4.1. Maden yataklarının aranması.....	13
2.2.4.2. Metalurji.....	13
2.2.5. Diğer kullanım alanları.....	13
2.2.5.1. Kâğıt endüstrisi.....	13
2.2.5.2. İnşaat sektörü.....	14
2.2.5.3. Sağlık sektörü.....	14
2.2.5.4. Deterjan sektörü.....	14
2.3. Zeolit Yatakları ve İşletilmesi.....	15
BÖLÜM 3.	
KORDİYERİT.....	
3.1. Kordiyeritin Kristal Yapısı ve Polimorfizmi.....	17
3.2. Kordiyerit Seramik Üretimi.....	23
3.2.1. MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ sistemi.....	23
3.2.2. Kordiyerit seramik üretim yöntemleri ve kullanılan hammadeler.....	26
3.2.3. Kordiyerit seramiklerin özellikleri.....	28
3.2.4. Kordiyerit seramiklerin kullanım alanları.....	29
BÖLÜM 4.	
MEKANİK AKTİVASYON.....	
4.1. Katıların Mekanokimyası.....	32
4.1.1. Mekanokimyanın tarihi	32
4.1.2. Mekanokimyada modeller ve teoriler.....	34

4.1.2.1. Sıcak nokta (hot spot) teorisi.....	34
4.1.2.2. Magma – plazma modeli.....	35
4.1.2.3. Küresel model.....	36
4.1.2.4. Dislokasyon ve fonon teorisi.....	37
4.1.2.5. Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi.....	37
4.1.2.6. Kinetik model.....	38
4.1.2.7. Impulse (tahrik) modeli.....	38
4.1.2.8. Enerji denge teorisi.....	39
4.1.2.9. Kıyaslama (analogy) modeli.....	39
4.2. Mekanik Aktivasyon.....	39
4.2.1. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar.....	41
BÖLÜM 5.	
SİNERLEME.....	43
5.1. Katı- Hal Sinterlemesi.....	44
5.1.1. Sinterleme Hızı.....	45
5.2. Buhar – Faz Sinterlemesi.....	46
5.3. Sıvı Faz Sinterlemesi.....	46
5.4. Reaktif – Sıvı Sinterlemesi.....	47
BÖLÜM 6.	
DENEYSELÇALIŞMALAR.....	49
6.1. Deney Programı.....	49
6.1.1. Toz Hazırlama.....	50
6.1.1.1. Mekanik aktivasyon ile toz hazırlama.....	50
6.1.1.2. Kimyasal aktivasyon ile toz hazırlama.....	51
6.1.2. Bulk malzeme üretimi.....	53
6.1.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	53
6.1.3.1. Zeolitin karakterizasyonu	53
6.1.3.2. Mekanik ve kimyasal olarak aktive edilmiş tozların karakterizasyonu.....	55
6.1.3.3. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu.....	56

BÖLÜM 7.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	60
7.1. Zeolitin Karakterizasyonu.....	60
7.1.1. Yoğunluk tespiti.....	60
7.1.2. XRF analiz sonuçları.....	60
7.1.3. XRD analiz sonuçları.....	60
7.2. Mekanik Olarak Aktive Edilmiş Tozların Karakterizasyonu.....	62
7.2.1. XRD analiz sonuçları.....	63
7.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları.....	65
7.2.3. Partikül boyut analizi.....	70
7.2.4. Yüzey alanı ölçümü.....	72
7.2.5. Yoğunluk ölçümü.....	72
7.2.6. Diferansiyel termal analiz ve termogravimetri analizleri (DTA-TG).....	73
7.3. Kimyasal Olarak Aktive Edilmiş Tozların Karakterizasyonu.....	75
7.3.1. XRD analiz sonuçları.....	75
7.3.2. XRF analiz sonuçları.....	75
7.3.3. Diğer karakterizasyon çalışmaları.....	76
7.4. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	79
7.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD).....	79
7.4.2. Mikroyapı incelemeleri.....	85
7.4.3. Toplam ağırlık kaybı, toplam boyutsal ve hacimsel küçülmenin hesaplanması.....	108
7.4.4. Bulk yoğunluk, su emme ve görünür gözenek yüzdelерinin hesaplanması.....	113
7.4.5. Sertlik değerlerinin ölçümü.....	117

BÖLÜM 8.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	120
---------------------------	-----

KAYNAKLAR.....	125
----------------	-----

ÖZGEÇMİŞ.....	131
---------------	-----

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

μm	: 10^{-4} cm
AFM	:Atomik Kuvvet Mikroskobu
ASTM	: Malzemeler ve Testler için Amerikan Derneği Standardı
D_{10}	:Birikimli Dağılımda %10'daki Parçacık Boyutu
D_{50}	:Birikimli Dağılımda %50'deki Parçacık Boyutu
D_{90}	:Birikimli Dağılımda %90'daki Parçacık Boyutu
DTA	:Diferansiyel Termal analiz
rpm	:Dakikadaki Dönüş Sayısı
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	:Termogravimetri Analizi
XRD	:X – Işınları Difraksiyon Analizi
XRF	:X – Işınları Floresans Analizi
Δ	:Bozunum İndeksi
ε	:Dielektrik Sabiti
ρ	:Direnç

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Zeolitlerin yapı şekilleri.....	4
Şekil 2.2	Türkiye'deki zeolit yatakları.....	16
Şekil 3.1	Ortorombik kordiyeritin polihedral yapısal modeli.....	19
Şekil 3.2	a) Indialit, b) kordiyerit kristal yapısı.....	20
Şekil 3.3	Distorsiyon indeksi parametresinin xrd ile saptanması.....	22
Şekil 3.4	MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ faz diyagramı.....	23
Şekil 3.5	Faz diyagramında bölgelere göre oluşan fazlar.....	25
Şekil 3.6	Katalitik konvertör sistemi.....	31
Şekil 3.7	Kordiyerit seramiklerden üretilen su filtreleri.....	31
Şekil 4.1	Yaş öğütme için koloidal değirmen.....	33
Şekil 4.2	İlk mekanokimyasal reaktör.....	34
Şekil 4.3	Magma – Plazma modeli.....	35
Şekil 4.4	Küresel modellerle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri..	37
Şekil 4.5	Mekanik hareketin tahrik karakteri.....	38
Şekil 4.6	Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi.....	40
Şekil 4.7	Katıların mekanik aktivasyonu ile sağlanan hatalar.....	41
Şekil 4.8	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri.....	42
Şekil 4.9	Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri.....	42
Şekil 5.1	Sinterleme esnasında tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile por morfolojisindeki değişim.....	43
Şekil 5.2	Bir noktada kontakt ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli.....	45
Şekil 5.3	Buharlaştırma-kondensasyonla sinterlemede ilk aşamalar.....	46
Şekil 5.4	Sıvı faz sinterlemesi uygulanabilir ikili sistemler.....	47
Şekil 5.5	Tozlar arasında bulunan sıvı damlası ile tozları bir arada tutulması.....	48

Şekil 6.1	Deneysel çalışmalardaki işlem sırası.....	49
Şekil 6.2	Mekanik aktivasyon işlem sırası.....	50
Şekil 6.3	Kimyasal aktivasyon işlemi deney düzeneği.....	51
Şekil 6.4	Kimyasal aktivasyon işlem sırası.....	52
Şekil 7.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin XRD paterni.....	62
Şekil 7.2	Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilen zeolit +Al ₂ O ₃ + MgO tozlarının 2 ve 3 boyutlu XRD paternleri.....	64
Şekil 7.3	Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografları.....	66
Şekil 7.4	30 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografı ve EDS analizleri.....	67
Şekil 7.5	60 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografları ve EDS analizleri.....	68
Şekil 7.6	120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografı ve EDS analizleri.....	69
Şekil 7.7	Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO + Al ₂ O ₃ karışımının tane boyut dağılım grafikleri.....	71
Şekil 7.8	D ₉₀ partikül boyutu ve spesifik yüzey alanının öğütme süresiyle değişimi.....	72
Şekil 7.9	DTA-TG eğrileri.....	74
Şekil 7.10	MgCl ₂ . 6H ₂ O çözeltisi içerisinde 20 saat süre ile kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitin XRD paterni.....	75
Şekil 7.11	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitin SEM mikrografı ve EDS analizleri.....	77
Şekil 7.12	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolite kordiyerit stokiometresine göre Al ₂ O ₃ ve MgO eklenerek hazırlanmış tozların SEM mikrografı ve EDS analizleri.....	78
Şekil 7.13	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolite, MgO ve Al ₂ O ₃ ilave edilerek hazırlanan karışımının tane boyut dağılım grafiği.....	78
Şekil 7.14	Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen 2 ve 3 boyutlu XRD paternleri.....	81

Şekil 7.15	a) 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen 2 ve 3 boyutlu XRD paternleri.....	82
Şekil. 7.16	a) Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen 2 ve 3 boyutlu XRD paternleri.....	83
Şekil 7.17	a) 5 dk, b)15 dk, c) 30 dk, d) 60 dakika ve e) 120 dk mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin 1250°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mikroyapıda meydana gelen değişimlerin 1000 büyütmede tespiti.....	86
Şekil 7.18	60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin a) 1150°C, b)1200°C, c) 1250°C, d) 1300°C ve e) 1350°C’de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mikroyapıda meydana gelen değişimlerin 1000 büyütmede tespiti.....	87
Şekil 7.19	Mekanik olarak a) 5 dakika, b) 15 dakika, c) 30 dakika, d) 60 dakika e) 120 dakika aktive edilmiş tozların 1250 °C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen yapının SEM mikrografları.....	89
Şekil 7.20	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C, d) 1300°C, e) 1350°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen yapının SEM mikrografları.....	90
Şekil 7.21	5 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografi ve EDS analizleri.....	91
Şekil 7.22	15 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyopının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	92
Şekil 7.23	30 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyopının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	93
Şekil 7.24	60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyopının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	94

Şekil 7.25	120 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	95
Şekil 7.26	60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1150°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografi ve EDS analizi	96
Şekil 7.27	60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1200°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	97
Şekil 7.28	60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1300°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	98
Şekil 7.29	60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1350°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografi ve EDS analizi.....	99
Şekil 7.30	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin a) 1250, b) 1300, c)1350°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları.....	100
Şekil 7.31	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları ve EDS analizleri.....	101
Şekil 7.32	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin 1300°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları ve EDS analizleri.....	102
Şekil 7.33	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin 1350°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları ve EDS analizleri.....	103
Şekil 7.34	60 dakika mekanik aktivasyonla hazırlanan numunelerin a)1150°C, b) 1200°C, c)1250°C, d)1300°C ve e)1350°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimi gösteren AFM sonuçları.....	105

Şekil 7.35	Mekanik olarak a) 5 dk, b) 15 dk, c) 30 dk, d) 60 dk ve e) 120 dk aktive edilen tozlardan hazırlanan numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimi gösteren AFM sonuçları.....	106
Şekil 7.36	60 dakika mekanik aktivasyonla hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimin lineer kesme yöntemiyle hesaplanan ortalama tane boyut grafiği.....	107
Şekil 7.37	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilen tozlardan hazırlanan numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimin lineer kesme yöntemiyle hesaplanan ortalama tane boyut grafiği.....	107
Şekil 7.38	Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan tozlardan üretilen numunelerin a) 1250°C, b) 1300°C, c) 1350°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimi gösteren AFM sonuçları.....	108
Şekil 7.39	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri.....	110
Şekil 7.40	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri.....	111
Şekil 7.41	Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri.....	112
Şekil 7.42	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri.....	114
Şekil 7.43	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri.....	115

Şekil 7.44	Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri.....	116
Şekil 7.45	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri.....	117
Şekil 7.46	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri.....	118

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1	Analsim grubu mineraller.....	5
Tablo 2.2	Harmotom grubu mineraller.....	5
Tablo 2.3	Gismondin grubu mineraller.....	5
Tablo 2.4	Şabazit grubu mineraller.....	6
Tablo 2.5	Hölandit grubu mineraller.....	6
Tablo 2.6	Stilbit grubu mineraller.....	6
Tablo 2.7	Natrolit grubu mineraller.....	7
Tablo 2.8	Zeolitlerin kullanıldığı sektörlere göre standartları.....	15
Tablo 3.1	Kordiyerit ve indialitin yapısal özellikleri ile bozunum indeksleri	22
Tablo 4.1	Mekanik olarak aktive edilmiş katılardan tahrik proseslerinin gevşeme süreleri.....	36
Tablo 4.2	Gevşeme prosesi değişimleri akım şeması.....	40
Tablo 5.1	Sinterleme mekanizmaları.....	44
Tablo 7.1	XRF analiz sonuçlarına göre zeolitin kimyasal bileşimi.....	60
Tablo 7.2	Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO +Al ₂ O ₃ karışımının D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀ değerleri.....	71
Tablo 7.3	Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO +Al ₂ O ₃ karışımının yoğunluk değerleri.....	73
Tablo 7.4	Zeolitin aktivasyon öncesi ve aktivasyon sonrası XRF analizi.....	76
Tablo 7.5	Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit, MgO ve Al ₂ O ₃ ilave edilerek hazırlanan karışımın karışımının D ₁₀ , D ₅₀ , D ₉₀ değerleri.	79
Tablo 7.6	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C'de 1 saat süre ile sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişimleri.....	110
Tablo 7.7	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kayı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri.....	111

Tablo 7.8	Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri.....	112
Tablo 7.9	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri.....	114
Tablo 7.10	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri.....	115
Tablo 7.11	Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri.....	116
Tablo 7.12	Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri.....	117
Tablo 7.13	Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri.....	118

ÖZET

Anahtar kelimeler: Kordiyerit, zeolit, kimyasal aktivasyon, mekanik aktivasyon

Bu çalışmada, yüksek SiO₂ ihtiva eden doğal zeolitten kordiyerit üretimi hedeflenmiştir. Kordiyerit sitokiyometresine göre hesaplama sonucu saf Al₂O₃ ve MgO eklenmiştir. Reçeteye göre hazırlanan toz karışımının direkt olarak şekillendirilip sinterlenmesinden sonra istenilen miktarda kordiyerit fazı elde edilememiş bunun yanı sıra yüksek miktarda reaksiyona girmeyen Al₂O₃ (korundum) ve MgO (periklas) tespit edilmiştir.

Al₂O₃ ve MgO'nun reaksiyona girme kabiliyetlerini arttırabilmek için hazırlanan toz karışımı gezegensel değirmende 5, 15, 30, 60 ve 120 dakika süresince 600 rpm'de mekanik aktivasyona tabi tutulmuş ve tozlardan preslenen numuneler 1150, 1200, 1250, 1300 ve 1350°C'de 10°C/dk hızla 1 saat süresince sinterlenmiştir.

Zeolitin içerisinde bulunan K₂O ve Na₂O toprak alkali oksitlerini uzaklaştırabilmek ve düşük miktarda bulunan MgO içeriğini arttırabilmek için zeolit, 20 saat boyunca 450 °C de, MgCl₂.6H₂O ile kimyasal olarak aktive edilmiştir. Kimyasal aktivasyon sonucu yapılan XRF analizinde ise SiO₂, Al₂O₃ ve MgO miktarının az da olsa arttığı toprak alkali oksitlerinin ise az da olsa azaldığı tespit edilmiştir. Daha sonra kordiyerit sitokiyometresine göre hazırlanan reçete doğrultusunda saf Al₂O₃ ve MgO ilavesi yapılmıştır. İlk denemelerde 1150 ve 1200°C bu karışım için yeterli gelmemiştir ve deneyler 1250, 1300 ve 1350°C ile devam ettirilmiştir.

Her iki aktivasyonla da kordiyerit fazına ulaşılmış fakat mekanik aktivasyonun kordiyerit üretiminde daha verimli olduğu saptanmıştır. Ayrıca mekanik aktivasyonla üretilen numunelerin sertlik, su emme, bulk yoğunluk ve porozite gibi fiziksel özelliklerinin de kimyasal aktivasyonla üretilen numunelerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

CHARACTERIZATION OF CORDIERITE PRODUCED FROM NATURAL ZEOLITE

SUMMARY

Key Words: Cordierite, zeolite, chemical activation, mechanical activation

In this study, cordierite production from natural zeolite which contains high amount of SiO_2 was aimed. After calculating the recipe according to cordierite stoichiometry, pure Al_2O_3 and MgO were added. Intended cordierite amount didn't attain from powder mixture which was prepared, directly shaping and sintering. In these samples, high amount of Al_2O_3 (corundum) and MgO (periclase) which couldn't react were detected.

For increase their ability to react, prepared powder mixture was mechanically activated in planetary mill for, 5, 15, 30, 60 and 120 minutes at 600 rpm. Than pressed samples were sintered for 1 hour at 1150, 1200, 1250, 1300 and 1350°C at 10°C/h.

For elimination of alkaline-earth oxides, K_2O , Na_2O and increment of MgO which is non-sufficient, zeolite was chemically activated for 20 hours at 450°C with $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. After chemical activation, XRF analysis showed that, SiO_2 , Al_2O_3 and MgO amount were slightly increased and alkaline earth oxides amount were slightly decreased. After calculating according to cordierite stoichiometry pure Al_2O_3 and SiO_2 were added. First tries showed that, 1150 and 1200°C weren't enough for this mixture. For this reason the experiment were conducted at 1250, 1300 and 1350°C.

Cordierite phase was attain by both activation but mechanical activation was found more effective. Also, it was detected that samples, produced from mechanically activated powders, physical properties such as micro hardness, water absorption, porosity, and bulk density were better than chemically activated ones.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) ve kordiyerit bazlı seramikler dikkat çekici özelliklerinden dolayı son on yıldır otomotiv motor katalist taşıyıcı, poroz membran seramik taşıyıcı ve refrakter ürünler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Düşük termal genişleme katsayısı ($1,0 - 2,0 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $20 - 800^\circ\text{C}$) nedeniyle kordiyerit bazlı seramikler iyi termal şok dayanımı gösterirler ve yüksek sıcaklık termal çevrim ortamlarında kullanılabilirler [1]. Düşük dielektrik sabiti ($\epsilon = 5 - 6$), yüksek direnç ($\rho = 10^{12} \text{ } \Omega\text{cm}$), termal ve kimyasal kararlılık nedeniyle elektronik sanayisinde geleneksel olarak kullanılan alümina altlıkların yerini almaya hazır bir adaydır [2]. Endüstriyel kordiyerit birçok doğal mineral kullanılarak üretilebilir ve üretim maliyeti bu yolla düşürülebilir [1]. Doğal silikat mineralleri karışımından kordiyerit sentezi halen basit ve mevcut bir tekniktir [3].

Endüstriyel ve bilimsel olarak araştırmacıların dikkatini üzerine çeken zeolitler, kristalin alümina silikatlarıdır. Seçici heterojen katalist, adsorbentler ve iyon değiştirici ortam olarak birçok aranan özelliği bünyesinde taşır. Zeolitin bu özelliği ağ yapısından kaynaklanmaktadır. Moleküler boyutta düzenli por sistemine sahiptir ve başka molekülleri, moleküllerin şekline ve boyutuna bağlı olarak bünyelerine alabilirler [4].

Gelişen teknoloji ile beraber plastik, seramik, boya, gıda ve kozmetik gibi farklı endüstri kollarında ince ($<100\mu\text{m}$), çok ince ($<10\mu\text{m}$) veya süper ince ($<1\mu\text{m}$) olarak adlandırılan boyutlardaki malzemeye olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Madencilik sektöründe ise, yüksek tenörlü cevherin tükenmesiyle birlikte tane boyutu çok ince olan düşük tenörlü cevherler ve tesis atıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi önem kazanmaya başlamıştır. Her iki durum da malzemelerin çok ince boyutlara kadar öğütülmesi ihtiyacını doğurmaktadır [5].

Bu çalışmada, ülkemizde büyük rezervler halinde bulunan, işletilmesi kolay, ucuz olan ve son yılların önemli hammaddeleri arasında yer alan alümina silikat esaslı doğal zeolitten, yüksek performans seramiği olan kordiyerit üretmek hedeflenmiştir. Kordiyerit üretimi için toz hazırlama aşamasında iki yöntem denenmiştir. Birincisinde, doğal zeolit türlerinden biri olan klinoptilolite kordiyerit stokiometrisine göre Al_2O_3 ve MgO ilave edilerek tozlar mekanik aktivasyona tabi tutulmuş, diğerinde ise zeolit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ile kimyasal olarak aktive edilmiş daha sonra Al_2O_3 ve MgO ilave edilerek toz hazırlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen tozlardan farklı şartlarda sinterlenerek üretilen numunelerin karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

BÖLÜM 2. ZEOLİT

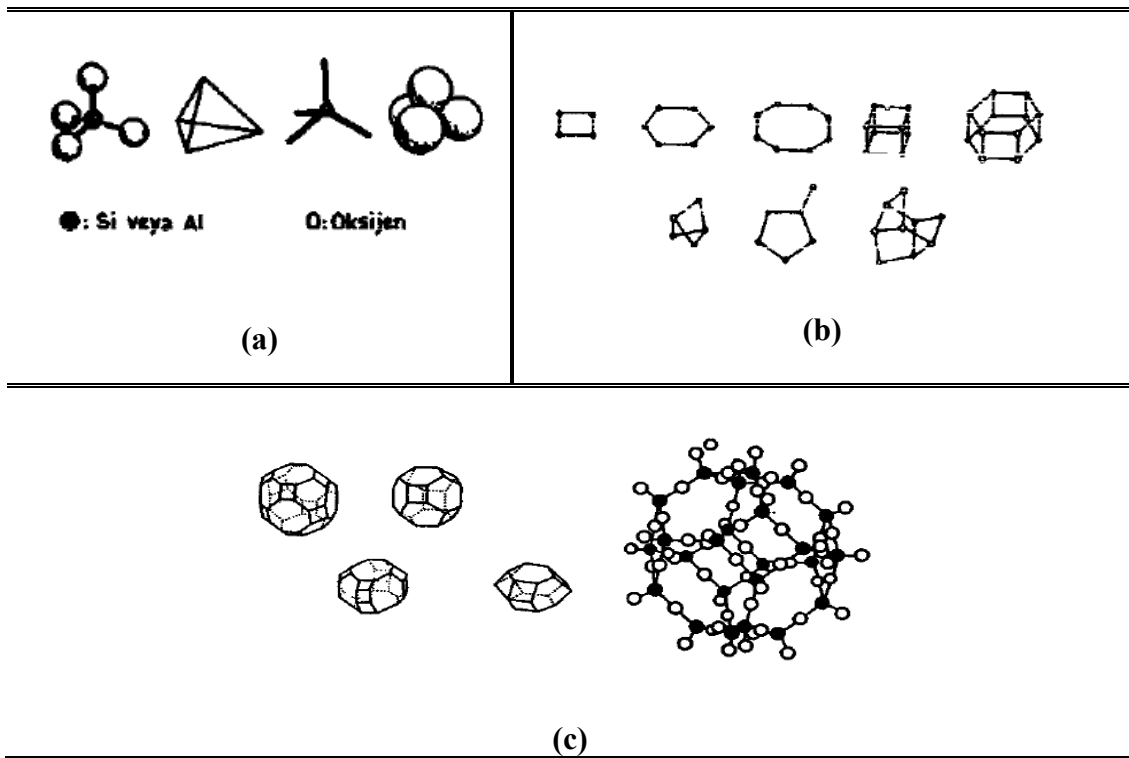
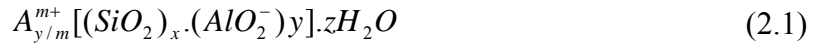
Zeolitler doğada oluşan ve 250 yıldır alümina silikatlı bileşik olarak bilinen bir mineral grubudur [6]. Zeolitler, nadirlik, güzellik, karmaşık yapı ve eşsiz kristal davranışı bünyelerinde taşırlar. [7]. Sentetik olarak üretilen zeolitlerin ise 150'yi aşkın çeşidi vardır ve en çok bilinenleri, A, X, Y ve ZMS-5 dir [8].

2.1. Zeolitlerin Yapısı

“Zeolit” ismi 1756 yılında İsveçli mineralojist Cronstedt tarafından sıcaklığın etkisi ile gösterdiği tepkiden dolayı “kaynayan taş” (Yunanca, zeo=kaynamak, lithos=taş) olarak verilmiştir. 1930 yılında Taylor tarafından, zeolitin ilk kez kristal yapı tespiti analsim üzerinde yapılmıştır. 1930 yılında Hey, zeolitlerin genelde alümina silikat ağ yapısıyla beraber gevşek bağlı alkali ve/veya toprak alkali katyonların yapıyı oluşturduğu sonucuna varmıştır. H₂O molekülü de ekstra ağ yapısı pozisyonunda bulunur [9].

Zeolitler, silisyum – oksijen (SiO₄) ve alüminyum – oksijen (AlO₄) tetrahedrallerinin tekrarlayan birimleri temel alınarak üç boyutlu ağ yapısına sahip alümina silikatlardır (Şekil 2.1) [10]. Zeolit olarak tanımlanabilmeleri için (Si+Al)/O oranı 1/2 ye eşit olmalıdır. Alümina silikat yapısı negatif yüklüdür ve pozitif katyonlarla etkileşime girer [7]. Denklem 2.1’de verilen yapısal formülden de görüldüğü gibi, nötralliği koruyabilmek için değiştirilebilir Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi alkali ya da toprak alkali yükleri içerirler. Yapılarında ayrıca kanallar, bağlantılı boşluklar ve su minerali bulundurlar [11 – 13]. Denklem 2.1’de, “A”, “m” yüklü katyonu, (x+ y), her kristalografik birim hücresi için tetrahedrallerin sayısını ve x/y, silisyum / alüminyum oranını göstermektedir. Diğer birçok tektosilikatların aksine, zeolitler bünyelerinde geniş boşluklar ya da bölgeler içerir. Bu da sodyum, potasyum, baryum ve kalsiyum gibi büyük katyonların ve su, amonyak, karbonat iyonları ve nitrat

iyonları gibi nispeten büyük moleküller için yer sağlar. Kullanışlı zeolitlerde, boşluklar birbirine bağlıdır ve minerale bağlı olarak değişen boyutlarda uzun, geniş kanallar oluştururlar. Bu kanallar, iyonların ve moleküllerin, yapının içerisine veya dışarısına doğru kolay hareketini sağlar. Zeolitler, kristal yapıyı hasara uğratmadan su kaybı ve su absorblama kabiliyeti ile karakterize edilir. Bu minerallerin özgül ağırlığının düşük olması nedeni bünyelerindeki geniş kanallardır [7].



Şekil 2.1. Zeolitlerin yapı şekilleri, (a) birincil yapı üniteleri: tetrahedraller (b) ikincil yapı üniteleri tek ve çift halkalı üniteler (c) yüksek simetrideli polihedraller [14]

Zeolit temel olarak üç farklı yapısal varyasyona sahiptir [7];

- Mineralleri, sivri uçlu ya da iğnemsiz prizmatik kristallerden oluşan zincir - tip yapı (natrolit gibi),
- Düzleştirilmiş basık ya da genellikle iyi bazal dilimli tabular kristalli tabakalı yapı (hölandit gibi),

- Kristallerin daha çok eşit boyuta sahip oldu ağ yapısı (şabazit gibi)

Zeolit grupları Tablo 2.1 – 2.7’de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Analsim grubu mineraller [7,9]

Analsim Grubu	
Analsim	$\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6].\text{H}_2\text{O}$
Polusit	$(\text{Cs},\text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6].n\text{H}_2\text{O}$
Warakit	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}].2\text{H}_2\text{O}$
Belbergit	$(\text{K},\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2(\text{Ca},\text{Na})_4[\text{Al}_{18}\text{Si}_{18}\text{O}_{72}].30\text{H}_2\text{O}$
Bikitatit	$\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6].\text{H}_2\text{O}$
Bogsit	$\text{Ca}_8\text{Na}_3[\text{Al}_{19}\text{Si}_{77}\text{O}_{192}].70\text{H}_2\text{O}$
Brevsterit	$(\text{Sr},\text{Ba})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}].10\text{H}_2\text{O}$

Tablo 2.2. Harmotom grubu mineraller [7,9]

Harmotom Grubu	
Harmotom	$(\text{Ba}_{0,5},\text{Ca}_{0,5},\text{K},\text{Na})_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}].12\text{H}_2\text{O}$
Filipsit	$(\text{K},\text{Na},\text{Ca}_{0,5},\text{Ba}_{0,5})_x[\text{Al}_x\text{Si}_{16-x}\text{O}_{32}].12\text{H}_2\text{O}$
Velsit	(Baryum Kalsiyum Potasyum Alüminyum Silikat Hidrat)

Tablo 2.3. Gismondin grubu mineraller [7,9]

Gismondin Grubu	
Amisit	$\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}].10\text{H}_2\text{O}$
Garonit	$\text{NaCa}_{2,5}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}].14\text{H}_2\text{O}$
Gismondin	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8].4.5\text{H}_2\text{O}$
Gobinsit	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}].12\text{H}_2\text{O}$
Gimelinit	$(\text{Na}_2,\text{Ca},\text{K}_2)_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}].22\text{H}_2\text{O}$
Gonardit	$(\text{Na},\text{Ca})_{6-8}[(\text{Al},\text{Si})_{20}\text{O}_{40}].12\text{H}_2\text{O}$
Gosekrekit	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}].5\text{H}_2\text{O}$

Tablo 2.4. Şabazit grubu mineraller [7,9]

Şabazit Grubu	
Şabazit	$(Ca_{0,5}, Na, K)_4[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$
Wilhendersonit	$K_xCa_{(1,5-0,5x)}[Al_3Si_3O_{12}] \cdot 5H_2O, 0 < x < 1$
Kowlesit	$Ca[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 5,3H_2O$
Dakarit	$(Ca_{0,5}, Na, K)_{4-5}[Al_{4-5}Si_{20-19}O_{48}] \cdot 13H_2O$
Edingtonit	$Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$
Epistilbit	$(Ca, Na_2)[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 4H_2O$
Eriyonit	$K_2(Na, Ca_{0,5})_8[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Fajazit	$(Na, Ca_{0,5}, Mg_{0,5}, K)_x[Al_xSi_{12-x}O_{24}] \cdot 16H_2O$
Ferrierit	$(K, Na, Mg_{0,5}, Ca_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 8H_2O$

Tablo 2.5. Hölandit grubu mineraller [7,9]

Hölandit Grubu	
Klinoptilolit	$(Na, K, Ca_{0,5}, Sr_{0,5}, Ba_{0,5}, Mg_{0,5})_6[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot \sim 20H_2O$
Hölandit	$(Ca_{0,5}, Sr_{0,5}, Ba_{0,5}, Mg_{0,5}, Na, K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot \sim 24H_2O$
Lamontit	$Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 18H_2O$
Levin	$Ca_{0,5}, Na, K)_6[Al_6Si_{12}O_{36}] \cdot \sim 17H_2O$
Mazzit	$(Mg_{2,5}K_2Ca_{1,5})[Al_{10}Si_{26}O_{72}] \cdot 30H_2O$
Merlinoit	$K_5Ca_2[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 22H_2O$
Montesomait	$K_9[Al_9Si_{23}O_{64}] \cdot 10H_2O$
Mordenit	$(Na_2, Ca, K_2)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$

Tablo 2.6. Stilbit grubu mineraller [7,9]

Stilbit Grubu	
Barrerit	$Na_2[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 6H_2O$
Stilbit	$(Ca_{0,5}, Na, K)_9[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 28H_2O$
Stelerit	$Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$
Tomsonit	$Ca_2Na[Al_5Si_5O_{20}] \cdot 6H_2O$
Tişhernikit	$Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot \sim 8H_2O$

Tablo 2.6. (Devam)

Yugaveralit	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}].4\text{H}_2\text{O}$
-------------	--

Tablo 2.7. Natrolit grubu mineraller [7,9]

Natrolit Grubu	
Mesolit	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}].64\text{H}_2\text{O}$
Natrolit	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}].2\text{H}_2\text{O}$
Skolesit	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}].3\text{H}_2\text{O}$
Ofretit	$\text{CaKMg}[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}].16\text{H}_2\text{O}$
Paranatrolit	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}].3\text{H}_2\text{O}$
Palingit	$(\text{K},\text{Ca}_{0,5},\text{Na},\text{Ba}_{0,5})_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{32}\text{O}_{84}].27-44\text{H}_2\text{O}$
Perlialit	$\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca},\text{Sr})[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}].15\text{H}_2\text{O}$

2.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan iyon değişikliği yapabilmeye adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur [15 – 17]. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin bu özelliklerinden dolayı kullanım alanları, kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir.

Zeolitler bünyelerinde, sıcaklığın etkisiyle, yapıyı bozmadan ayrılabilen su içermektedir. Suyun uzaklaştırılmasıyla diğer çözeltiler kolaylıkla yapıya nüfuz ettirilebilir, böylece zeolitler yeni akışkanlar için dağıtım sistemi olarak davranır. Bu proses, tıp, besicilik ve diğer araştırmalarda kullanılır. Zeolitinin temel yapısı nötral iken, hayvan besinlerine eklenen zeolit, hayvanlara zarar veren toksinleri absorblar, balıkçılıkta ise sudaki amonyağı ve toksinleri uzaklaştırır [7]. Ayrıca zeolit bazlı ileri teknoloji seramik üretim çalışmaları da mevcuttur [10, 18, 19].

Zeolitler, tipik olarak, volkanik kayaların boşluklarında düşük oranda başkalaşım geçirerek oluşurlar. Bazı formları düşük ısı ve basıncın etkisine maruz kalsa da metamorfik olarak adlandırılırlar. Fakat diğer zeolitler ise tamamen metamorfik rejimin içinde bulunurlar. Zeolitler oluşumları ve eşsiz özellikleri nedeniyle geniş kapsamlı araştırmaya maruz kalmışlardır [7].

2.2.1. Kirlilik kontrolü

Zeolit mineralleri, iyon değişirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [17].

2.2.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} , Ca^{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır [17].

2.2.1.2. Atık suların temizlenmesi

Şehir ve endüstri tesislerin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yer altı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse de kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedirler. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Bu nedenle atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örneğin Pb^{++}) zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da pek çok şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir [17].

2.2.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO₂, SO₂ ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilir. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur [17].

2.2.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genişletilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0,5 gr/cm³ ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 gr olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır [17].

2.2.1.5. Oksijen üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortalamalara oksijenle zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir [17].

2.2.1.6. Çöp depo alanları

Düzenli çöp depo alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için genelde geçirgenliği az olan killen kullanılmaktadır. Killerin zamanla şişerek jelleşmeleri ve asit ortamlardan etkilenmeleri nedeniyle problemler yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar bentonit

türü killerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığı hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak ayrıca filtre görevi görmektedir [17].

2.2.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanmaktadır [17].

2.2.2.1. Kömür yatak işletmeleri

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO₂'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilir. Ancak yaygın değildir [17].

2.2.2.2. Doğal gazların saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlarından CO₂ 'in uzaklaştırılmasında kullanılır [17].

2.2.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir [17].

2.2.2.4. Petrol ürünleri üretimi

Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Tabii gazlardan su ve CO₂ mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmiştir [17].

2.2.3. Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır [17].

2.2.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlemektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantar hastalıklarının da önüne geçtiği belirlenmiştir [17].

2.2.3.2. Tarımsal mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır [17].

2.2.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan miktarın büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır [17].

2.2.3.4. Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının arttığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir [17].

2.2.3.5. Organik atıkların muamelesi

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkılarının oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul yaratılmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile muamele edilen gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok daha kısa zamanda kullanılabilir ve daha zengin içerikli olmaktadır [17].

2.2.3.6. Su kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik atıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır [17].

2.2.4. Madencilik ve metalurji

2.2.4.1. Maden yataklarının aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşılarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir [17].

2.2.4.2. Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde CaCO_3 ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir [17].

2.2.5. Diğer kullanım alanları

2.2.5.1. Kâğıt endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kâğıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kâğıt, normal kil katkılı kâğıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit -10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. %28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kâğıda göre çok daha hafif kâğıt üretimi mümkündür [17].

2.2.5.2. İnşaat sektörü

Puzzolan çimento ve beton : Zeolitik tüf yatakları, birçok ülkede puzzolanik hammadde olarak kullanılmaktadır. Zeolit puzzolanlar, son beton ürününün daima yer altı su korozyonuna maruz kalacağı hidrolik çimentolarda önemli uygulamalar bulmaktadır. Zeolitlerin sulu altyapılarda kullanılacak puzzolan çimento üretiminde kullanılması, yüksek silis içermeleri nedeniyle betonun katılaşma sürecinde açığa çıkan kirecin nötrleşmesini sağlayabilmektedir.

Hafif Agregat : Perlit ve diğer volkanik camlar gibi doğal zeolitler de genişmeye uygundur. Genleştirilmiş zeolitlerin sıkışma ve aşınmaya karşı dayanımı daha yüksek olup, genleştirilmiş hafif agregat üretilmektedir.

Boyutlandırılmış Taş : Zeolitik tüfler, düşük ağırlıklı, yüksek gözenekli, homojen, sıkı – sağlam yapıdırlar. Kolayca kesilip işlenebilmeleri ve hafiflikleri ile yapı taşı olarak kullanılırlar. Birçok ülkede uzun yıllar bu amaçla kullanılan devitrifiye volkanik küller ve değişime uğramış tüflerin zeolit içerikli olduğu son yıllarda anlaşılmıştır[17].

2.2.5.3. Sağlık sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolit florürlü diğ macunlarında parlatıcı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır [17].

2.2.5.4. Deterjan sektörü

Çevre kirlenmesi nedeniyle deterjanlarda fosfat kullanımı bazı ülkelerde kısıtlanmaktadır. Bu yüzden deterjan katkı maddesi olarak sentetik zeolitler

fosfatlarının yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir.

A.B.D, Avrupa ve ülkemizde zeolitlerin kullanıldığı sektörlere göre standart hale gelmiş özellikleri Tablo 2.8’de verilmiştir [17].

Tablo 2.8. Zeolitlerin kullanıldığı sektörlere göre standartları [17]

Ürün cinsi	Mineralojik içerikleri ve oranları	ürün boyutları	Özellikler
Yem katkı	Klinoptilolit 75-85 Diğerleri en fazla %25	0-0.7 mm	Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Toprak katkı Türkiye ve Avrupa	Klinoptilolit % 75-85 Diğerleri en fazla %25	0.7-1.8 mm	Potasyum -kline olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Toprak (Çim) katkı A.B.D	Klinoptilolit % 75-85 Diğerleri en fazla %25	0.25-1.00 mm	Potasyum -kline olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Hayvan altığı	Klinoptilolit % 75-85 Diğerleri en fazla %25	1.8-3.5 mm	Klinoptilolit veya şabazit olacak
At altığı	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	0-1.0 mm	Klinoptilolit veya şabazit olacak
Balık havuzları	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	16-30 mm	Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Su arıtma	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	1-2.5 mm, 2.5-5 mm, 2-3.5 mm	Potasyum veya sodyum kline olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek
Gaz arıtma	Klinoptilolit en az % 85 Diğerleri en fazla %15	3-5 mm, 5-7 mm, 9-15 mm,	Potasyum veya sodyum kline olacak, Bor içeriği 10 ppm den düşük olacak ve lifli mineral içermeyecek

2.3. Zeolit Yatakları ve İşletilmesi

Zeolit madeni genel olarak yatay olarak yataklanmıştır. Şu an bilinen yataklanmaların hemen hepsinde ya çok az bir örtü vardır veya bir kısmında da örtü yoktur. Bu nedenle tamamıyla açık ocak işletme yöntemi ile çıkarılmaktadır. Geleneksel açık ocak işletme yöntemleri başarı ile kullanılmaktadır. Uygun alanlarda patlatma yapılması üretim maliyetini çok aşağılara çekmektedir. Ocakta üretilen

zeolit kayaları kaba bir triyaj ile kalite yönünden ayrıldıktan sonra kırma-eleme tesisinden geçirilerek kullanım alanlarına göre boyutlandırılıp, paketlenmektedir.

Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Üretici ülkelerin başında A.B.D, Japonya, Kanada, Avustralya, Küba, Çin ve Kore gelmektedir. Ülkemiz ve dünyadaki zeolit üretim yöntemleri hemen hemen aynıdır. Üretimi yapılan yatakların hepsi yatay tabakalı olduğundan ocak üretimleri açık işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Ülkemizdeki zeolit yatakları Şekil 2.2’de gösterilmektedir. Ocaktan alınan ham cevher kırma-eleme ünitelerinde kırılıp sınıflandırılmaktadır. Ülkemizdeki ve dünyadaki üretim teknolojileri arasında tek fark tesis büyüklükleri ve ülkemizdeki tesislerde halen kurutma üniteleri olmamasıdır. Zeolit üretimi ham cevherin doğadan çıkarılıp yalnızca kırma-kurutma ve eleme ile değişik boylarda arza sunulmasından ibaret olduğundan, üretim olarak herhangi bir hammadde girdisi yoktur [17].



Şekil 2.2. Türkiye’deki zeolit yatakları [20]

BÖLÜM 3. KORDİYERİT

Doğal kordiyerit $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$ kimyasal formülüne sahip alümina silikat mineralidir [21]. Sentetik kordiyerit dar sinterlenme intervaline sahiptir ve $1300^{\circ}C$ üzerinde sentezlenebilirken, doğal kordiyerit, termal olarak başkalaşım geçirmiş killi kayalarda bulunur [22 – 24]. Amfibolit ve granolit fasiyeslerinde orta ve yüksek saflıkta alüminyumlu kayaları oluşturan önemli bir kayaç yapıcı mineraldir [25].

Kordiyerit $(Mg, Fe, Mn)_2Al_4Si_5O_{18}$ ilk olarak 1801 yılında Herr Kammerrath ve Kammerjunker von Schlotheim tarafından “spanisches Lazulith” adı altında “İspanya, Cerro de Gata bölgesinden çıkarılan Von Schlotheim’un malzemesi” olarak tarif edilmiştir. Aynı bölgedeki malzemedan birkaç yıl sonra Profesör A. G. Werner (Freiberg) tarafından “lolith” (Yunancada menekşe) olarak farklı bir mineral türü olarak bahsedilmiştir. 1809 yılında Cordier aynı malzemenin “dichroite” (Yunanca iki renkli) adı altında detaylı tarifini verdi [26]. İki renkli olarak bahsedilmesinin nedeni ise doğal kordiyeritin güçlü pleokroizm (farklı yönlerden bakıldığında farklı renkler gösterme) özelliğidir [27]. Lucas aynı ülkeden olan Cordier’i çalışmalarından dolayı onurlandırmak için minerale kordiyerit ismini vermiştir [26]. Kordiyeritin bir başka formu olan “ α ” formu Hindistan’daki Bokaro kömür havzasının ergimiş sedimentlerinde keşfedildi ve “İndialit” olarak isimlendirildi [28]. Kordiyeritin keşfinden itibaren birçok çalışma kordiyeritin kristal yapısını ve polimorfizmini tespit etmek amacıyla yapılmıştır [26, 28 – 30]

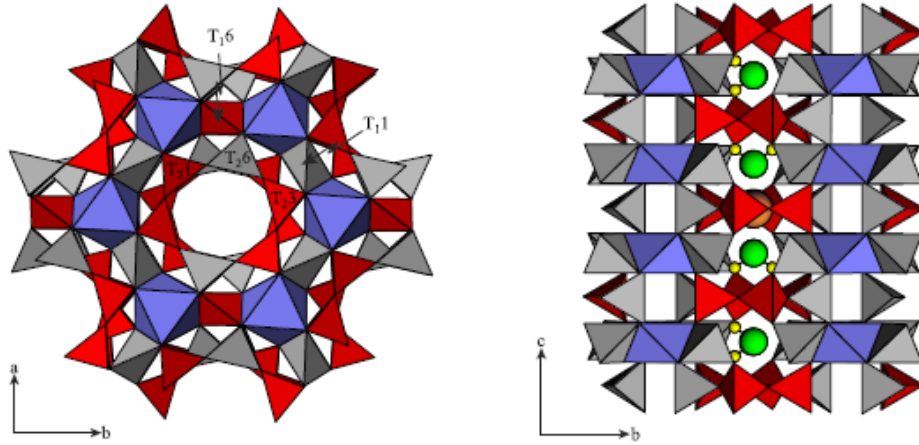
3.1. Kordiyeritin Kristal Yapısı ve Polimorfizmi

Kordiyeritin üç formunun olduğu bilinmektedir. “ α ” formu (indialit olarak da bilinmektedir), “ β ” formu ve “ μ ” form kordiyerittir [21, 31 – 33].

- Düzensiz yapı formu, indialit ya da “ α ” olarak adlandırılan hekzagonal yapılı kordiyerit 1450°C’nin altında kararlıdır,
- “ β ” kordiyerit olarak adlandırılan ortorombik yapılı kordiyerit 1450°C ile ergime sıcaklığı olan 1460°C arasında kararlıdır,
- Yarı kararlı kordiyerit fazı olarak bilinen, “ μ ” olarak adlandırılan düzenli ortorombik yapılı kordiyerit düşük sıcaklıkta yarı kararlıdır [34].

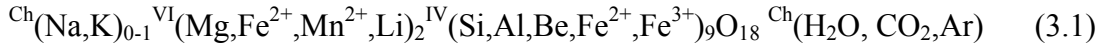
“ β ” ve “ μ ” form kordiyerit sadece özel koşullar altında sentezlenebilir [31]. “ α ” kordiyerit 1000 – 1300°C intervalinde hızlı kristalizasyon ile üretilebilir [34]. Tam bir dönüşüm için 1300°C’nin yukarısına çıkılmalıdır [35]. “ β ” kordiyerit 950°C’de kristalizasyon ile üretilebilir. “ μ ” kordiyerit 925°C’nin altında kordiyerit camının devitrifikasyonu (kristalizasyon) ile üretilebilir [34].

Doğal kordiyerit, $(Mg,Fe)_2(Al_4Si_5O_{18}).(H_2O,CO_2)$ ideal kompozisyonuna ve tetrahedral iskelet yapısına sahiptir. Genellikle düzenli (Si, Al) ortorombik yapısında bulunur ve düşük sıcaklık formudur [25]. Düşük miktarlarda Na, K, Be, Ca, Mn gibi yer alan katyonları ve H₂O, CO₂ gibi uçucu bileşenler içerebilirler [21]. Ortorombik yapılı kordiyeritte, farklı tip tetrahedral ve kanal bölgeleri göze çarpmaktadır [(M)₂ oktahedralleri, (T₁)₂ (T₂)₂ (T₃)₂ (T₁)₂ (T₁)₆ O₁₈ tetrahedralleri ve (Ch₀, Ch_{1/4}) kanalları] (Şekil 3.1). T₂ tetrahedralinin altılı halkası iskelete T₁ tetrahedrali ile içten çapraz bağlıdır. Oktahedral M bölgesi tipik olarak Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ içerir. T₁, T₂ üzerinde Al atomları düzenliken, T₁, T₂ [ve T₃ de Si atomları paylaşılmaktadır. Be ve küçük miktarlarda Mg²⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺ bozulmuş T₁ bölgesinden girebilirler [25].



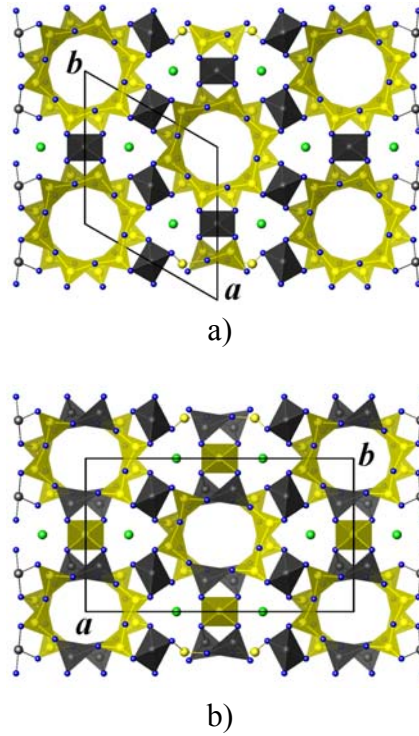
Şekil 3.1. Ortorombik kordiyeritin polihedral yapısal modeli. Tetrahedrayı paylaşan Si atomları kırmızıyla gösterilmiştir (T_{1,6}, T_{2,1} ve T_{2,3}), Al atomları ise gri renkte gösterilmiştir (T_{1,1}, T_{2,6}). Büyük kahverengi küre, sodyum atomunu göstermektedir. Yeşil küre ile bağlantılı olan sarı küreler su moleküllerini göstermektedir [25]

Kanal katyonları genellikle tek değerlikli iyonlardır ve tetrahedral birimlerdeki üç değerlikli katyonlar için yapıda elektriksel nötrallığı sağlarlar. Geiger ve arkadaşları, doğal kordiyerit için yapısal formülü şu şekilde düzenlemişlerdir;



Formül 3.1'deki Ch, IV ve VI, sırasıyla tetrahedral ve oktahedral bölge katyonları için kanalları göstermektedir [21].

İndialit (α – kordiyerit) ise düzensiz (Si, Al) hekzagonal yüksek sıcaklık formudur ve doğada nadir olarak bulunur [25]. Köşelerin paylaşıldığı 5 adet SiO₄ ve 1 adet AlO₄ tetrahedral birimden oluşan hekzagonal halkalar içerir ve tetrahedral gruplar arasında MgO₆ ve AlO₆ oktahedral gruplar vardır. (Şekil 3.2 a). Yapısal birimlerin içerisine doğru kaviteler oluştururlar (yapısal birim, tetrahedral halka düzleminden oluşur ve bunlar arasında c eksenine paralel iki kavite vardır) [21, 31].



Şekil 3.2. a) indialit, b) kordiyerit kristal yapısı, sarı atomlar: Si, gri atomlar: Al, yeşil atomlar: Mg, mavi atomlar: O [36, 37]

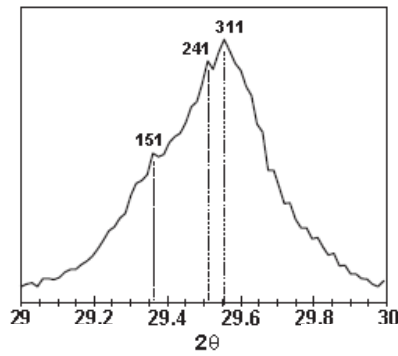
1824 yılına kadar kordiyerit hekzagonal olarak tarif edildi. Minerali “prismatischer Quarz” olarak belirleyen Mohs ilk olarak ortorombik simetriyi belirlemiştir [29]. Rankin ve Merwin’in 1918’de, $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ üçlü sisteminde kordiyeriti belirlemelerinden ve düşük termal genişleme özelliğini fark etmelerinden bu yana, bu mineralin polimorfizmi ve faz ilişkilerini karakterize etmek için birçok çalışma yapılmıştır. 1928 yılında Gossner ve Mussnug, X-ray kristalografik çalışmalarında, $(Me_2Al)^{IV}Al_2^{VI}(AlSi_5)^{IV}O_{18}$ yapısal formülü ile $Be_3^{IV}Al_2^{VI}Si_6^{IV}O_{18}$ formüllü beril ile homotipik olduğu sonucuna varmış, ortorombik (pseudo-hekzagonal) simetri doğrulanmış ve uzay grubu olarak “Cmcm” önerilmiştir [31,38]. İyonik çapların dikkate alınmasından sonra, Bragg 1930’da Al ve Me katyonlarını sırasıyla dörtlü ve altılı bölgeye bağlamanın daha uygun olacağını önererek yapısal formülü $Al_3^{IV}Me_2^{VI}(Si_5Al)^{IV}O_{18}$ olarak düzenledi. Bu formül, ideal formül olarak kaldı ve 1941’de Folinsbee, kordiyerit için yapılan kimyasal analizlerde değişken miktarda alkali metal iyonlarını (Li, Na, K, Rb, Cs) buldu. Bu iyonlardan üç tanesinin (K, Rb, Cs), dörtlü ve altılı kordinat bölgelerinde yerleşmek için oldukça büyük olduklarını

ve bu yüzden bu iyonların geniş kanallar içerisinde z eksenine paralel olarak yerleşebileceğini savunmuştur [21, 26, 28, 29].

Kordiyeritin ilk nitel analizi 1936 yılında Takane ve Takeuchi tarafından daha sonra da 1941 yılında Byström tarafından gerçekleştirildi. Beril ile homotipik ilişkisini, altılı halkada bir Al ve beş Si atomunun gelişigüzel dağılım bağlanmasını doğruladılar ve uzay grup simetrisini “Cccm” olarak tespit ettiler [29].

MgO – Al₂O₃ – SiO₂ – H₂O sistemi üzerindeki araştırmada, 1952’de Yoder, 830°C’nin üzerinde sentezlenmiş kordiyeritin belirgin bir şekilde, 830°C’nin altında sentezlenmiş kordiyeritten düşük kırınım indisine sahip olduğunu keşfetti. Yoder tarafından sentezlenen bu iki formun, yüksek ve düşük sanidinde rastlanan durumla benzer olarak yüksek – düşük tersinirliği ile ilgili polimorflar olduğunu 1953’te Karkhavanavala ve Hummel önermiştir. Bir yıl sonra 1955’te Miyashiro ve arkadaşları, doğal ve sentetik örnekler üzerinde yapılmış olan geniş çaplı X-ray difraksiyon ve petrografik çalışma sonuçlarını yayımlamışlardır. Miyashira 1957 yılında bu araştırma sonucu, kordiyeritin düzensiz ve düzenli bileşenler arasında değişen tüm yapısal ara hallerde bulunabileceği kararına varmışlardır. Miyashira daha önceki yapısal analizleri temel alarak, kordiyerit grubundaki iki formda, altılı halkalardaki atomları sırasıyla düzenli ve düzensiz olarak kabul etmiştir. Miyashiro tarafından yapısal haller Denklem 3.2’de verilen bozunum indeksine (Şekil 3.3 ve Tablo 3.1) göre karakterize edilip isimlendirilmiştir [26, 28 – 30].

$$\Delta = 2\theta_{311} - (2\theta_{151} + 2\theta_{241})/2 \quad (3.2)$$



Şekil 3.3. Distorsiyon indeksi parametresinin xrd ile saptanması [33]

Bozunum indeksi kordiyerit grubundaki hegzagonal geometrili düzensiz bileşimden $\text{CuK}\alpha$ ışınmasının sapmasıyla kaydedilen toz difraksiyon paternlerindeki üç pikin ayrışması ile ilgidir. Tablo 3.1’de yüksek ve düşük sıcaklık formları arasındaki farklar verilmiştir. Deer ve arkadaşları, yüksek düşük geçişinin Al_3Me_2 iyonlarının düzeni ile ilgili olabileceğini savunmuşlardır [29].

Tablo 3.1. Kordiyerit ve indialitin yapısal özellikleri ile bozunum indeksleri [29]

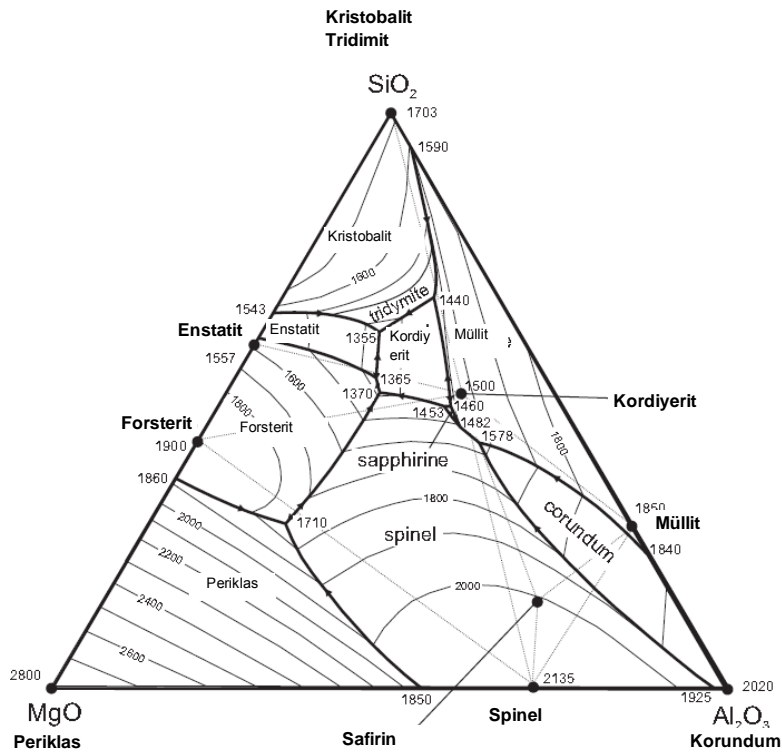
	Kristal Yapı	Oluşum	Yapısal Hal	Bozunum İndeksi
İndialit	Hekzagonal	Yüksek Sıcaklık Formu	Düzensiz Si, Al Dağılım	$\Delta = 0$
Kordiyerit	Ortorombik	Düşük Sıcaklık Formu	Düzenli Si, Al Dağılım	$\Delta \geq 0,2$

Sentetik kordiyeritin faz ilişkileri ve sulu susuz çeşitlerinin termal davranışlarının detaylı çalışmasında, Schreyer – Schairer (1961) ve Schreyer – Yoder (1964), Karkhanavala – Hummel (1953) tarafından önerilen ve Miyashiro (1957) tarafından sahiplenilen, iddia edilen yüksek düşük dönüşümün nanopolimorfik olduğunu ve yapı içerisinde değişken miktar suyun birleşmesiyle meydana geldiği sonucuna varmışlardır [29].

3.2. Kordiyerit Seramik Üretimi

3.2.1. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ sistemi

MgO – Al₂O₃ – SiO₂ oksitlerinden oluşan faz diyagramı enstatit (MgSiO₃), forsterit (Al₂SiO₅), spinel (MgAl₂O₄) ve müllit (3Al₂O₃.2SiO₂) ikili bileşikleri ile kordiyerit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂) ve safirin üçlü bileşiklerinden oluşmaktadır. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ faz sisteminin gösterimi Şekil 3.4’de verilmiştir.



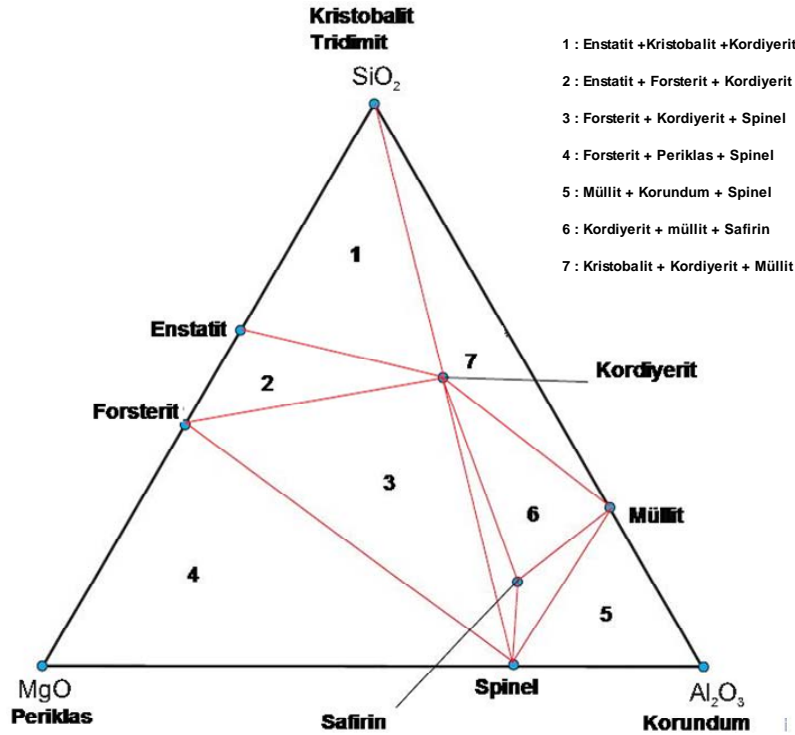
Şekil 3.4. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ faz diyagramı [39]

Greig, likit karışabilirlik aralığını aniden soğutma tekniği ile çalışmıştır. Rankin ve Merwin, klasik aniden soğutma tekniği kullanarak, faz diyagramını 1550°C'nin altındaki sıcaklıklarda araştırmıştır. Piroksen, forsterit, spinel, Al₂O₃, SiO₂ ve kordiyerit fazlarının birincil faz bölgelerini belirlemişlerdir. Kararsız sillimanit “Al₂SiO₅” fazı, bazı kompozisyonlarda müllit yerine gözlemlenmiştir. Daha sonra, Schreyer ve Schairer, ayrıntılı olarak üçlü kordiyerit fazı ile ilgili faz dengesini araştırmışlardır. Keith ve Schairer aniden soğutma tekniği ile dar safirin kararlılık

bölgesini çalışmışlardır. Aramaki ve Roy müllit ve korundum arasındaki faz sınırını, optiksel ve XRD faz tespitiyle beraber aniden soğutma tekniği ile çalışmıştır. Schlaud ve Roy periklas (MgO) katı çözeltilisini araştırmışlardır. Al_2O_3 ve SiO_2 'nin her ikisinin de çözülebilir olduğu raporlanmıştır. Fakat MgO – SiO_2 faz diyagramının bulunuşunun ilk dönemlerinde, SiO_2 'nin katı MgO içerisinde çözünebilirliğinin ihmal edilebileceği sonucuna varılmıştır. Onuma ve Arita Al^{+3} 'ün, $MgSiO_3$ piroksen fazı içerisinde çözünebilirliğini optiksel ve XRD faz analizleri ile aniden soğutma tekniği kullanarak araştırmışlardır. Proto-enstatitin ($MgSiO_3$) $MgAl_2SiO_6$ 'yı 1 bar basınç altında ağırlıkça % 6'ya kadar çözdüğünü bulmuşlardır. Anastasiou ve Seifort, soğutma tekniğini kullanarak, 1–5 kbar'da Al_2O_3 'ün ortho-enstatit içerisinde çözünürlüğünü ölçmüşler ve basınçtan bağımsız olarak, 1000°C yakınlarında çözünürlüğü ağırlıkça % 5 olarak bulmuşlardır [38].

Kordiyerit fazı ilk olarak, Rankin ve Merwin tarafından, MgO – Al_2O_3 – SiO_2 faz diyagramı üzerindeki çalışmaları sonucu tespit edilmiştir [23, 34, 40].

$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ kompozisyonuna sahip kordiyerit MgO – Al_2O_3 – SiO_2 üçlü faz diyagramının önemli bir üçlü bileşimidir. Müllitin birincil kristalizasyon alanında bulunur ve ağırlıkça %13,8 MgO, %34,8 Al_2O_3 ve %51,4 SiO_2 içermektedir (% 8,31 Mg, % 18,45 Al, % 24, 01 Si, %49,23 O) [31]. Denge diyagramı üzerinde oksit yüzdeleri işaretlendiği zaman bu bileşimin kordiyerit bölgesinin dışında kaldığı görülür. Bu durum kordiyeritin inkongrent bir faz olduğunu gösterir çünkü bileşim noktası ilk kristallenme bölgesinin dışında kalmaktadır. Kordiyerit, üçlü denge diyagramın üzerinde primer faz olarak çok dar bir alanda bulunmasına rağmen, taralı alanlar dışında bütün bölgelerde kordiyerit oluşumuna rastlanır (Şekil 3.5) [41].



Şekil 3.5. Faz diyagramında bölgelere göre oluşan fazlar [42]

Saf MgO, Al₂O₃, SiO₂ oksitlerinden oluşan bir karışım ısıtılmaya başlandığında 1345°C'de ilk sıvı fazın meydana geldiği görülmektedir. Bu faz diyagramında kordiyerit – müllit – protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erimeler ve oluşan faz kordiyerit fazıdır. Isıtmaya devam edilirse 1360°C'de kordiyerit – enstatit – forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya varılır ve kordiyerit fazı oluşmaya devam eder [41].

Eğer sinterleme ideal sıcaklık altında gerçekleştirilirse yeterli miktarda kordiyerit oluşmayacaktır ve 1460°C'de, indialit formu inkongrent erimeye maruz kalacaktır. İlk önce müllit fazına ve daha sonra ise forsteritin oluşacağı sıvı faza dönüşür. Her iki fazda daha yüksek termal genişleme katsayısına sahip kristalin fazlardır [31, 34].

Kordiyerit birincil kristallenme bölgesi Şekil 3.5'de görüldüğü gibi 5 farklı ötektik nokta ile çevrili olduğundan dolayı ve sinterleme aralığı ergime sıcaklığı olan 1455°C'nin 25°C aşağısındaki sıcaklık ile sınırlı olup çok dar olduğundan tek fazlı kordiyerit üretimi zordur [40].

3.2.2. Kordiyerit seramik üretim yöntemleri ve kullanılan hammaddeler

Sentez sıcaklığının düşürülmesi ve kordiyeritin fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi için birçok metot uygulanmaktadır [33, 35, 43, 44].

Kordiyerit üretimi için en çok uygulanan yöntem, kordiyerit sitokiyometresine göre hazırlanan Al_2O_3 , SiO_2 , MgO bileşenlerinden oluşan karışımın yüksek sıcaklıkta katı hal reaksiyonudur [45]. Başlangıç malzemelerinin karışımının katı hal reaksiyonundan kordiyerit fazı elde etmek için $1250 - 1350^\circ C$ sıcaklık gerekmektedir [24]. Fakat yüksek sinterleme sıcaklığı cam fazı oluşturabilir ve üçlü noktalara yerleşir bu olay malzemenin elektriksel ve termal özelliklerini bozar [46]. Ayrıca sinterleme sonucunda fazla miktarda porozite ve ikincil fazların (spinel, kuvars vb) eşlik ettiği düşük dayanım gibi birçok sorunla karşılaşılabilir [33, 47].

Sinterleme özelliklerinin geliştirilmesi ve yoğun seramik bünyelerinin eldesi için tozların ince öğütülmesi, ergitici katkıların ilavesi veya ikincil faz ile güçlendirme gibi metotlar uygulanabilir [47].

Son yıllarda, kordiyerit seramiklerin düşük sıcaklıklarda sinterlenerek üretilmesi, maliyet azaltma bakımından dikkatleri üzerine çekmiştir [48]. Maliyet düşürülmesi ise düşük maliyetli, oksit, hidroksit, kaolin, talk gibi hammaddelerin kullanımı veya mineralleştirici ve ergitici olarak B_2O_3 , LiO_2 , CeO_2 gibi katkıların kullanımıyla düşürülebilir [23, 35, 48].

Katkılar, sinterleme sırasında prosesin, reaksiyon sıcaklığını düşürme yöntemlerinden biridir. Katkı uygulamasında, sinterleme prosesi sırasında reaktif bileşenler arasındaki ilişkiyi geliştirmelidirler. Reaktif bileşenlerden daha düşük ergime noktalı katkılar, sistemde sıvı faz oluşturabilmeli ve karışımdaki bileşimlerin temasını geliştirebilmelidir. Katkıların iyonik yarıçapları da kordiyeritin kristal yapısını bozacak seviyede olmamalıdır [22]. Katkıların ilavesi ile sinterleme sıcaklığı düştüğü gibi malzemenin kullanım sıcaklığı da düşmektedir [24].

Yüksek kalitede ürün elde etmek için toz üretim prosesi temel bir konudur. Düşük sıcaklıklarda yoğun bir malzeme elde etmek için sinterleme öncesi partiküllerin boyut dağılımı ve paketlenmenin etkisi olmaktadır. Yüksek çözünürlüklü devre paternleri için ihtiyaç duyulan pürüzsüz ve düz yüzeye ince taneli seramikler ile ulaşılabilir [49].

Mekanik aktivasyon, sinterleme sıcaklığını düşürmek için yapılan yöntemlerden bir diğeridir [22]. Partikül boyut azaltımı ile sinterleme sıcaklığı düşmektedir [33]. Mekanik aktivasyon ile sentez sırasında reaksiyonun başlama sıcaklığının düşürülebildiği gibi katı-hal sentezinin tamamlanma derecesi de arttırılır [50]. Mekanik aktivasyon katının yapısında değişim ya da bozunum oluşturması bakımından önemlidir [51]. Mekanik aktivasyon ile malzemenin amorflaşması ve tabaka yapılı taneler mevcutsa küresel aglomeratlara dönüşüm sağlanmaktadır [24]. Bu değişimler yapıda oluşan fazlarda modifikasyona neden olur [51]. Basit ve kompleks toz sistemlerinde mekanik aktivasyon ileri teknoloji malzeme üretiminde fizikokimyasal özelliklerin modifikasyonu için sık kullanılan bir yöntemdir [52].

Hem katkı ilavesi hem mekanik öğütmenin etkisiyle, kordiyerit sentez sıcaklığı yaklaşık 300°C düşebilmektedir [24].

Cam seramik, camların kontrollü kristalizasyonu ile üretilen polikristalin katılardır [53]. Cam seramik üretiminde malzemenin özelliği termal işlem ve kompozisyona bağlıdır [54]. Cam fazı sinterleme sonrası ısıtılı işlemle veya çekirdekleyici malzemelerin yardımı ile kristalin hale getirilebilir [46].

Sol-jel metodunda yüksek saflıkta kordiyerit bünyeler sağlanmaktadır [55]. Üretim Al ve Si'nin alkoksitleri kullanılarak düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır. Fakat başlangıç malzemeleri pahalı ve üretim prosesi oldukça karışıktır [56].

Oksitlerin katı-hal sinterlemesiyle sadece α -kordiyerit elde edilebilirken [44], μ -kordiyerit, 925°C'de camın devitrifikasyonu (kristallenme) ve β -kordiyerit 950°C'de kristalizasyon ile elde edilebilir [34].

Özetle kordiyerit üretimi;

- Mg, Al, Si oksitlerinin katı-hal sinterlemesi ile,
- Camların kristalizasyonu ve
- Sol—jel yöntemleri ile üretilebilir.

Refrakter uygulamalar gibi endüstriyel kullanım için doğal hammaddeler kullanılmaktadır [45, 55]. Doğal hammaddelerin kullanılmasıyla hem kordiyerit üretim maliyeti düşmekte hem de sinterlenme intervali genişlemektedir [50]. Literatürde verilen başlangıç hammaddeleri karışımlarından bazıları şunlardır [55];

- Magnezyum bileşenleri ve kaolinitin karışımı,
- Toprak alkali alümina silikat camı, kaolin, alümina ve magnezit,
- Talk, kalsine alümina ve uçucu kül,
- Kaolin, talk, silika ve alümina,
- Talk, kaolinitik kil ve gipsit,
- Kaolin, talk ve magnezyum oksit,
- Talk, kaolin, silika, sepiyolit, feldispat ve
- Kaolin ve talk.

3.2.3. Kordiyerit seramiklerin özellikleri

- Düşük dielektrik sabiti ($\epsilon = 5 - 6$) [21, 34, 46, 48],
- Yüksek direnç ($\rho > 10^{12} \Omega\text{cm}$) [48],
- Düşük termal genişleme katsayısı ($\alpha = (1 - 2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [21, 34, 46, 48, 50, 55],
- Yüksek termal şok dayanımı [21, 34, 46, 48],
- Yüksek termal iletkenlik [46],
- Yüksek kimyasal kararlılık [21,50],
- Yüksek refrakterlik ve [21,48]
- İyi mekaniksel özelliklerdir [22,23].

Kullanılan başlangıç malzemesinin kompozisyonuna ve uygulanan teknolojiye bağlı olarak kordiyerit seramikler farklı yoğunlukta ($1,9-2,6 \text{ g/cm}^3$) ve farklı mikroyapıda olabilirler [34].

Kordiyerit seramiklerin özellikleri kısaca şunlara bağlıdır [48, 57];

- Üretim yöntemi,
- Kullanılan başlangıç malzemelerinin özellikleri,
- Empürite varlığı,
- Katkı kullanımı,
- İkincil fazların sinterlenmiş bünyede oluşumu.

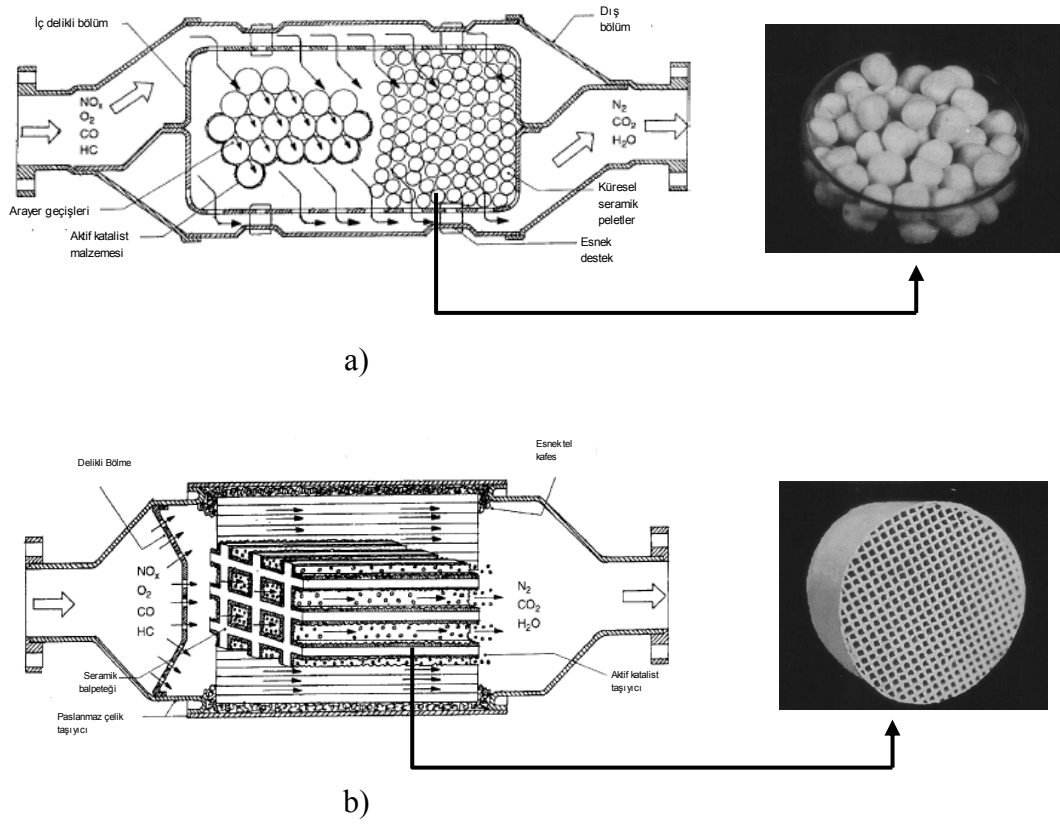
3.2.4. Kordiyerit seramiklerin kullanım alanları

- Elektriksel porselenler,
- Egzoz sistemlerinde katalitik dönüştürücü altlıkları (Şekil 3.6),
- Gaz türbin motorlarında ısı dönüştürücüsü,
- Endüstriyel fırınlarda,
- Metaller üzerine refrakter kaplama olarak [21]
- Elektriksel, termal ve ses yalıtımı,
- Filtre ve membranlar (Şekil 3.7),
- Isıtıcı elemanları [23, 32]
- Mikro dalga ve elektromanyetik dalga absorbantları [23],
- Entegre devre altlıkları [21].

Günümüzde yüksek performans sistemlerinde altlık malzemesi olarak kullanılan alümina malzemelerin yerine birçok alümina silikat bazlı seramikler ilgi görmektedir. Bu uygulama için seramik malzemeler termal, mekaniksel ve özellikle elektriksel özellikleri bünyelerinde bulundurmaları zorundadır [49]. Kordiyerit ve kordiyerit bazlı camlar yüksek sıcaklıklarda, yüksek elektriksel direnç ve düşük dielektrik sabiti gösterdiği için en uygun aday konumundadır [46, 49, 56].

Otomobil egzoz sistemlerinde ekstrüzyon ile üretilmiş kordiyerit bal peteklerinin altlık olarak kullanılmasında, termal genleşme katsayısının $1,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 'den düşük olmasının büyük bir katkısı vardır [58]. Sugiuro ve Kurodo ile Evans ve arkadaşları kordiyeritin farklı kristalografik eksenleri üzerinden termal genleşme katsayısını X-ray difraktometresi ile ölçmüşlerdir. Elde ettikleri veriler bu malzemenin anizotropik olduğunu göstermiştir [32]. Kordiyeritin kristal yapısı nedeniyle a ekseni boyunca genişlerken c ekseni boyunca negatif genleşme katsayısı gösterir [32, 58]

Bal peteği filtreler, oksit esaslı hammaddeler kullanılarak geliştirilen karışımların, ekstrüzyonla şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilmiştir. Sıvı metal filtrasyonu sırasında, filtre edilen metaldeki safsızlıkları tutabilmekte ve sıvı metal ile reaksiyona girmemektedir. Döküm sanayinde sıvı metal filtrasyonunda kullanılır. Bal peteği dizaynından kaynaklı düz kanalları sayesinde, erimiş metal ve seramik arasındaki yüzey alanını arttırır, böylece az miktardaki safsızlıklar bile absorbe edilir. Bu şekilde metal olmayan safsızlıklardan ve gazlardan arındırarak, metal saflaştırılmış olur. Motor egzoz borusunun aşağısına yerleştirilen, karbon monoksit (CO), azotlu oksitler (NO_x) ve hidrokarbon gibi kirletici egzoz gazlarını kimyasal reaksiyonlarla işlemden geçirerek, zehirli emisyonları azaltan katalitik konvertörlerde seramik altlık olarak kullanılır. Katalitik konvertör seramik altlık ürününün; otomotiv egzoz katalist altlığı, dizel egzoz filtreleri ve enerji santrallerinde azot oksit giderme filtreleri olmak üzere 3 değişik alanda kullanımı mevcuttur [59].



Şekil 3.6. Katalitik konvertör sistemi [23]



Şekil 3.7. Kordiyerit seramiklerden üretilen su filtreleri [60]

BÖLÜM 4. MEKANİK AKTİVASYON

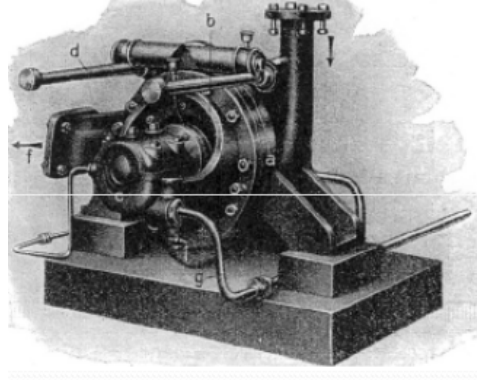
4.1. Katıların Mekanokimyası

Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerdeki kimyasal ve fizikokimyasal değişimlerle ilgilenmektedir [61].

4.1.1. Mekanokimyanın tarihi

Katıların mekanokimyasında verilen tanımlama, Ostwald adlı bilim adamının kimyasal enerji ile mekanik enerji arasındaki ilişkiyle alakalı olarak ortaya koyduğu teorik tanımlamaların temeline dayanmaktadır. Mekanokimyayı, termokimya, elektrokimya ve fotokimya gibi fiziksel kimyanın bir parçası olarak ortaya koymuştur.

1920'den sonra mekanokimya konusunda daha fazla çalışma görülmektedir. Şekil 4.1'de verilen kolloidal değirmen geliştirilmiş ve 1928 yılında bir yayında sunulmuştur. Bu yayında yazar mekanokimyayı “fiziksel kimyada özelliklerin kullanımını kapsayan yeni mekanik dağılım (mekanik dispersiyon) bilimi” olarak tarif etmiştir. Yazar, mekaniksel yollarla dağılım (dispersiyon) veya deflokulasyon olduğu, bu yüzden hemen hemen kolloidal dağılım meydana geldiği için bu bilime mekanokimya terimini kullandığını ifade etmiştir.



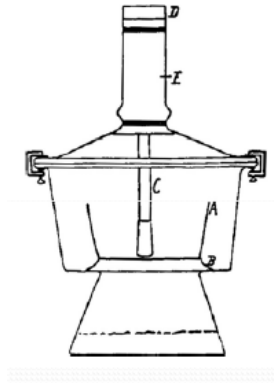
Şekil 4.1. Yaş öğütme için koloidal değirmen

Kimyasal reaksiyonların mekaniksel yollarla başlatılabileceği konusundaki aydınlatıcı bilgiler Boldyrev tarafından 1986'da ortaya konmuştur.

Agricola isimli bilim adamı, mekaniksel hareketin etkisi altındaki kimyasal reaksiyonlara 1546–1556 yıllarında örnekler ortaya koymuştur. 17. yüzyılda Bacon adlı bilim adamının aktif katıları hazırlamak için ortaya koyduğu prosedürlerden birisi de öğütme olmuştur.

İngiliz fizikçi Faraday, 19. yüzyılda mekaniksel işleme bazı hidratlı tuzları dehidratize etmiştir. Mekanokimyasal işleme en belirgin örneği 1820'de yayınlamıştır. Bu çalışmasında gümüş klorürü dekompoze etmiştir. Havanda öğütme deneylerini Sn, Cu ve Fe metalleriyle tekrarlamıştır. Faraday'ın tanımlamasına göre, gümüş klorürle çinko arasındaki reaksiyon hızlı ve oldukça ekzotermik olup mekanokimyasal olarak teşvik edilmiş kendi kendine devam eden bir reaksiyondur.

Bir diğer Amerikalı kimyacı Parker öğütme (ezme) yöntemiyle katı-katı reaksiyonu üzerine çalışmıştır. Daha ileri çalışmalarında, belirli koşullar altında, normal sıcaklıklarda yırtılma gerilmelerinin etkisiyle katı maddeler arasında etkileşimlerinin mümkün olduğunu veya en azından bu reaksiyonların hızının arttığını 1918 yılında ortaya koymuştur. Şekil 4.2'de görülen havanla havan tokmağı arasında elle uygulanan yırtılma gerilmelerinin basit basınç ile oluşan etkilerden oldukça farklı olduğunu, ana sebeplerden birinin katı maddeler arasındaki reaksiyonun reaksiyona giren maddelerin lokal veya yüzey ergimesi olduğunu ifade etmiştir [61].



Şekil 4.2. İlk mekanokimyasal reaktör, A: havan, B: demir halka, C: havan tokmağı, D: tutamaç (sap), E: kauçuk boru

4.1.2. Mekanokimyada modeller ve teoriler

Mekanokimya ile ilgili aşağıdaki teoriler ileri sürülmüştür.

- Sıcak nokta (Hot Spot) teorisi
- Magma – plazma modeli
- Küresel model
- Dislokasyon ve fonon teorisi
- Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi
- Kinetik model
- Tahrik (Impulse) modeli
- Enerji denge teorisi
- Kıyaslama (Analogy) teorisi

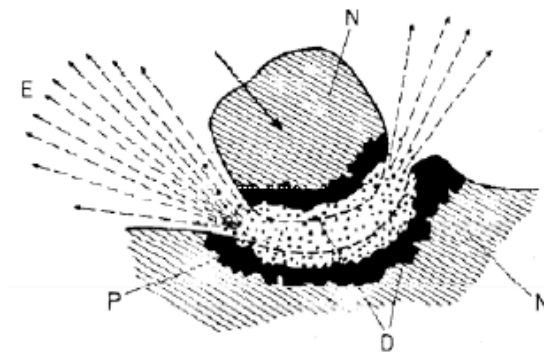
4.1.2.1. Sıcak nokta (hot spot) teorisi

Bowden, Tabor ve Yoffe tarafından, kimyasal reaksiyonların mekaniksel olarak başlamasının sebebinin açıklanması için ilk girişim yapılmıştır. Bilim adamları, 10^{-4} - 10^{-3} sn'lik sürtünme prosesiyle yaklaşık $1 \mu\text{m}^2$ 'lik yüzeylerde 1000 K üzerinde sıcaklıklar oluşabildiğini, bunun da mekaniksel olarak tahrik edilmiş reaksiyonların

nedeni olduğunu bulmuşlardır. Bu sıcaklıklar yayılan bir çatlağın ucuna yakın kısımda da bulunabilir. Ancak sürtünme yüzeyindeki, sıcaklık artış olasılığı ile ilgili tartışma hala son bulmamıştır. Yüksek sıcaklığa sahip merkezler, sadece ekstrem (uç değer) koşullar altında var olabilir [61].

4.1.2.2. Magma – plazma modeli

Mekanokimyadaki ilk model olan Magma – Plazma modeli Thiessen ve çalışma arkadaşları tarafından 1967’de ileri sürülmüştür. Şekil 4.3’de görülen bu modele göre çarpışan partiküllerin temas noktasında büyük miktarda enerji serbest kalmaktadır. Bu enerji, katı maddenin oldukça tahrik edilmiş parçacıkların (kısa zaman sürecinde elektron ve fotonlar) emisyonuyla (yayınımı) karakterize edilen özel bir plazmatik halin oluşumuna neden olmaktadır. Temas halindeki partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz olup lokal sıcaklıklar 10000 K’nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, plazmada gerçekleşen reaksiyonları önemli şekilde tahrik edilmiş haldeki partiküllerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları ayırt etmiştir. Bu düşünce, mekanik aktive edilmiş reaksiyonlarda, reaksiyonların tek bir mekanizmayla gerçekleşmediği gibi önemli bir sonucu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3. Magma – Plazma modeli, E: Exo-elektronlar, N: deforme olmamış katı, P: Plazma, D: yüksek deforme olmuş yüzey tabakası

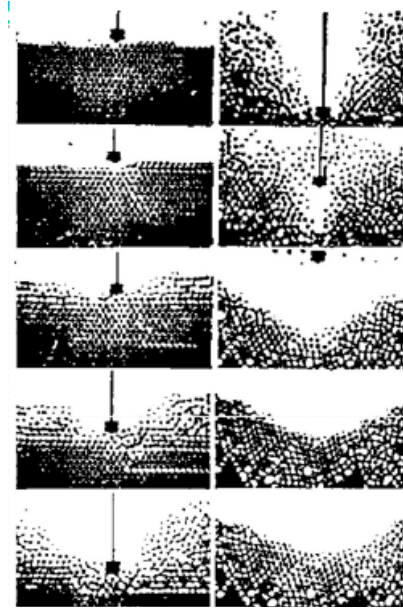
Heinicke 1981 yılında farklı gevşeme (relaxation) süreleriyle karakterize edilmiş mekanik aktivasyon nedeniyle meydana gelen tahrik proseslerini ortaya koymuştur (Tablo 4.1) [61].

Tablo 4.1. Mekanik olarak aktive edilmiş katılardan tahrik proseslerinin gevşeme süreleri

Tahrik Prosesi	Gevşeme süresi
Darbe Prosesi	$>10^{-6}$ s
Triboplazma	$<10^{-7}$ s
Gaz deşarjı	$\sim 10^{-7}$ s
Sıcak noktalar	$10^{-3}-10^{-4}$
Elektrostatik şarj	10^2-10^5 s
Exo-elektronların yayılımı	$10^{-6}-10^5$ s
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	$10^{-7}-10^3$ s
Latis hataları	$10^{-7}-10^6$
Dislokasyon hareketi	$10^5/\text{cms}$
Latis vibrasyonları	$10^{-9}-10^{-10}$
Kırılma oluşumu	$10-10^{-3}/\text{cms}$
Yeni yüzey	$1,3 \times 10^{-4}$ Pa'da $1-10^2$ s
Tahrik edilmiş yarı kararlı hallerin ömür süresi	10^5 Pa'da $<10^{-6}$ s

4.1.2.3. Küresel model

Thiessen isimli bilim adamı, bir küresel modelle darbe geriliminin kademelerini göstermiştir. Şekil 4.4'de görülen modelle darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla gerçekleştiği görülmektedir. Bu hal, triboplazma olarak nitelendirilen çok küçük aralıklarla ve çok kısa sürelerle sınırlıdır. Triboplazma kavramı daha sonra termodinamik ve kinetik açılardan geliştirilmiştir [61].



Şekil 4.4. Küresel modelle gösterilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri, aşağıya darbe hareketi katının latisine penetrasyon, yukarı hareket ise fazın latis distorsiyonlu hale bozulması

4.1.2.4. Dislokasyon ve fonon teorisi

1974 yılında Gutman tarafından, dislokasyon teorisinde ortaya konan tez, katı maddelere uygulanan mekanik aktivasyonun dislokasyonları arttırdığı, bunların yüzeye doğru geldiği ve sonuçta kimyasal aktivitesi artmış yüzeyler oluştuğudur. Katı maddedeki dislokasyonların hareketi dislokasyonların diğer dislokasyonlarla, hatalarla, katkı maddeleriyle ve ara yüzeylerle arasında gerçekleşen etkileşimler nedeniyle fononların oluşumuyla birlikte gerçekleşmektedir. Fonon teorisi katı maddelerin öğütmeyle düzensizleşmesinde fononların dağılımını, karşılıklı etkisini ve meydana gelmesini vurgulamaktadır [61].

4.1.2.5. Kısa ömürlü aktif merkezler teorisi

Teorinin özü, mekanik işlem esnasında artan yeni yüzeyin $10^{-9} - 10^{-11}$ sn'lik termal tahrikte kararlı olmayacağı fikrinde yatmaktadır. Kararlılık için gerekli $10^{-4} - 10^{-7}$ sn'lik süreç esnasında kimyasal bağlar yeniden düzenlenmeye eğilimlidirler. Kısa ömürlü merkezlerin bozulması aşırı enerjinin gevşemesiyle (hafifleme) ilişkilidir. Bu gevşeme, kimyasal bağların yeniden düzenlenmesi nedeniyledir. Ancak kısa süreli

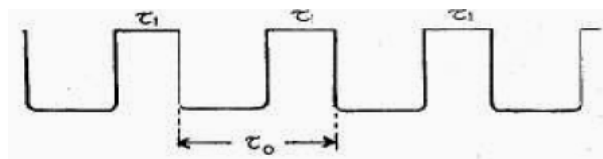
merkezlerin etrafında bulunan moleküllerle etkileşimi, kimyasal olarak aktif ortamda gevşemenin sorumlusudur. Bu ekzotermik bir prosestir [61].

4.1.2.6. Kinetik model

Katı maddenin dekompozisyon prosesi aktivasyona, deaktivasyona ve uygun kimyasal reaksiyona göre değerlendirilebilir. Mekanokimyasal etkilerin iki karakteristik özelliği saptanmaktadır: Vurum (pulse) hareketi ve hareketin lokal karakteri. Bu özelliklerin her ikisi mekanik aktivasyonun kinetik modelinin temelini oluşturmaktadır [61].

4.1.2.7. Impulse (tahrik) modeli

Bu modelin dayandığı temel fikir 1984'de Lyachov tarafından, katı maddeler üzerinde tahrik etkisine sahip olan değirmen bilyelerinin temasta olduğu zamanla reaksiyon kinetiğinin tespit edilmesi olarak açıklanmıştır. Bu zaman toplam öğütme zamanından farklıdır ve tahrik esnasında sıcaklık artışıyla bağlantılıdır. Değirmenlerde gerilim alanlarının oluşumu ve gevşemesi, bir katının ardışık mekanik tahriklere maruz kalmasıyla düzenli aralıklarda meydana gelir. Bu tahriklerin şematik sunumu Şekil 4.5'de verilmiştir. Her bir tahrik, işlem gören bölgede gerilim alanlarının varlığını ve çeşitli fiziksel ve fizikokimyasal sonuçlara neden olan gevşemeleri karakterize etmektedir [61].



Şekil 4.5. Mekanik hareketin tahrik karakteri (tahriğin sol tarafı gerilim alanı oluşumu, sağ tarafı gerilim gevşemesi)

4.1.2.8. Enerji denge teorisi

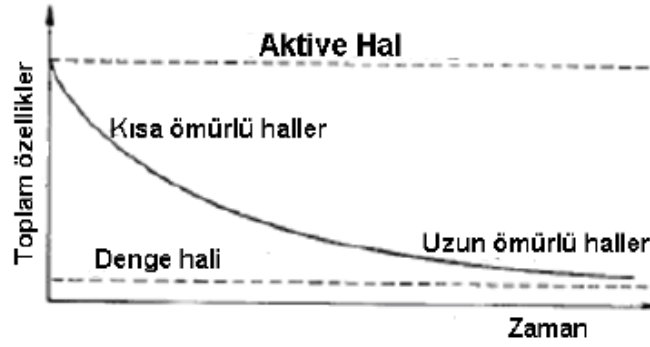
Heegn tarafından bu teoride farklı değirmen tipleri gibi değirmen parametrelerinin katıların kristal latislerinde karakteristik değişimlere neden olduğu ifade edilmiştir [61].

4.1.2.9. Kıyaslama (analogy) modeli

Tkacova tarafından bu modelin, değirmendeki enerji transferine dayandığı belirtilmiştir. Kavram, birçok mineralde deneysel olarak kanıtlanmıştır ve katıların yapısal düzensizliğinin değişen enerjileri için mekaniksel hareketin tanımını kolaylaştırmıştır [61].

4.2. Mekanik Aktivasyon

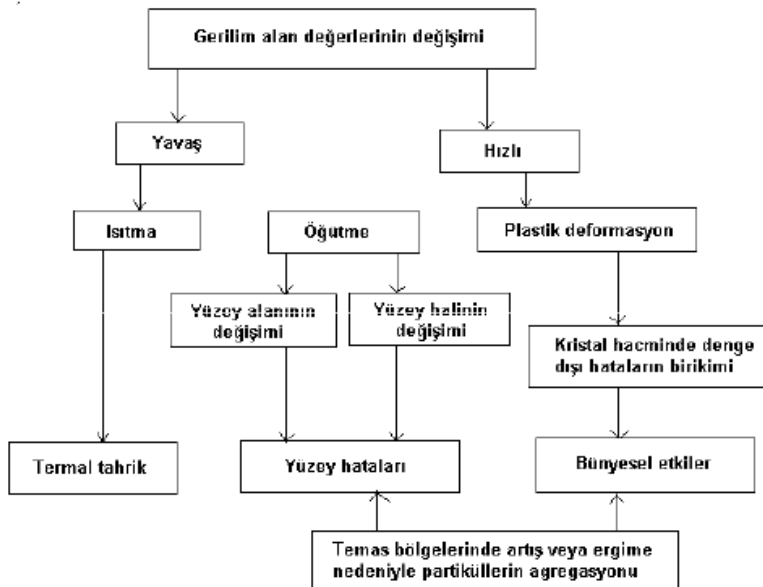
Mekanik aktivasyon terimi 1942 yılında Smekal tarafından, kimyasal olarak değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme kabiliyetinde artış sağlayan bir proses olarak tanımlanmıştır. Aktivasyon işlemi kompozisyon veya yapıda bir değişim sağlarsa bu bir mekanokimyasal reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu hızlandırır ancak bu reaksiyonun sürecine (gerçekleşme düzenine) etki etmemektedir. Butyagin adlı bilim adamı, mekanik enerjinin etkisine maruz kalan katının davranışını üç görüş açısından ele almıştır: yapısal düzensizlik, yapısal gevşeme ve yapısal değişkenlik. Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktivitesine (reaksiyona girme kabiliyeti) aynı anda etki etmektedir. Mekanik aktivasyon, katı yapısındaki stabil değişimler nedeniyle reaksiyona girme yeteneğinde bir artış olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte yapısal gevşeme, mekanik aktivasyonda önemli rol oynamaktadır. Mekanik kuvvetlerin hareketine ara verildikten sonra yavaşça değişim gösteren haller (yapısal hal) Lyachov 1993 yılında tarafından tarif edilmiştir. Bu bilim adamı Şekil 4.6'da gösterildiği gibi, aktive olmuş katılar için genelleştirilmiş bir gevşeme eğrisini ortaya koymuştur.



Şekil 4.6. Mekanik aktive halin genelleştirilmiş gevşeme eğrisi

Bu teoriyle gevşeme süresinin karakteristik reaksiyon süresinden daha küçük olduğu haller yoluyla aktive olmuş katıların reaktivitesine etki etme olasılığı bulunmamaktadır. Aksine bazı uzun ömürlü haller (örneğin yüzey alanı) reaksiyon süreci esnasında sabit olarak kabul edilebilir ve etkisi, mekanik aktivasyon çalışmalarının önemli bir konusudur. Gevşeme proseslerinin türleri olarak Tablo 4.2’de görüldüğü gibi çeşitli prosesler ile tarif edilmiştir: Isıtma, yeni bir yüzey oluşumu, agregasyon, rekombinasyon, adsorbsiyon, kusurluluk (Şekil 4.7), bitişik partiküller arasındaki kimyasal reaksiyon, vb. Bu gevşeme proseslerinin hızı oldukça farklı olabilir ve prosesler bir gevşeme yolundan diğerine geçişebilir.

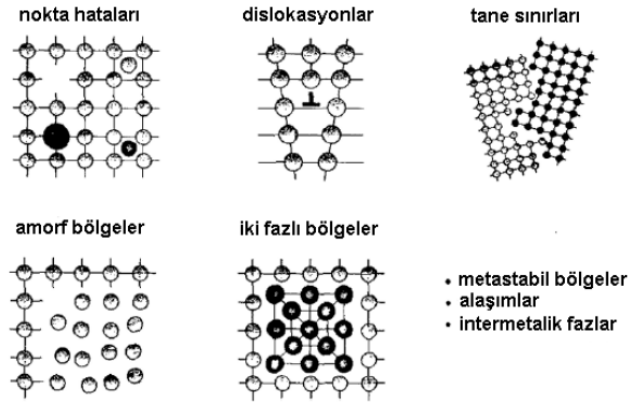
Tablo 4.2. Gevşeme prosesleri değişimleri akım şeması



Juhasz isimli bilim adamı, mekanik aktivasyon etkisi altındaki proseslerin primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılabilceğini ifade etmiştir.

Primer proses, (iç ve yüzey enerjisinin artışı, yüzey alanının artışı, katıların birbirleriyle yapışma enerjisindeki azalış) genellikle maddenin reaktivitesini arttırmaktadır.

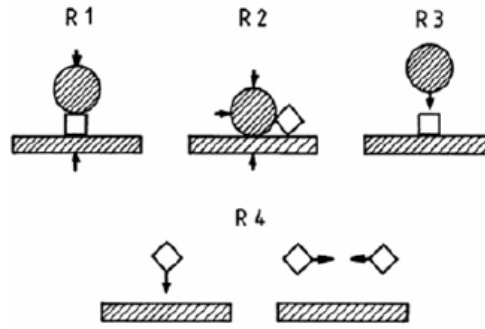
Sekonder prosesler (agregasyon, adsorbsiyon, yeniden kristallenme) aktive olmuş sistemlerde spontane olarak meydana gelir ve öğütme esnasında yada öğütme tamamlandıktan sonra görülebilir [61].



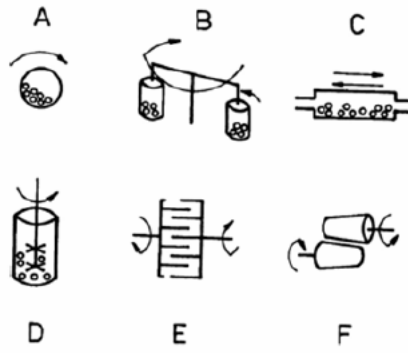
Şekil 4.7. Katıların mekanik aktivasyonu ile sağlanan hatalar

4.2.1. Mekanik aktivasyon için kullanılan ekipmanlar

Mekanik aktivasyon çok kademeli karakterli, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon - sürtünme, aşınma), çarpma (darbe, vurma) ve çarpışmadır (Şekil 4.8). Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri Şekil 4.9'da verilmiştir [61].



Şekil 4.8. Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1 – basma (sıkıştırma), R2 – yırtılma (aşınma), R3 – darbe (çarpma), R4 – darbe (çarpışma). Taralı alan değirmen duvarını, kare şarj malzeme küresini ve küre öğütme ortamını kütlesini sembolize etmektedir



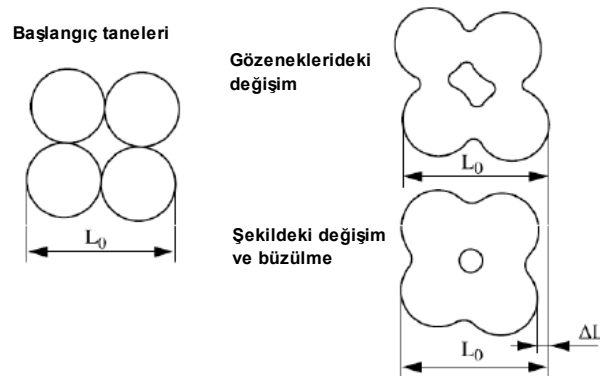
Şekil 4.9. Yüksek enerjili öğütme için değirmen tipleri a) bilyalı değirmen, b) gezegensel değirmen, c) vibrasyonlu değirmen, d) atritör – karıştırmalı bilyalı değirmen, e) mil değirmen ve f) haddeli değirmen

Mekanik aktivasyonda öğütme prosesine etki eden çeşitli faktörler vardır. Bunlar;

- Değirmen tipi,
- Öğütme ortamı tipi (bilye, çubuk vb.),
- Öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vb.),
- Öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz),
- Öğütme türü (kuru veya yaş),
- Bilye/aktive olacak malzeme boyutu oranı,
- Bilye /aktive olacak malzeme ağırlık oranı,
- Öğütme sıcaklığı,
- Değirmen hızı ve
- Öğütme zamanıdır.

BÖLÜM 5. SİNERLEME

Seramik tozları şekillendirme esnasında sıkıştırarak malzemedeki porozite miktarı bir miktar azalır. Kuruma ile de tozlar tamamen birbiri ile temas haline gelir. Ancak, malzeme henüz kompakt hale gelmemiştir. Tozlar arasında boşluklar mevcuttur. Seramik malzemenin cinsine, tane boyutuna ve şekillendirme prosesine bağlı olarak % 25 – 60 mertebesinde porozite içerir. Mukavemet, saydamlık ısı iletkenliği gibi özellikler için yapıda mevcut porozitenin elimine edilmesi gerekir. Pişme esnasında, difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halinde olan tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar birbirine aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Böylece, porozite miktarı azalır ve densifikasyon sağlanır. Bu esnada porların şekilleri de küreleşir. İdeal bir sinterlenme sonunda porozite tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kütle haline gelir. Şekil 5.1’de, sinterlenme esnasında, tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile por morfolojisinin değişimi görülmektedir.



Şekil 5.1. Sinterleme esnasında tozların birbirine kenetlenmesi ve porozite miktarı ile por morfolojisindeki değişim [62]

Sinterleme mekanizması, tamamen malzemenin taşınımına dayanır ve başlıca, atomların yayınması (yüzey ve hacimsel) ile viskoz akışı kapsar. Malzemenin taşınımını kolaylaştırmak için işlem ancak yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

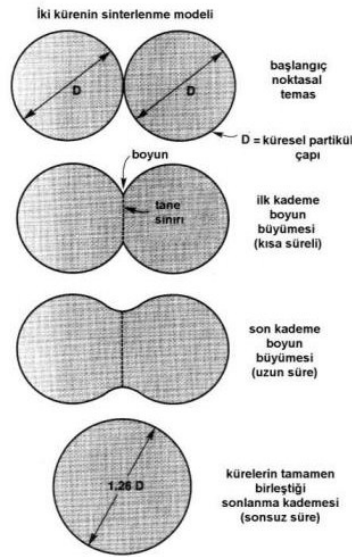
Sinterlenmeyi sağlayan itici g¼c¼, serbest y¼zey enerjisindeki azalmadır. Sinterleme ile densifikasyonun sağlanması değişik şekillerde yapılabilir. Bunlar Tablo 5.1’de ¼zetlenmiřtir [62].

Tablo 5.1. Sinterleme mekanizmaları [62]

Sinterleme Tipi	Taşınım mekanizması	İtici Enerji
Buhar Fazı	Buharlaşma/s¼bl¼masyon	Buhar basıncındaki fark
Katı-hal	Yayınma	Serbest enerjideki fark ($\Delta\mu$)
Sıvı faz	Viskoz akış, yayınma	Y¼zey gerilimi, kapiler basınc
Reaktif sıvı	Viskoz akış, yayınma	Y¼zey gerilimi, kapiler basınc

5.1. Katı- Hal Sinterlemesi

Katı halde sinterleme, yayınma ile malzeme taşınımını i¼erir. Bu proses i¼in gerekli itici g¼c¼, boyun b¼lgesi ile tozun y¼zeyi arasında meydana gelen serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkıdır. şekil 5.2’de, katı hal sinterlemesinde malzemenin şematik olarak taşınımını g¼r¼lmektedir (atomların yayınması ile atom boşluklarının yayınması zıt y¼ndedir). Boyun b¼lgesi, atom boşlukları i¼in kaynak ve tozların y¼zeyleri de g¼c¼ b¼lgesidir [62].



Şekil 5.2. Bir noktada kontakt ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli [63]

Şekilde gösterildiği gibi uzun süreli bir sinterleme sonucunda iki partikül tamamen birleşerek başlangıç çapının 1.26 katı büyüklüğünde tek bir küre oluşmasına neden olur [63].

5.1.1. Sinterleme Hızı

Sinterleme hızı, şu formül ile hesaplanabilir;

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = 3 \left(\frac{20\gamma a^3 D^*}{\sqrt{2}kT} \right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (5.1)$$

Burada, “ γ ” yüzey enerjisi, “ a^3 ” yayınan boşluğun atomik hacmi, “ D^* ” self difüzyon katsayısını, “ r ” toz yarıçapını ve “ t ” sinterleme süresini göstermektedir.

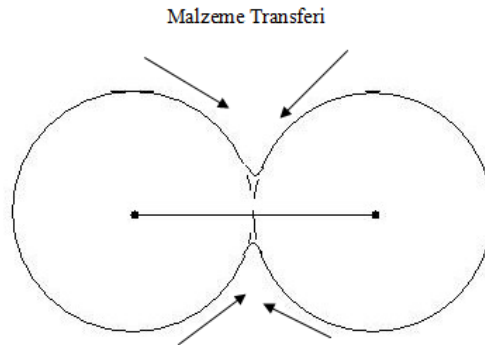
Sinterlemeyi kontrol eden faktörler ise;

- Sıcaklık (sıcaklık arttıkça, sinterleme hızlanır),
- Toz boyutu (ince tozlar sinterleme süresini kısaltır veya daha düşük sıcaklıklarda sinterleme imkânı yaratır),

- Tozların sıkıştırılmasındaki homojenlik,
- Toz boyutu dağılımıdır (Tek boyutlu tozlar, sıkı biçimde istif edilemediğinden tercih edilmez) [62].

5.2. Buhar – Faz Sinterlemesi

Buhar fazı sinterlenmesi sadece birkaç sistemde önem taşır. Bu prosesi iten güç, yüzey eğriliği nedeniyle buhar basıncında meydana gelen farktır. Tozların yüzeyi, pozitif eğrilik yarıçapına sahip olup buhar basıncı yüksektir. Diğer taraftan, iki tozun birbirine temas ettiği boyu bölgesinde eğrilik yarıçapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Şekil 5.3’de, buharlaşma ve çökelme ile meydana gelen sinterlemenin ilk kademeleri görülmektedir. Bu proste, porların morfolojisi değişebilir, fakat densifikasyon gerçekleşmez [62].

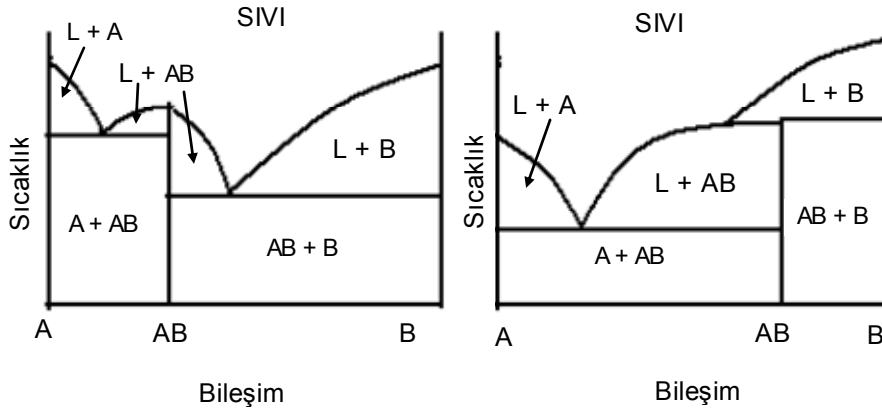


Şekil 5.3. Buharlaşma-kondensasyonla sinterlemede ilk aşamalar [62]

5.3. Sıvı Faz Sinterlemesi

Bu proste sinterleme sıcaklığında, fazlardan biri viskoz haldedir. Bu durum özellikle ergime noktaları birbirinden çok farklı malzemelerin sinterlemesinde görülür. Sıvı faz, katı haldeki tozları ıslatır ve tozlar arasındaki ince kanallarda 1000 psi ($0,7 \text{ kg/mm}^2$) varan yüksek kapiler basınç meydana gelir. İnce tozlarda, kapiler basınç miktarı daha fazla olup sinterleme kolaylaşır.

Sıvı faz sinterlemesi, silikat sistemlerinde geniş ölçüde uygulanır. Sistemde yer alan sıvı fazın miktarı, ilgili faz diyagramından tahmin edilebilir. Şekil 5.4'de sıvı faz sinterlemesinin uygulanabileceği ikili faz diyagramları verilmiştir.



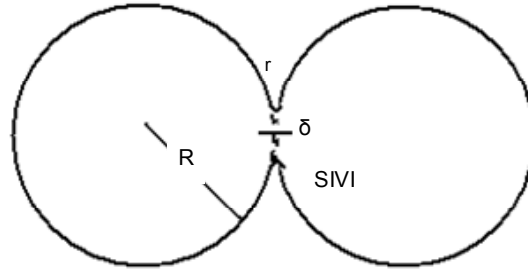
Şekil 5.4. Sıvı faz sinterlemesi uygulanabilir ikili sistemler (L, sıvıyı göstermektedir) [62]

Sıvı faz sinterlemesinde, preslenen toz karışımı sıvı fazın olduğu sıcaklıkta sinterlenir. Sıvı fazın oluşması ile ani bir büzülme meydana gelir. Bu esnada, katı taneler sıvı faz içerisinde yeni bir düzene girer. Sıvı faz sinterlemesinde, sıvı fazın miktarı minimum tutulur ve miktarı hiçbir zaman % 20'yi geçmez. Sıvı fazın ıslatma açısı sinterlemeye etki eden önemli bir parametre olup, bu proseste ıslatma açısının mümkün olduğu kadar küçük olması gerekir. Sıvı faz sinterlemesinde, seramik tozların düşük sıcaklıkta ve kısa sürede sinterlenmesi mümkündür. Sıvı faz ile üretilmiş malzemeler yüksek sıcaklıkta kullanılmaya uygun değildirler. Dolayısıyla, refrakter özellik aranmayan, örneğin elektronik seramiklerin üretimi için uygun bir yöntemdir [62].

5.4. Reaktif – Sıvı Sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesine benzerdir. Fakat sıvı ya bileşimini değiştirir ya da ayrılarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında, katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Örneğin, Sermetler, bağlanmış karbürler ($MgO + \%2$ kaolen) ve $Al_2O_3 +$ alkali toprak silikatları.

Bu proseste, sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları bir arada tutar (Şekil 5.5). Bu arada “ δ ” bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü artırır. Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir [62].

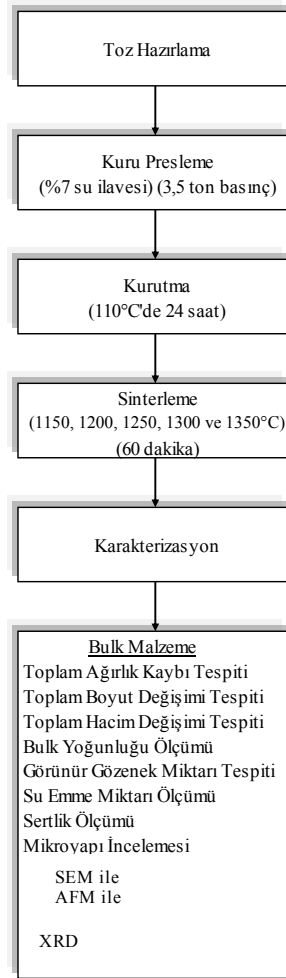


Şekil 5.5. Tozlar arasında bulunan sıvı damlası ile tozların bir arada tutulması [62]

BÖLÜM 6. DENEYSELÇALIŞMALAR

6.1. Deney Programı

Deneysel çalışmalarda kullanılan MgO ve Al₂O₃ (%99 saflıkta) Alfa Aesar, MgCl₂.6H₂O Merck firmasından, zeolitler ise ETİBANK'dan temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalardaki işlem sırası

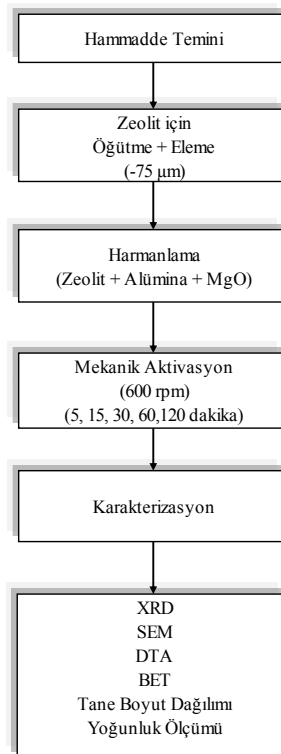
6.1.1. Toz Hazırlama

Toz hazırlama işlemi iki değişik şekilde yapılmıştır.

- Mekanik aktivasyon ve
- Kimyasal aktivasyon.

6.1.1.1. Mekanik aktivasyon ile toz hazırlama

Mekanik aktivasyon işlemleri Fritsch Planetary Mono Mill Pulverisette 6 marka bir gezegensel değirmende yapılmıştır. 75 μm altına öğütülüp elenmiş olan zeolite hesaplanan kordiyerit stokiometrisine göre MgO ve Al_2O_3 ilave edildikten sonra karışım bir poşete alınarak içerisine hava üflenmiş, çalkalamak suretiyle kısmi homojenlik sağlanmaya çalışılmıştır. Değirmene 1:20 (ağırlıkça toz: bilye) oranında besleme yapılarak mekanik aktivasyon işlemi 600 rpm hızda 5, 15, 30, 60 ve 120 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Değirmende 10 mm çaplı WC bilyeler kullanılmıştır. Bu yöntemde takip edilen işlem sırası Şekil 6.2’de görülmektedir.



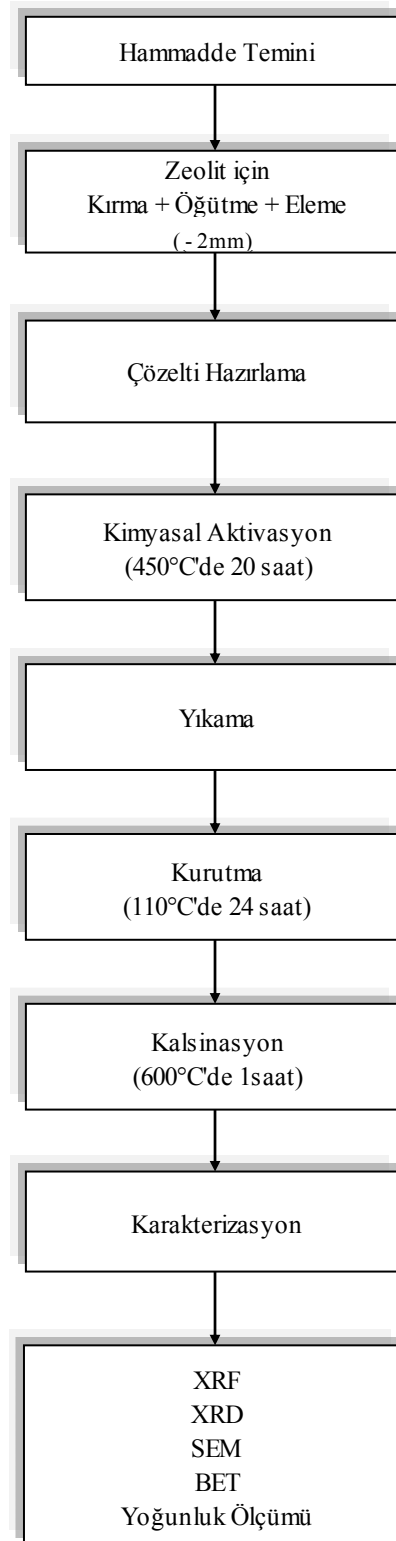
Şekil 6.2. Mekanik aktivasyon işlem sırası

6.1.1.2. Kimyasal aktivasyon ile toz hazırlama

Atomik, iyonik ve moleküler olarak birbirine bağlanmış, boşluklarla karakterize edilen, moleküler elek olarak bilinen zeolitler iyon değiştirme özelliğine sahiptirler. Bu özelliklerinden yararlanarak kimyasal içeriğindeki MgO miktarını arttırmak amacıyla kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Bunun için kayaç halinde bulunan zeolitler önce kırılarak 2 mm altına indirilmiştir. Kimyasal aktivasyon işlemi, Şekil 6.3’de görüldüğü gibi ısıtıcı, balon ve geri soğutucudan oluşan bir deney düzeneği kullanılarak, 1 M MgCl₂.6H₂O tuz çözeltilisinde 20 saat süreyle 450°C’ de kaynatılarak gerçekteştirilmiştir. Sonra numuneler bol çeşme suyu ile yıkanmış, 5 defa saf su ile 15 dakikalık süreyle kaynatılmış ve tekrar bol saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Yıkama sonrası Binder marka etüvde 110°C’de 24 saat süreyle kurutulmuş ve kurutulmuş ve kurutulmuş numuneler Proterm marka bir açık atmosferli fırında 600°C’ de 10°/dk hızla, 1 saat süreyle kalsine edilmiştir. Uygulanan deney prosedürü Şekil 6.4’de Şematik olarak görölmektedir.



Şekil 6.3. Kimyasal aktivasyon işlemi deney düzeneği



Şekil 6.4. Kimyasal aktivasyon işlem sırası

6.1.2. Bulk Malzeme Üretimi

Toz hazırlama işleminden sonra elde edilen harmanlar, % 7 su ilave edilerek 3.5 tonluk bir basınçla, 0.2 mm/sn'lik bir basma hızıyla tek yönlü preslenip şekillendirilmiştir. Şekillendirme sonrası ağırlığı tartılan ve dijital kumpasla ebatları ölçülen numuneler Binder marka etüvde 110°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Etüvden alınan numuneler üzerinde tekrar ağırlık ve ebat ölçümleri yapıldıktan sonra Proterm marka, elektrikle ısıtılan fırında 10°C/dk ısıtma hızıyla 1150, 1200, 1250, 1300 ve 1350°C sıcaklıklarda 60 dakikalık sürelerde basınçsız olarak normal atmosferik şartlarda sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası numunelerin ağırlığı tartılmış ve boyutları ölçülmüştür.

6.1.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları dört aşamadan oluşmaktadır.

- Zeolitin hammadde olarak karakterizasyonu,
- Mekanik olarak aktive edilmiş tozların karakterizasyonu,
- Kimyasal olarak aktive edilmiş tozların karakterizasyonu ve
- Sinterlenen numunelerin karakterizasyonu.

6.1.3.1. Zeolitin karakterizasyonu

Yoğunluk tespiti : Zeolit tozlarının özgül ağırlığı piknometre yöntemiyle tespit edilmiştir. 75 µm altı incelikteki tozlar 110°C'de etüvde kurutulmuş ve hemen sonra ölçüm işlemine geçilmiştir. Temizlenip kurutulan piknometre şişeleri kapakla beraber hem boş halde hem de içinde tozlarla beraber tartılmıştır. Daha sonra toz numuneyi örtecek kadar saf su ilave edilip, iyice çalkalanmış ve desikatörde vakuma alınmıştır. Vakumlama işlemi tamamlandıktan sonra şişenin geriye kalan kısmı da saf su ile doldurulmuş ve etrafı kurularak yine kapaklı olarak tartımı yapılmıştır. Son tartım ise, içi tamamen boşaltılmış ve tekrar saf su ile doldurulmuş piknometre şişelerine uygulanmıştır. Bu işlemleri takiben, aşağıdaki formülden yararlanılarak

zeolitin özgül ağırlığı belirlenmiştir. Özgül ağırlık değeri üç ölçümün aritmetik ortalamasıyla tespit edilmiştir.

$$\text{Özgül Ağırlık} = \frac{W_2 - W_1}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad (6.1)$$

Burada;

W_1 = Piknometre şişesi ağırlığı (gr),

W_2 = Piknometre şişesi + numune ağırlığı (gr),

W_3 = Piknometre şişesi + numune + saf su ağırlığı (gr),

W_4 = Piknometre şişesi + saf su ağırlığıdır (gr).

XRF analizi : Seramik-cam endüstrisi araştırma ve üretim laboratuvarlarında element analizleri, en az güç ve kısa ölçüm zamanı ile hızlı, güvenilir ve pratik bir şekilde XRF (X-ray fluorescence) ışık element analizi ile yapılmaktadır. 75 µm altındaki doğal zeolitin kimyasal analizleri, 4 kW'lık Shimadzu marka bir XRF analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir [64].

X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) : Bu yöntemde çok kısa dalga boyuna sahip bir x-ışını demeti analiz edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar ve bu maddeye has difraksiyon patterni elde edilir. Bu patternlerin standart mineral patternleriyle karşılaştırılması sonucu, numunenin mineral yapısı saptanmış olur. Standart olarak ASTM kartları kullanılır. Çalışmalarımızda, 75 µm altı zeolit tozlarının XRD analizleri RIGAKU marka bir cihazla $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen diyagramlar üzerinde yapılan ölçme ve hesaplamalardan bulunan düzlemler arası mesafe (d) değerleri ASTM kartları ile karşılaştırılarak numunelerin mineralojik analizleri kalitatif olarak tespit edilmiştir [64].

6.1.3.2. Mekanik ve kimyasal olarak aktive edilmiş tozların karakterizasyonu

X-ışınları difraksiyon analizi (XRD) : Gezegensel değirmende 600 rpm hızda 5, 15, 30, 60, 120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilen tozların ve saf su ile hazırlanan 1 M'lık $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuz çözeltisinde kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitın XRD analizleri, RIGAKU marka bir cihazla $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları : Şekillendirme öncesi toz karakterizasyonu nihai ürünün özelliklerini bilmek açısından son derece önemli olduğundan ve SEM ile tozun morfolojisi ve tane boyutu belirlenebileceğinden zeolit tozlarının SEM görüntüleri alınmıştır [64]. Bu çalışmalar Jeol 6060 LV marka bir taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

Diferansiyel termal analiz (DTA) : Diferansiyel termal analiz, incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen egzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibaret olan bir analiz yöntemidir. DTA'da test edilecek madde ile referans madde kapalı bir yerde birlikte ısıtılır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı kaydedilir. Referans olarak genellikle termal açıdan inert kabul edilen kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha-Al_2O_3$ gibi maddeler kullanılır. Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının 0'ın altında veya üstünde olması, numune içinde oluşan ısı reaksiyonunun endotermik veya ekzotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Bu pikler aynı zamanda entalpideki değişimlerin de bir göstergesidir [64].

Mekanik olarak aktive edilmiş tozlar, SDT Q600 marka bir cihaz kullanılarak alümina bir pota içerisinde, normal atmosfer şartlarında oda sıcaklığından $1350^\circ C$ sıcaklığa kadar $10^\circ C/dk$ ısıtma hızıyla ısıtılmış, ısıtma programı boyunca değişimler termografikler olarak kaydedilmiştir.

Tane boyut dağılımı : Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş tozların tane boyut dağılımları Microtrac S3500 marka bir cihazla tespit edilmiştir.

Yoğunluk tespiti : Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş tozların ve saf su ile hazırlanan 1 M'lık $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuz çözeltisinde kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitin yoğunlukları Bölüm 6.1.3.1.1'de belirtildiği gibi piknometre yöntemiyle ölçülmüştür.

XRF analizi : Saf su ile hazırlanan 1 M'lık $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ tuz çözeltisinde kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitin kimyasal kompozisyonu PANalytical marka bir cihazla tespit edilmiştir.

BET analizi : Micromeritics Gemini 2360 model yüzey alanı ölçüm cihazında çok noktalı BET analiz tekniği ile yapılmıştır. Numuneler ölçüm öncesi $150^\circ C$ 'de 2 saat ısıl işleme (degas işlemine) tabi tutulmuştur.

6.1.3.3. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu

Toplam ağırlık kaybı, toplam pişme ve hacimsel küçülmenin hesaplanması : Numunelerde meydana gelen toplam ağırlık kaybı, toplam pişme küçülmesi ve toplam hacimsel küçülme aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır. Ölçümler ve hesaplamalar 3'er numune üzerinden yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Ölçümlerde dijital kumpas ve 1/10000 hassasiyette terazi kullanılmıştır.

$$\text{Toplam Ağırlık Kaybı (\%)} = \frac{W_0 - W_p}{W_0} \times 100 \quad (6.2)$$

W_0 = Presleme sonrası numune ağırlığı (gr),

W_p = Sinterleme sonrası numune ağırlığıdır (gr).

$$\text{Toplam Pişme Küçülmesi (\%)} = \frac{h_0 - h_p}{h_0} \times 100 \quad (6.3)$$

h_0 = Presleme sonrası numune yüksekliği (mm),

h_p = Sinterleme sonrası numune yüksekliği (mm).

$$\text{Toplam Hacimsel Küçülme (\%)} = \frac{V_0 - V_p}{V_0} \times 100 \quad (6.4)$$

V_0 = Presleme sonrası numune hacmi (mm^3),

V_p = Sinterleme sonrası numune hacmi (mm^3).

Bulk yoğunluk ve görünür gözenek miktarının tespiti : Etüvde 110°C 'de 24 saat süreyle kurutulan numuneler tartılıp (W_a), uygun bir cam beher içerisine konmuş numunenin yarısına kadar saf su ile doldurulmuş ve 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra numunelerin tümü su içerisinde kalacak şekilde behere su ilave edilerek bir ocak üzerinde ısıtılmaya başlanmış ve kaynama anından itibaren tekrar 5 dakika bekletilerek soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulmuş numunelerin saf su içerisinde askıdaki ağırlığı (W_b) tespit edilmiş, daha sonra sudan çıkarılan numunelerin yüzeyi nemli bir bezle hafifçe silinerek ağırlığı (W_c) ölçülmüştür. Bu tartımlar sonucunda aşağıdaki formüllerden yararlanılarak numunelerin bulk yoğunluğu (d_b) ve görünür gözenek yüzdesi bulunmuştur [64].

$$\text{Bulk Yoğunluk } (d_b) = \frac{W_a}{W_c - W_b} \times d_s \quad (6.5)$$

$$\text{Görünür Gözenek (\%)} = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} \times 100 \quad (6.6)$$

Burada d_s tartımda kullanılan sıvının yoğunluğudur. Deneylerimizde sıvı olarak saf su kullanılmış ve termometreyle saf suyun sıcaklığı ölçülerek o sıcaklıktaki yoğunluğu dikkate alınmıştır. Ölçümler her bileşim, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi için 3'er numune test edilerek yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Su emme testi : 110°C 'de 24 saat süreyle etüvde kurutulan numuneler oda sıcaklığına soğutulmuş (W_k), daha sonra bir kaba konarak tamamı su içerisinde kalacak şekilde su ilave edilmiştir. 24 saat su içerisinde bekletildikten

sonra yüzeyleri nemli ıslak bir bezle hafifçe kurulanmış ve ağırlıkları (W_d) ölçülmüştür. Bu tartımlardan elde edilen değerler yardımıyla, su emme miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır [64]. Ölçümler 3'er numune üzerinde yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Su Emme (\%)} = \frac{W_d - W_k}{W_k} \times 100 \quad (6.7)$$

Sertlik değerleri ölçümü : Metalografik olarak hazırlanan numunelerin sertlik değerleri Leica WMHT MOT marka bir mikrosertlik test cihazı yardımıyla Vickers sertlik olarak ölçülmüştür. Uygulanacak yük, çatlak oluşturmayacak şekilde ve meydana gelen izin köşegenlerinin kolayca görülebileceği bir uzunlukta olması dikkate alınarak deneme ile belirlenmiş, numunelere 20 sn süreyle 1-2 kg yük uygulanmıştır. Ölçümler her numunenin 3 farklı bölgesinden alınarak gerçekleştirilmiş ve daha sonra aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Mikroyapının SEM ile incelenmesi : Üretilen numunelerin mikroyapılarının SEM ile incelenebilmesi için geleneksel numune hazırlama prosedürü takip edilerek ilk önce zımparalama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem, yarı otomatik bir cihazda, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 nolu SiC zımparalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki parlatma kademesinde parlatıcı olarak alümina solüsyon kullanılmış ve parlatma sonrası numuneler % 10'luk HF asit çözeltisi ile 90 sn süre ile dağlanmış. SEM incelemeleri ise Jeol 6060 LV marka bir taramalı elektron mikroskobu yardımı ile yapılmıştır.

X-ışınları difraksiyon analizi : 1150, 1200, 1250, 1300 ve 1350°C'de 60 dakika süre ile sinterlenen numunelerin XRD analizleri RIGAKU marka bir cihazla $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

AFM incelemeleri : Sinterlenmiş numunelerin tane boyutlarının çok küçük olması nedeniyle tane boyut ölçümü çalışmalarında AFM tercih edilmiştir. Quesant marka bir AFM ile 3 Hz tarama hızında 1000 çözünürlükte çalışmalar gerçekleştirilmiş, 40 x 40 μm 'luk bir alan ile tane boyutlarının en rahat görüldüğü 10 x 10 μm 'lik bir alan

taranmıştır. Tane boyut ölçümleri AFM ile alınan 10 x 10 µm'lik bir alan üzerinde gerçekleştirilmiş ve tane boyut ölçümü için lineer kesme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, alınan görüntü üzerinde 500 nm aralıklarla dikey, yatay ve diagonal olarak toplam 10 çizgi çizilmiş ve bu çizgiler üzerindeki tane sınır kesim sayıları bulunmuştur. Denklem 6.8 vasıtasıyla hesaplanan tane boyutlarının aritmetik ortalaması alınarak ortalama tane boyutu tespit edilmiştir. Çalışmada AFM kullanıldığı için görüntüler gerçek boyuttadır. Dolayısıyla Denklem 6.8'de yer alan büyütme değeri için 1 kullanılmıştır.

$$L = \frac{L_T}{M \cdot N} \quad (6.8)$$

Burada;

L : Tane boyutu,

M : Büyültme,

N : Sınır kesim sayısı ve

L_T : Toplam çizgi boyudur.

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

7.1. Zeolitin Karakterizasyonu

7.1.1. Yoğunluk tespiti

Zeolit doğal bir mineral olduğu için özgül ağırlığı çıkarıldığı bölgeye göre değişebilir. Bu nedenle karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde zeolitin özgül ağırlığı piknometre yöntemiyle ölçülmüş ve $2,3 \text{ gr/cm}^3$ olarak tespit edilmiştir.

7.1.2. XRF analiz sonuçları

Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin kimyasal kompozisyonu XRF analizi ile belirlenmiş ve Tablo 7.1’de verilmiştir. Tablo 7.1’den de görüldüğü gibi zeolit SiO_2 miktarı yüksek bir alümina silikat esaslı hammaddedir.

Tablo 7.1. XRF analiz sonuçlarına göre zeolitin kimyasal bileşimi

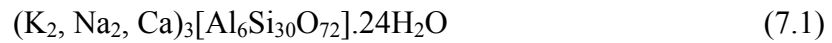
Bileşenler (%)										
SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SrO	Rb_2O	ZnO
79,28	11,22	0,15	4,22	1,20	2,52	1,22	0,08	0,06	0,03	0,02

7.1.3. XRD analiz sonuçları

Tabiatta doğal olarak pek çok türü bulunan zeolitin türünü tespit etmek amacıyla yapılan XRD analiz sonuçlarına göre çalışmalarda kullanılan zeolitin klinoptilolit olduğu tespit edilmiştir. Genellikle doğal hammaddeler saf halde değil de diğer minerallerle birlikte bulunurlar. Oysa Şekil 7.1’de yer alan XRD paterninden de

görüldüğü gibi, sadece klinoptilolit mevcuttur. Bu da ETİBANK'dan temin edilen bu zeolitin zenginleştirilmiş bir mineral olduğunun göstergesidir.

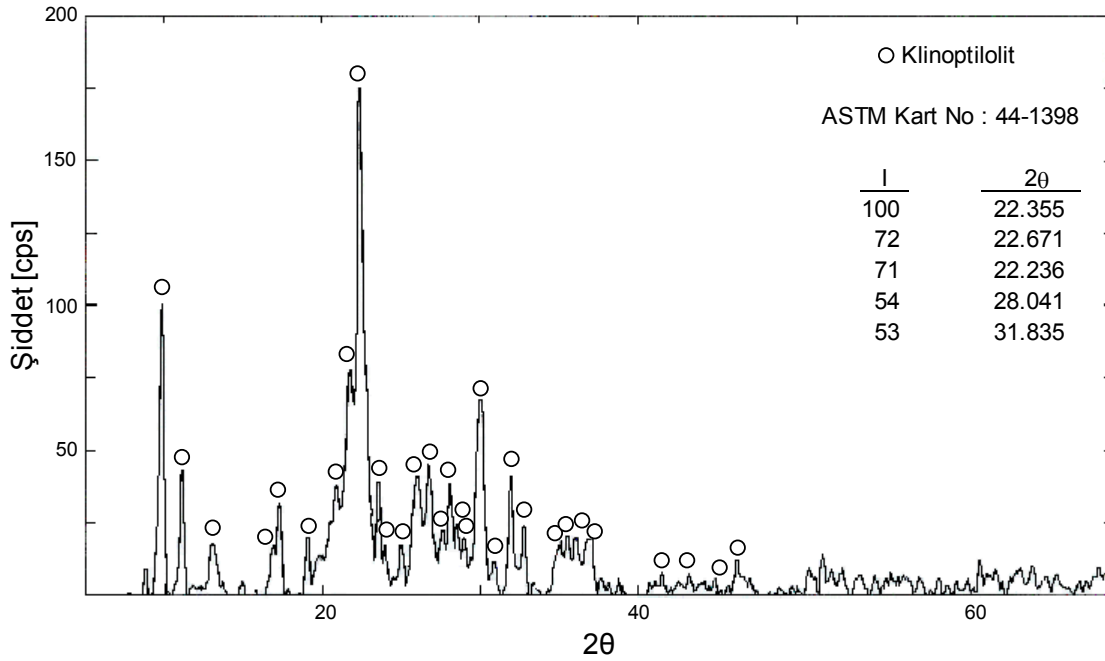
Çeşitli endüstriyel uygulamalarda oldukça sık kullanılan klinoptilolit, asidik camsı tüflerden oluşan sedimanter zeolit türlerinden biridir. Klinoptilolit'in ideal kimyasal formülü [65]



olarak ifade edilmektedir. Bu formülden de görüldüğü gibi, klinoptilolit'in kimyasal analizleri, onları üç farklı şekilde sınıflandırılabilenimizi gösterir. Bu sınıflandırma:

- Na-tipi klinoptilolitler,
- K-tipi klinoptilolitler ve
- Ca-tipi klinoptilolitler

şeklinde yapılabilir [66, 67]. Düz kristallerden oluşan levha benzeri bir yapıya sahip olan hōlandit grubundan olan klinoptilolit, zeolit türleri arasında insan sağlığı için tehlike oluşturmayan bir zeolit türüdür[68, 69]. Bu nedenle de endüstride pek çok uygulaması vardır.



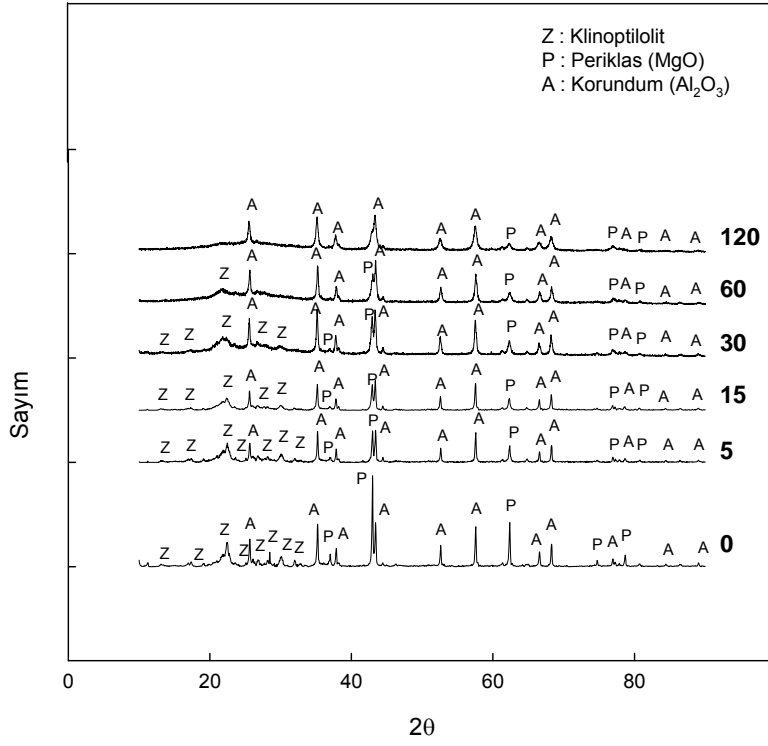
Şekil 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin XRD paterni

7.2. Mekanik Olarak Aktive Edilmiş Tozların Karakterizasyonu

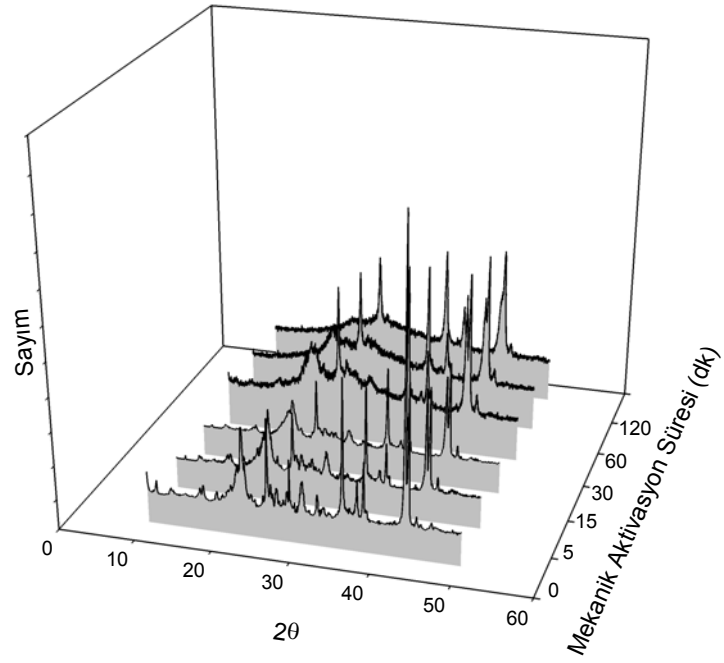
Kordiyerit $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ kimyasal formülüne sahip olan bir bileşiktir. Bu bileşiği oluşturabilmek için hazırlanan karışımlarda $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ oranlarının ağırlıkça 13.7:34.9:51.4 olması gerekir. Tablo 7.1'den görüldüğü gibi zeolitte %79.28 SiO_2 , %11.22 Al_2O_3 ve %1.22 MgO vardır. Dolayısıyla sadece zeolit kullanılarak kordiyerit üretmek mümkün değildir. Stokiyometriyi ayarlayabilmek için içerisine bir miktar Al_2O_3 ve MgO katmak gerekir. Gerekli reçete hesaplamaları yapılmış ve % 26,26 Al_2O_3 ve % 12,25 MgO ilave edilmiştir. Sadece bu üç hammaddenin homojen olarak karıştırılmasıyla elde edilen tozlardan üretilen numunelerde istenen miktarda kordiyerit fazı tespit edilememesi üzerine farklı toz hazırlama teknikleri denenmiştir. Bunun için farklı sürelerde mekanik aktivasyon işlemleri yapılmış ve her bir süre için elde edilen tozlar karakterize edilmiştir.

7.2.1. XRD analiz sonuçları

Şekil 7.2a ve 2b'de 600 rpm'de 5, 15, 30, 60 ve 120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş zeolit + Al₂O₃ + MgO karışımı tozların XRD paternlerinin 2 ve 3 boyutlu gösterimi yer almaktadır. XRD paternleri incelendiği zaman, mekanik aktivasyon uygulanmamış tozun, klinoptilolit, korundum ve periklas fazlarından oluştuğu görülmektedir. Klinoptilolit, korundum ve periklas fazları, başlangıç hammaddelerine hiçbir işlem uygulanmadığı için ASTM referans kartları ile bire bir uymaktadır. Mekanik aktivasyon süresinin 5 dakikaya çıkarılması sonucu piklerin şiddetlerinde azalmalar meydana gelmiştir. Bu sonuçlara dayanarak tozların yapısında amorflaşmanın 5 dakikadan itibaren başladığı söylenebilir. Mekanik aktivasyon süresinin daha fazla arttırılmasıyla tüm piklerde bu değişimler dolayısıyla amorflaşma da artmıştır. 120 dakika sonunda klinoptilolit fazına rastlanamamıştır. Buradan zeolitın kendine özgü yapısının bozulduğu söylenebilir. Gezegensel değirmen yüksek enerjili bir değirmen olduğu için bu değirmende öğütme esnasında yapısal düzensizlikler ve amorflaşmanın meydana geldiği çeşitli literatürlerde belirtilmektedir. Amorflaşmanın daha net görülebilmesi için her üç fazın 100'lük pikinin de içinde bulunduğu 10°- 50° aralığı seçilmiştir ve 3 boyutlu olarak Şekil 7.2b'de gösterilmiştir. Şekil 7.2a ve 2b incelendiğinde herhangi bir yeni faz oluşumu mevcut değildir.



a)

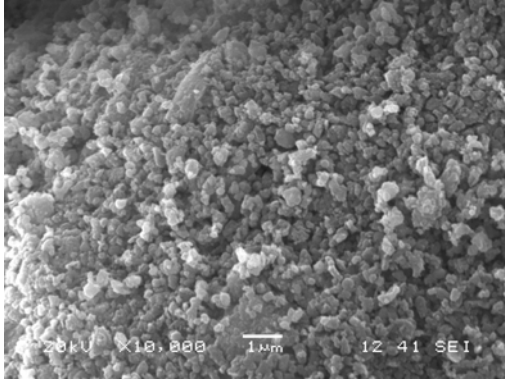
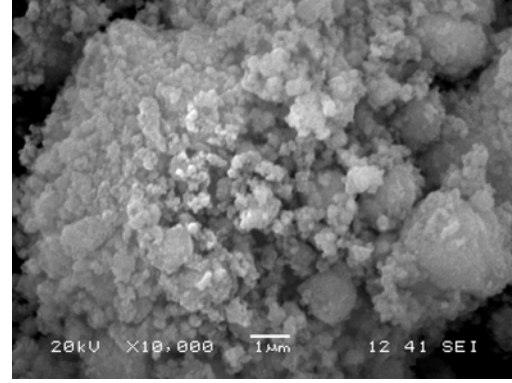
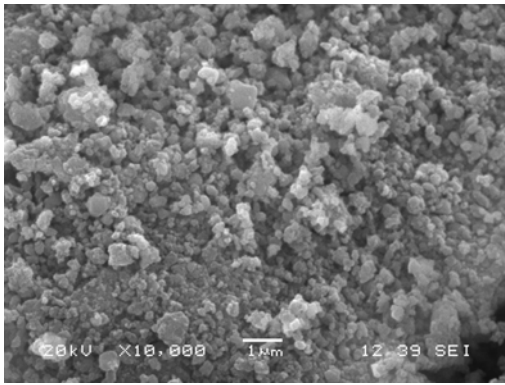
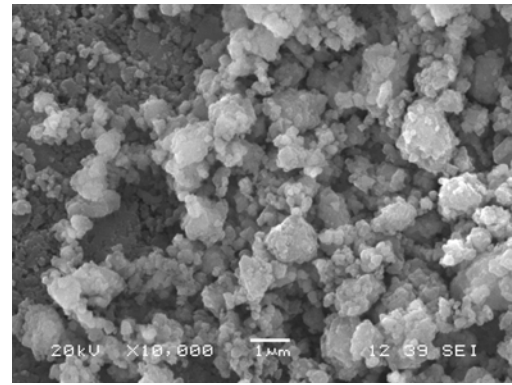
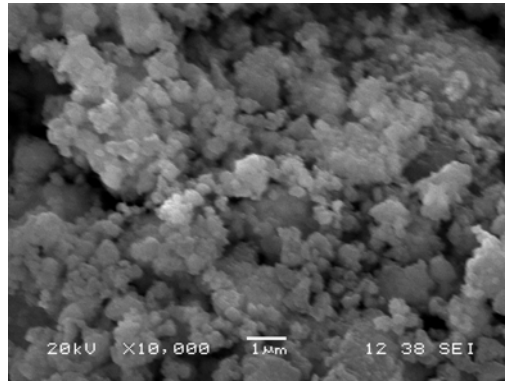


b)

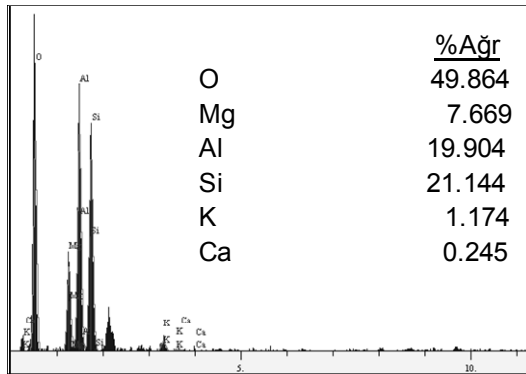
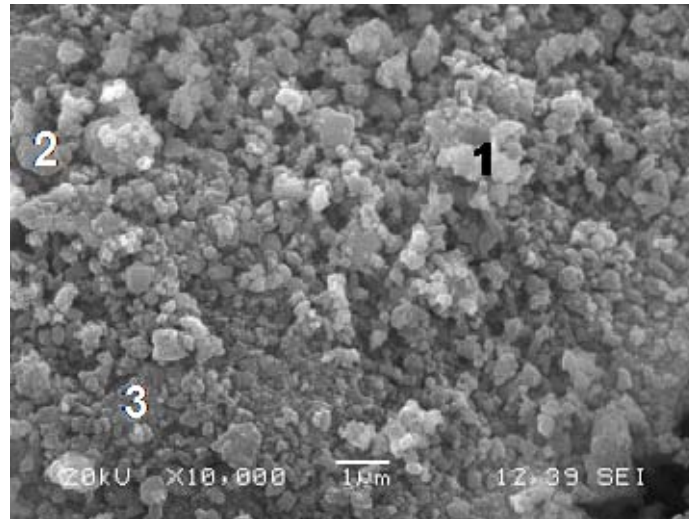
Şekil 7.2. Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilen zeolit +Al₂O₃ + MgO tozlarının a) 2 boyutlu, b) 3 boyutlu XRD paternleri

7.2.2. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları

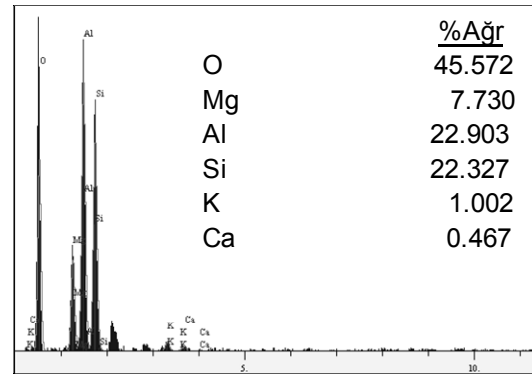
Şekil 7.3’de 600 rpm’de 5, 15, 30, 60, 120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO + Al₂O₃ karışımı tozların SEM görüntüleri yer almaktadır. Toz morfolojileri diğer mekanik öğütme yöntemlerinde olduğu gibi tanelerin keskin köşelerden değil de daha yuvarlak kenarlardan oluştuğunu göstermektedir. Öğütme süresinin artmasıyla tanelerin daha da küçüldüğü ve aglomerasyonun meydana geldiği dikkat çekmektedir. Şekil 7.3’de yer alan her bir mekanik aktivasyon süresinden elde edilen SEM mikrograflarına bakıldığında koyu ve açık olmak üzere 2 farklı tane var gibi görünmektedir. Oysa yapılan EDS çalışmalarında tüm tanelerin içeriklerinin birbirine yakın görülmektedir. Şekil 7.4 – 7.6’da sırasıyla 30, 60 ve 120 dakika süreyle aktive edilmiş toz karışımının EDS analizleri görülmektedir.

**a)****b)****c)****d)****e)**

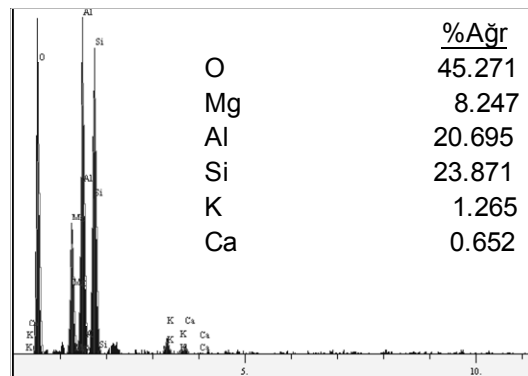
Şekil 7.3. Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografları a) 5 dk, b) 15 dk, c) 30 dk, d) 60 dk, e) 120 dk



a)

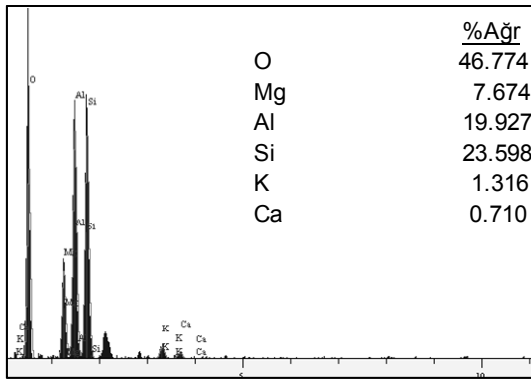
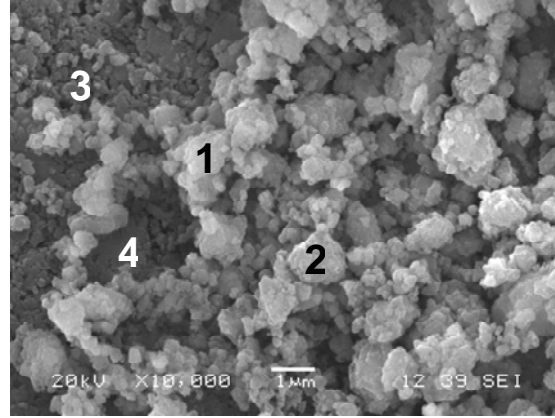


b)

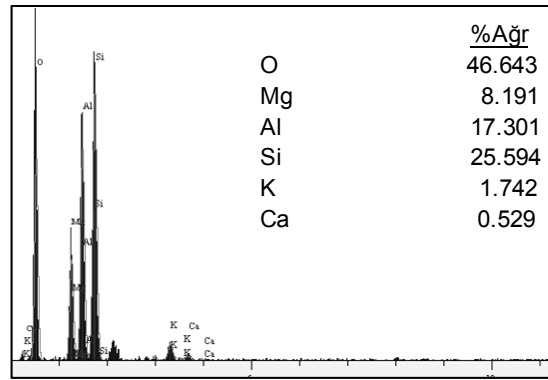


c)

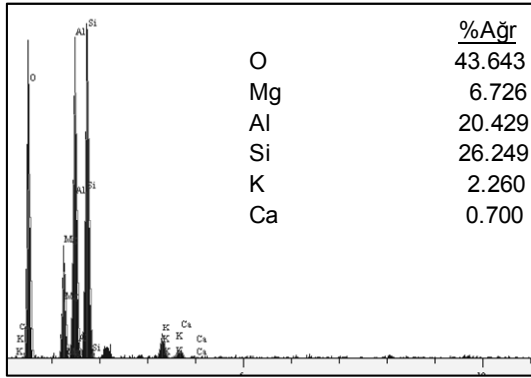
Şekil 7.4. 30 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografi ve EDS analizleri, a) 1 numara, b) 2 numara, c) 3 numara



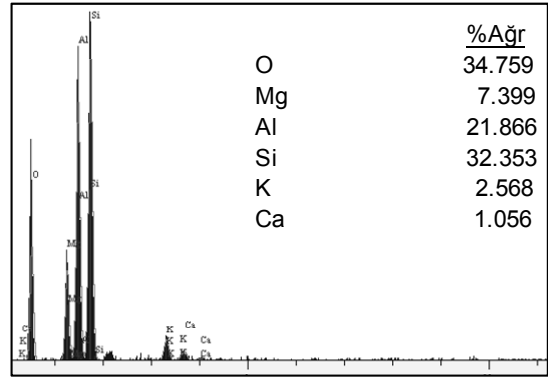
a)



b)

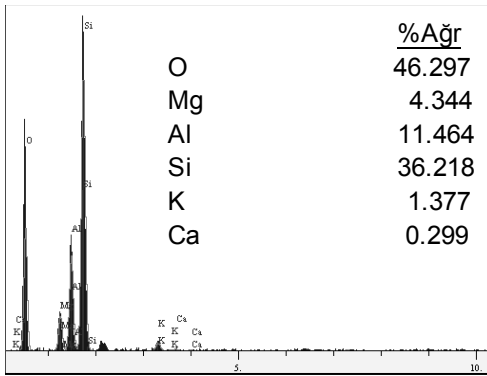
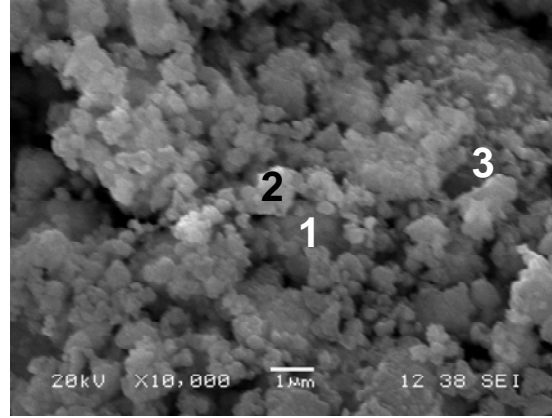


c)

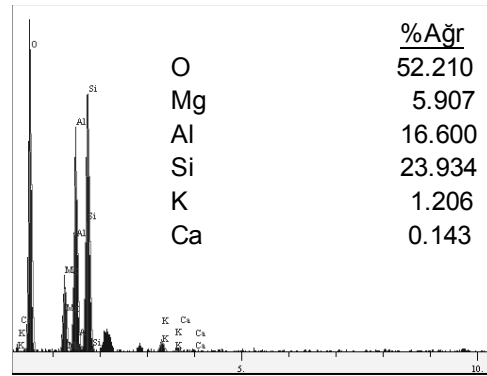


d)

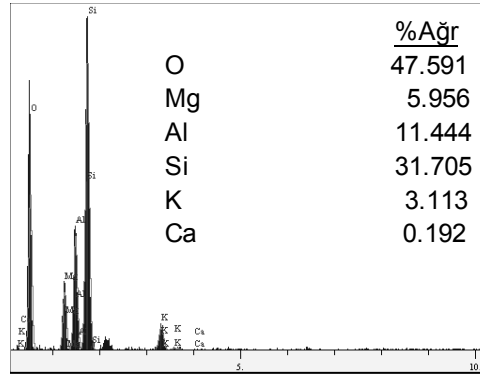
Şekil 7.5. 60 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografları ve EDS analizleri a) 1 numara, b) 2 numara, c) 3 numara, d) 4 numara



a)



b)

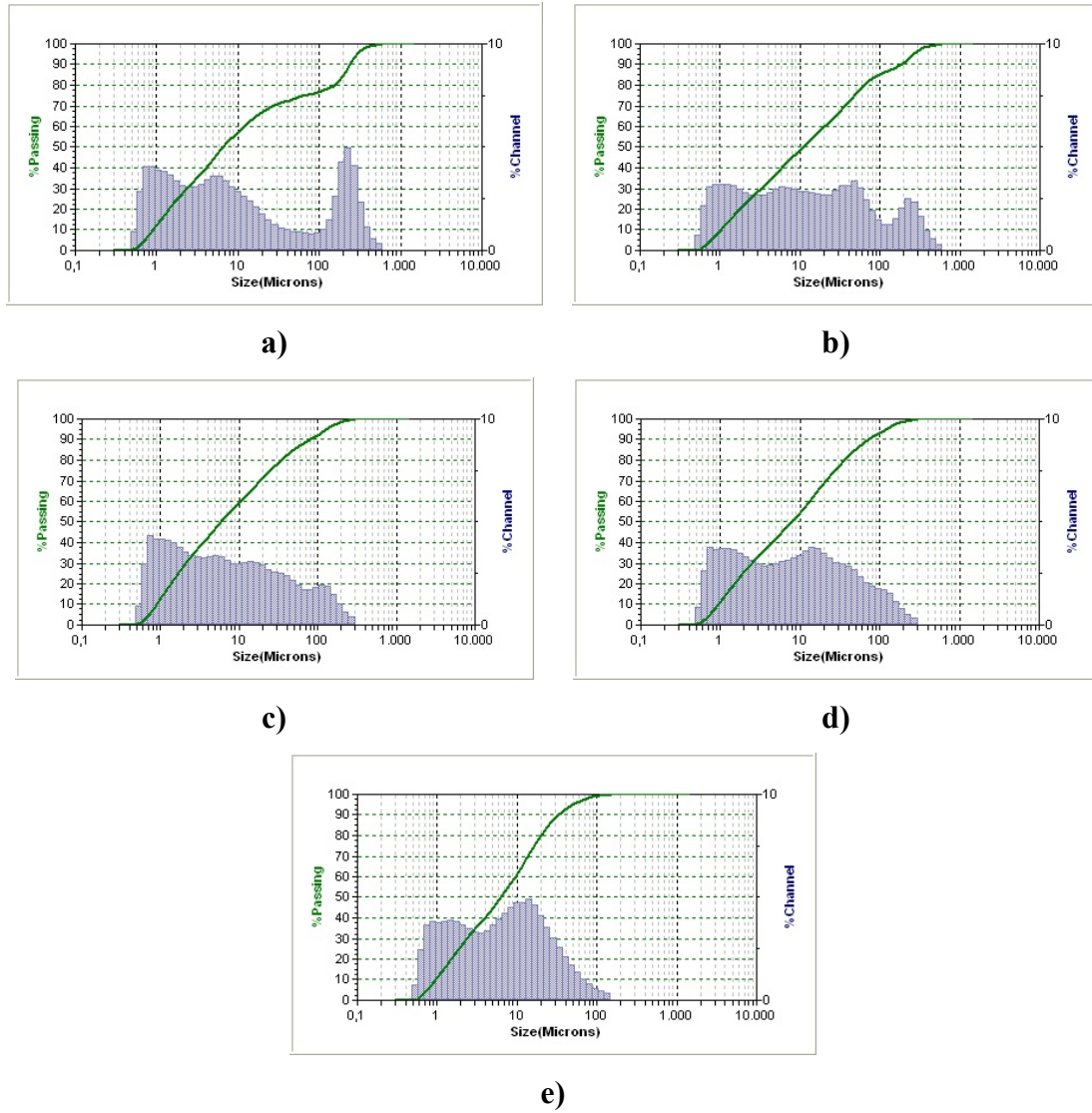


c)

Şekil 7.6. 120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların SEM mikrografı ve EDS analizleri a) 1 numara, b) 2 numara, c) 3 numara

7.2.3. Partikül boyut analizi

Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş tozların tane boyut dağılım grafikleri Şekil 7.7’de görülmektedir. Parçacık boyut dağılımını sadece üç boyut kullanarak tanımlamak yaygın bir uygulamadır. Bunlar birikimli dağılımda % 10, % 50 ve % 90’daki parçacık boyutlarına karşılık gelen üç noktada D_{10} , D_{50} ve D_{90} olarak belirtilmiş olup, kütle esaslı birikimli parçacık boyut dağılımından doğrudan alınır [70]. Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş tozların D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri Tablo 7.2’de yer almaktadır. Tablo 7.2’den de görüldüğü gibi 5 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların % 90’ı 236,4 μm ’nin altındayken, 120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilmiş tozların % 90’ı 33,16 μm ’nin altındadır. Dolayısıyla mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla tane boyutunun küçüldüğü % 90’daki parçacık boyutlarına bakıldığında görülmektedir.



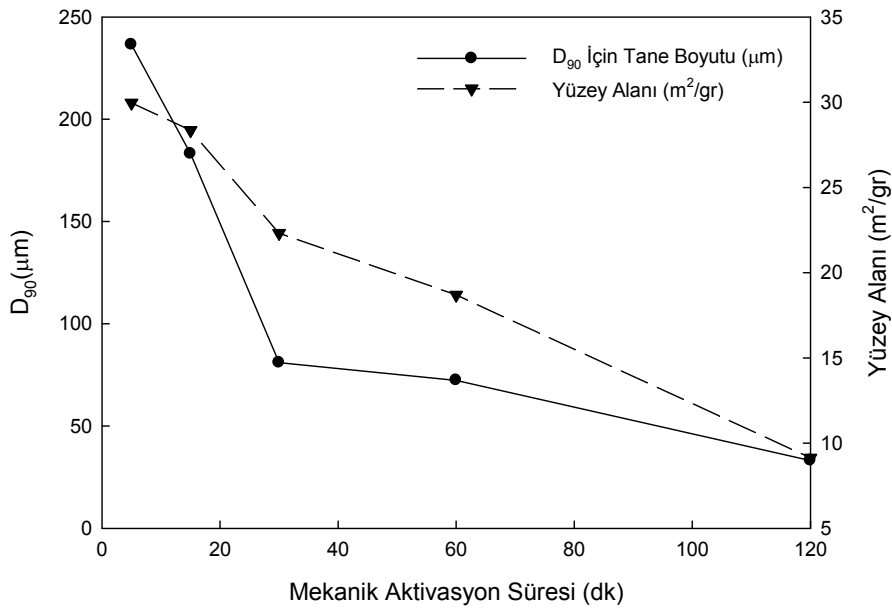
Şekil 7.7. Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO + Al₂O₃ karışımının tane boyut dağılım grafikleri, a) 5 dk, b) 15 dk, c) 30 dk, d) 60 dk, e) 120 dk

Tablo 7.2. Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO + Al₂O₃ karışımının D₁₀, D₅₀, D₉₀ değerleri

Numuneler	D ₁₀ /µm	D ₅₀ /µm	D ₉₀ /µm
5 dakika	0,899	6,64	236,4
15 dakika	1,012	10,78	183,1
30 dakika	0,880	5,92	81,00
60 dakika	0,931	7,81	72,27
120 dakika	0,944	6,36	33,16

7.2.4. Yüzey alanı ölçümü

Yapılan yüzey alanı ölçümünde öğütme süresinin artmasıyla yüzey alanının azaldığı görülmüştür. Yüzey alanın azalması tanelerin aglomere olduğunu ifade etmektedir. Nitekim, yapılan tane boyut dağılımı analizinde D_{90} tanelerin gittikçe incelendiğini göstermiştir ve taneler ne kadar ince ise aglomerasyonun o kadar artacağı bilinen bir gerçektir. Ayrıca Şekil 7.3’de görülen SEM mikrografları da aglomerasyonun olduğunu bize göstermekte ve her üç analiz birbirini desteklemektedir. Şekil 7.8’de D_{90} için partikül boyutu ve yüzey alanının mekanik aktivasyon süresiyle değişimini gösteren grafik yer almaktadır.



Şekil 7.8. D_{90} partikül boyutu ve spesifik yüzey alanının öğütme süresiyle değişimi

7.2.5. Yoğunluk ölçümü

Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO + Al₂O₃’den oluşan toz karışımlarının yoğunlukları piknometre yöntemiyle ölçülmüş ve elde edilen değerler Tablo 7.3’de verilmiştir. Tablo 7.3’den görüldüğü gibi mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla yoğunluk değerleri azalmaktadır. Ancak bu azalma kayda değer bir

azalma değildir. 5 dakika süre ile mekanik olarak aktive edilmiş tozların yoğunluğu, 120 dakika sonunda % 2,26'lık bir azalma göstermiştir.

Tablo 7.3. Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş zeolit + MgO +Al₂O₃ karışımının yoğunluk değerleri

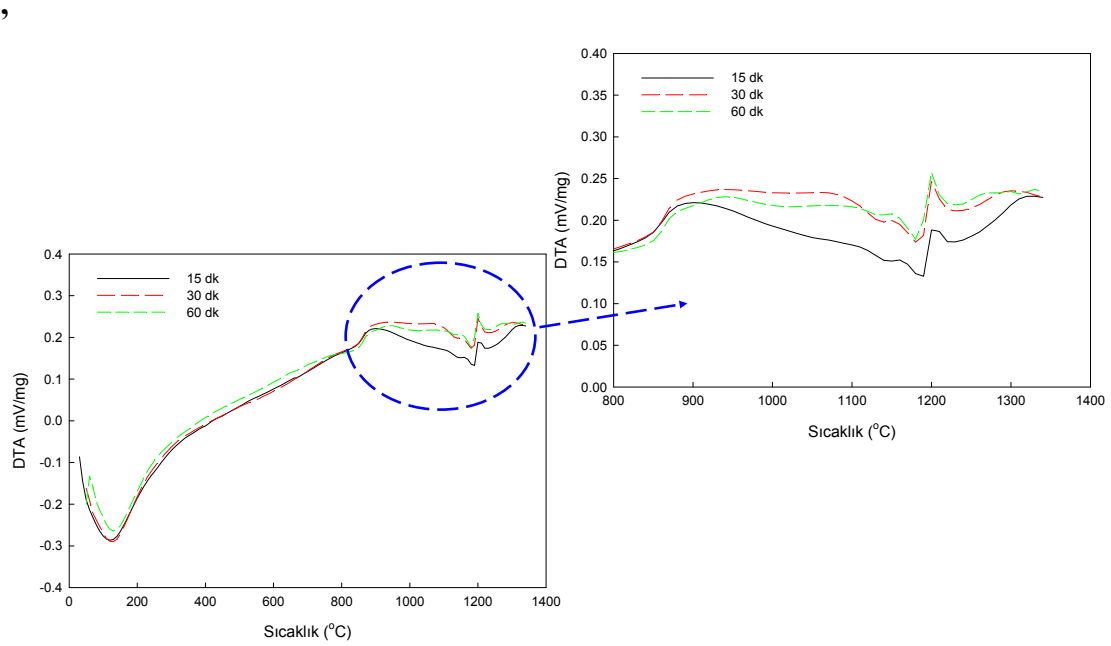
Numuneler	Yoğunluk Değerleri (gr/cm ³)
5 dakika	2,698
15 dakika	2,658
30 dakika	2,655
60 dakika	2,647
120 dakika	2,637

7.2.6. Diferansiyel termal analiz ve termogravimetri analizleri (DTA-TG)

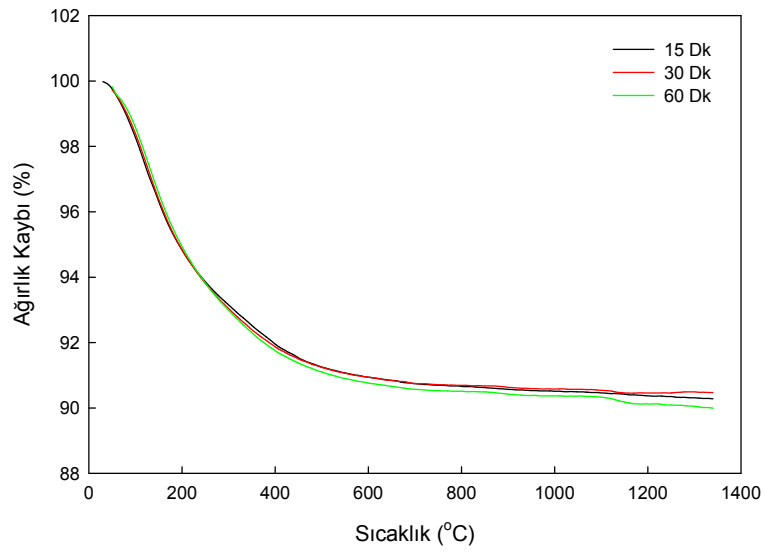
Şekil 7.9 a'da 15, 30 ve 60 dakika öğütme sürelerinde elde edilen tozların 10°C/dk ısıtma hızıyla alınan DTA eğrileri yer almaktadır. 130°C'de bir tane endotermik pik görülmektedir. Görülen bu endotermik pik zeolitteki kimyasal bağlı suya aittir. Çünkü kullanılan hammaddeler arasında zeolit sulu alümina silikat olarak bilinmektedir. Bu nedenle bu pikin zeolitin dehidratasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir. 940°C'de görülen keskin şiddette olmayan ekzotermik pikler ise amorf yapıdan μ kordiyeritin ve spinelin oluşumunu göstermektedir. 1150°C'de görülen zayıf şiddetteki ekzotermik pik ise $\mu \rightarrow \alpha$ kordiyerit dönüşümüne aittir. Bu pikin oluştuğu sıcaklık 30 ve 60 dakika süreyle öğütülmüş tozlarda aynı olup 1150°C'dir. 15 dakikalık öğütme süresinde ise biraz daha yüksek olup 1160°C'dir. 1200°C'de görülen ve her üç süre için de aynı sıcaklıkta oluşan ekzotermik pik ise α -kordiyerite aittir. XRD paternlerine bakıldığında yapıda oluşan fazların sadece kordiyerit ve spinel olduğu zaten görülmektedir. Yaptığımız çalışmalardan elde edilen sonuçlar literatürlerle benzerlik göstermektedir [24, 51, 52].

Aynı sürelerde üretilmiş tozların 1350°C'ye kadar 10°C/dk hızla ısıtılmasıyla elde edilen TG grafiği ise Şekil 7.9 b'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi her üç süre için elde edilen ağırlık kaybı yüzleri çok farklı bir sonuç göstermemektedir. 15 dakika

süre ile aktive edilen tozların ısıtılması sonucu elde edilen ağırlık kaybı değişimi %9.7, 30 dakika aktivasyon süresi için %9.25 ve 60 dakika için ise %9.84'dür.



a)



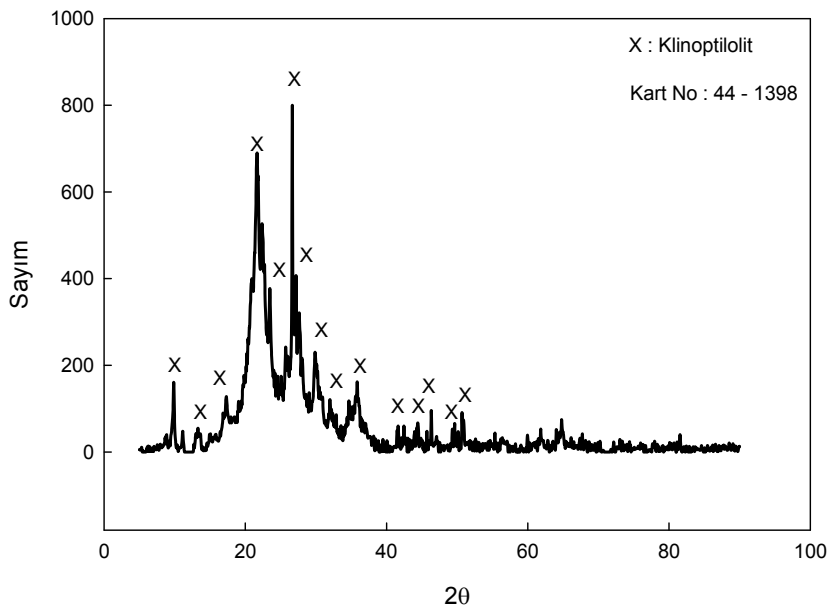
b)

Şekil 7.9. DTA-TG eğrileri

7.3. Kimyasal Olarak Aktive Edilmiş Tozların Karakterizasyonu

7.3.1. XRD analiz sonuçları

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi 1M'lık saf su ile hazırlanan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi içerisinde kimyasal olarak 20 saat süreyle aktive edilen, kurutma sonrası $600^\circ C$ 'de kalsine edilen tozların XRD paterni yapının klinoptilolit olduğunu ifade etmektedir. Şekil 7.1'de herhangi bir işlem görmemiş zeolit tozuna ait XRD paterni incelendiğinde ikisi arasındaki farkın sadece piklerin şiddeti, boyutu ve genişliğinde bir takım değişimlerin olduğunu göstermektedir. Kimyasal aktivasyon işlemi zeolit çatısı bozulmayıp sadece kanallardaki iyonların değişimi söz konusu olduğundan bu beklenen bir sonuçtur.



Şekil 7.10. $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi içerisinde 20 saat süre ile kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitin XRD paterni

7.3.2. XRF analiz sonuçları

Tablo 7.4'de kimyasal olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş zeolitin XRF sonuçları birlikte görülmektedir. Tabloya bakıldığında K_2O , CaO , Na_2O miktarlarının azaldığı, MgO miktarının ise arttığı görülmektedir. Zeolitte bulunan

kanallar içerisinde alkali ve toprak alkaliler bulunur ve kimyasal aktivasyonla bunların değişimi sağlanır. Dolayısıyla hazırlanan çözelti $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi olduğu için MgO iyonları diğerleriyle yer değiştirmiştir.

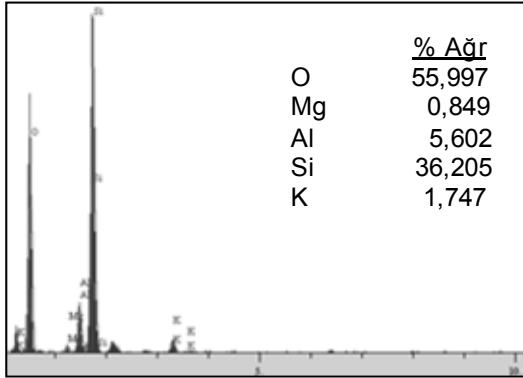
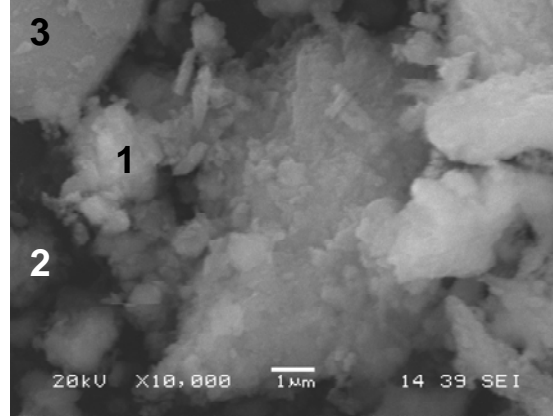
Tablo 7.4. Zeolitin aktivasyon öncesi ve aktivasyon sonrası XRF analizi

Oksitler	Aktivasyon Öncesi Bileşim (%)	20 Saat Süreyle Aktivasyon Sonrası Bileşim (%)
SiO_2	79,280	79,288
Al_2O_3	11,220	12,954
K_2O	4,220	3,084
CaO	2,520	1,123
Fe_2O_3	1,200	1,027
MgO	1,220	2,524
Na_2O	0,150	0,056
TiO_2	0,080	0,072
SrO	0,060	0,029
ZnO	0,020	0,003
Rb_2O	0,030	0,018

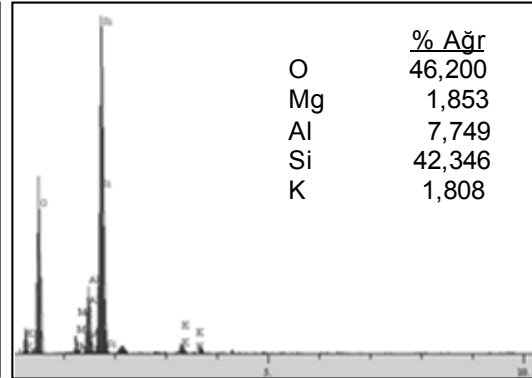
7.3.3. Diğer karakterizasyon çalışmaları

Kimyasal olarak aktive edildikten sonra kalsinasyonu yapılan tozlar ve kordiyerit stokiometrisini ayarlayabilmek için içerisine hesaplanan miktarlarda Al_2O_3 ve MgO katıldıktan sonra elde edilen tozlar SEM ile incelenmiş ve EDS analizleri yapılmıştır (Şekil 7.11 – 12). Yapılan BET analizleri sonucu aktive + kalsinasyon işlemi uygulanmış olan zeolitin yüzey alanı $54,2549 \text{ m}^2/\text{gr}$ iken bu zeolite Al_2O_3 ve MgO ilavesi yapıldıktan sonraki karışımın yüzey alanı $29,5240 \text{ m}^2/\text{gr}$ olarak tespit edilmiştir. Alfa Aesar firmasından temin edilen saflığı çok yüksek olan bu tozların ilavesiyle yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Bu ilave tozların, tane boyutu çok küçük olmasına rağmen yüzey alanının azalmış olması aglomerasyon olduğunu göstermektedir. Şekil 7.13’de elde edilmiş olan bu karışımın tane boyut dağılım

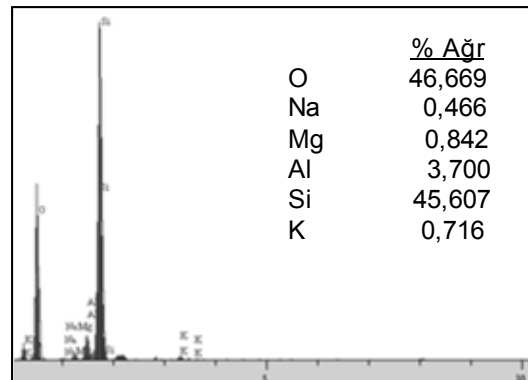
grafiği yer almaktadır. Grafik tane boyut dağılımının oldukça geniş bir aralıkta olduğunu göstermektedir. D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri Tablo 7.5’de verilmiştir.



a)

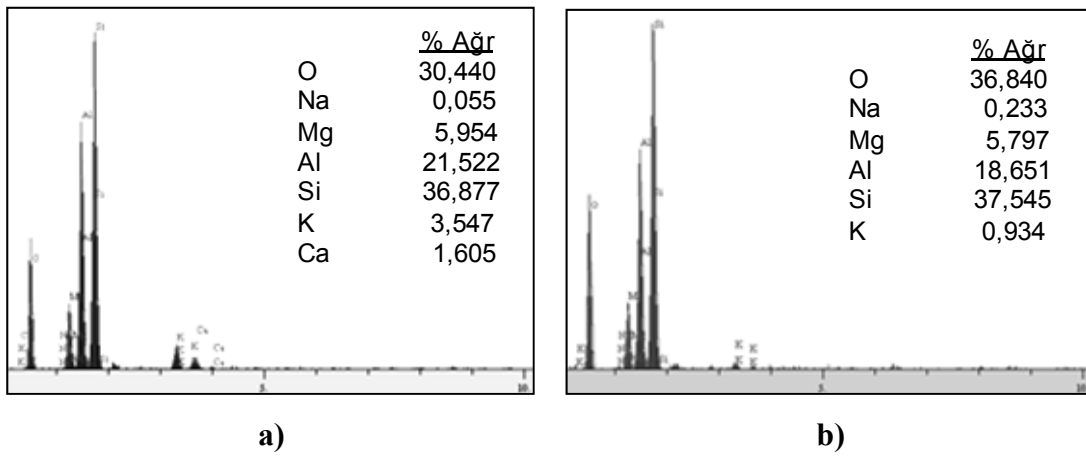
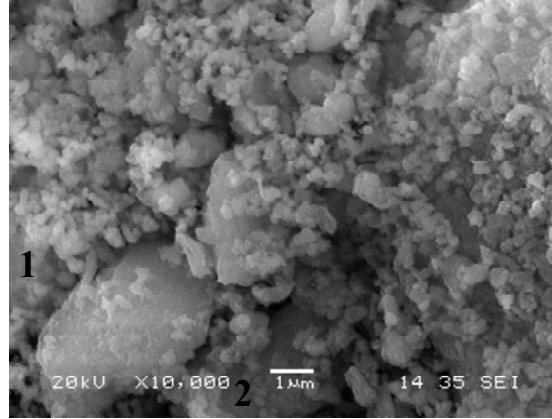


b)

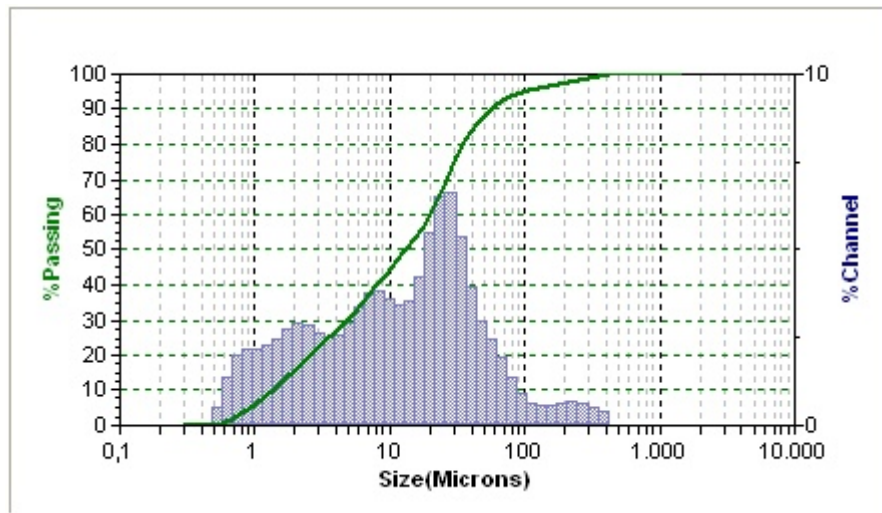


c)

Şekil 7.11. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitin SEM mikrografı ve EDS analizleri a) 1 numara, b) 2 numara, c) 3 numara



Şekil 7.12. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolite kordiyerit stokiometresine göre Al_2O_3 ve MgO eklenerek hazırlanmış tozların SEM mikrografı ve EDS analizleri a) 1 numara, b) 2 numara



Şekil 7.13. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolite, MgO ve Al_2O_3 ilave edilerek hazırlanan karışımın tane boyut dağılım grafiği

Tablo 7.5. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit, MgO ve Al₂O₃ ilave edilerek hazırlanan karışımın karışımının D₁₀, D₅₀, D₉₀ değerleri

D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
1,329	13,07	56,83

7.4. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

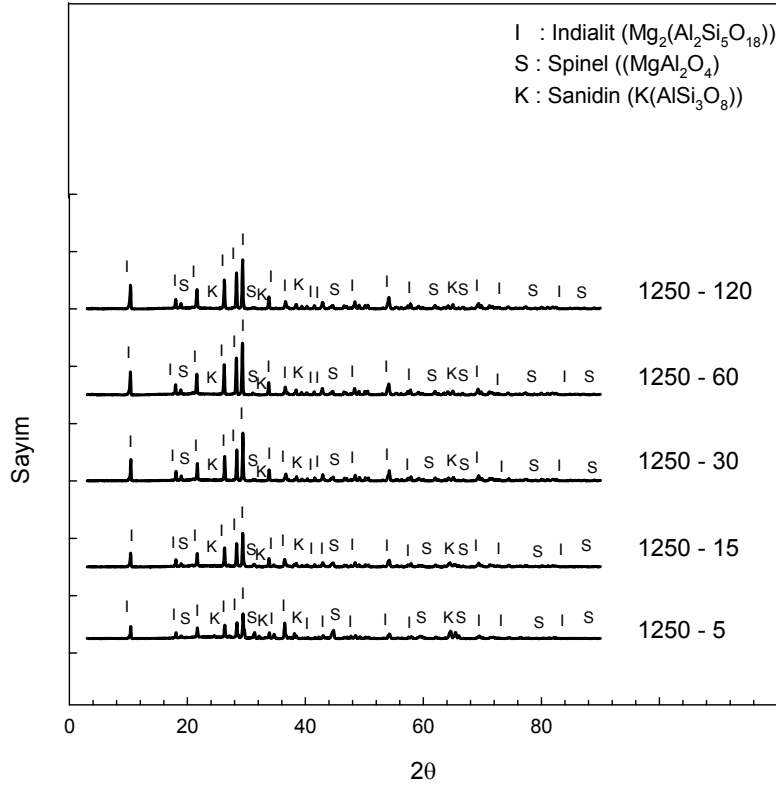
7.4.1. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD)

Mekanik aktivasyon uygulanan tozlardan üretilen numunelerin XRD paternleri Şekil 7.14 – 15’de verilmiştir. Sinterleme öncesi mekanik olarak aktive edilen tozlardan alınan XRD sonuçları Şekil 7.2’de verilmişti ve görüldüğü gibi korundum, periklas, ve klinoptilolit fazları tespit edilmiştir. Fakat sinter sonrası korundum hariç herhangi bir kalıntı faza rastlanmamıştır. Genel olarak bakıldığında, hammaddeler indialit oluşturmak üzere reaksiyona girmiş ve indialitin yanı sıra az miktarda ikincil fazlara rastlanmıştır. İkincil fazların şiddetleri ise mekanik aktivasyon süresine ve/veya sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

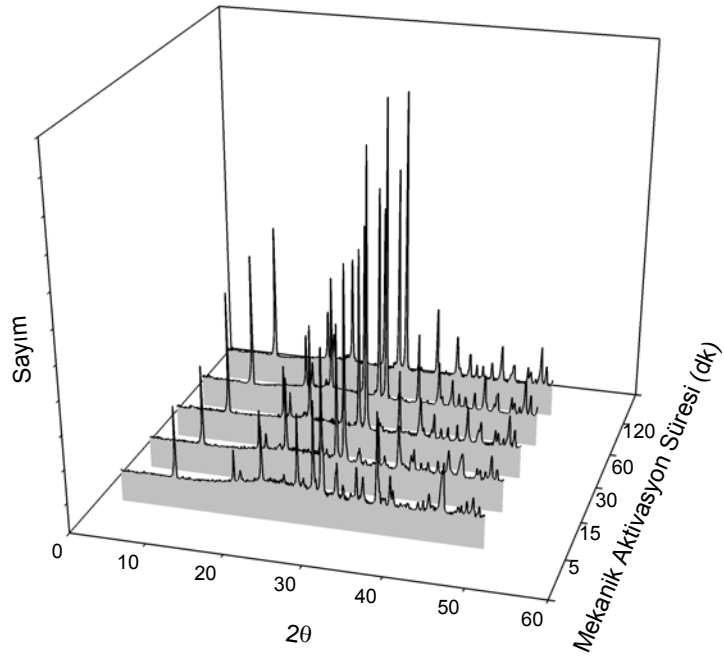
5, 15, 30, 60 ve 120 dakika mekanik aktivasyon ile hazırlanan toz karışımından üretilen numunelerin 1250°C’de 1 saat sinterlenmesi sonucunda oluşan kristalin fazların yanı sıra bir miktar camsı faz oluştuğu görülmüştür (Şekil 7.14 (b)). Oluşan bu camsı faz, 5 dakikalık aktivasyon süresinde en fazla iken 15 dakikalık aktivasyon süresinde azalmaktadır. Bu azalış 30 dakikaya kadar sürmekte, 60 ve 120 dakikalık aktivasyon süresi 30 dakika ile neredeyse aynı sonucu vermektedir. Numune sinterleme sıcaklığı 1250°C’de sabit tutulup öğütme süresinin arttırılmasıyla pik şiddetlerinde ve oluşan fazlarda değişimler görülmektedir. 5 dakika mekanik aktivasyon ile indialit (α -kordiyerit) elde edilmesine rağmen pik şiddetleri oldukça düşüktür. Ayrıca spinel, korundum ve sanidin fazlarına da rastlanmaktadır. Indialit pikinin şiddeti mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla birlikte artmakta, bu artışa paralel olarak spinel ve diğer ikincil fazların pik şiddetlerinde düşüş görülmektedir.

Öğütme süresinin 60 dakikada sabit tutulup sinterleme sıcaklığının artırılması ile oluşan fazlar ve bu fazların pik şiddetlerinde de değişimler meydana gelmektedir (Şekil 15 a – b). Hazırlanan toz karışımlarının 1150°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerde oluşan indialit fazının pik şiddetleri düşüktür. Bu numunede indialitin yanı sıra spinel ve özellikle de korundumun varlığı bu sinterleme sıcaklığının yeterli olmadığını göstermiştir. Nitekim amacımız mümkün olduğu kadar saf bileşimde kordiyerit üretmektir. Sıcaklığın 1350°C’ye artırılmasıyla indialit pik şiddetleri artarken diğer fazların pik şiddetleri azalmakta fakat tamamen yok olmamakta, az miktarda bünyede bulunmaktadır. Yapılan bu çalışmada 1350°C sinterleme sıcaklığı da uygun bulunmamıştır. Çünkü numune bu sıcaklıkta deforme olmaya başlamıştır.

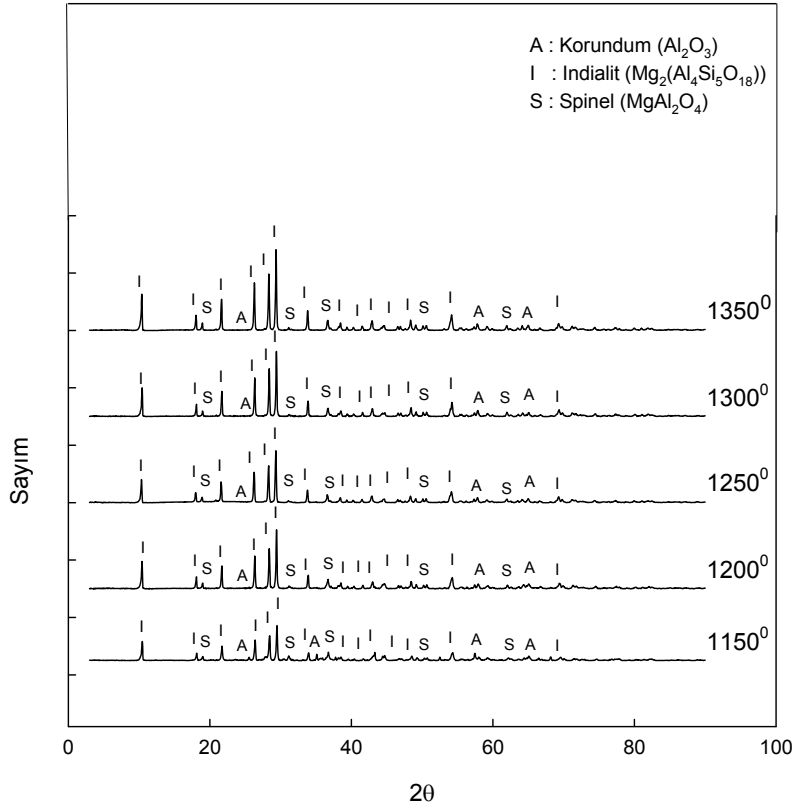
İndialit fazının 100’lük piki ASTM kartlarında yaklaşık 10.44°’de yer almaktadır. Oysa bu çalışmada, mekanik aktivasyon ile üretilen numunelerde yaklaşık olarak 30° de bulunmaktadır. Aynı durum E. Yalamaç ve S. Akkurt tarafından yapılan çalışmada da söz konusudur [35]. Referans 35’de yapılan ilaveler ve mekanik aktivasyon süresinin ve hızının değiştirilmesiyle 100’lük pik 10°’ye çekilmeye çalışılmıştır.



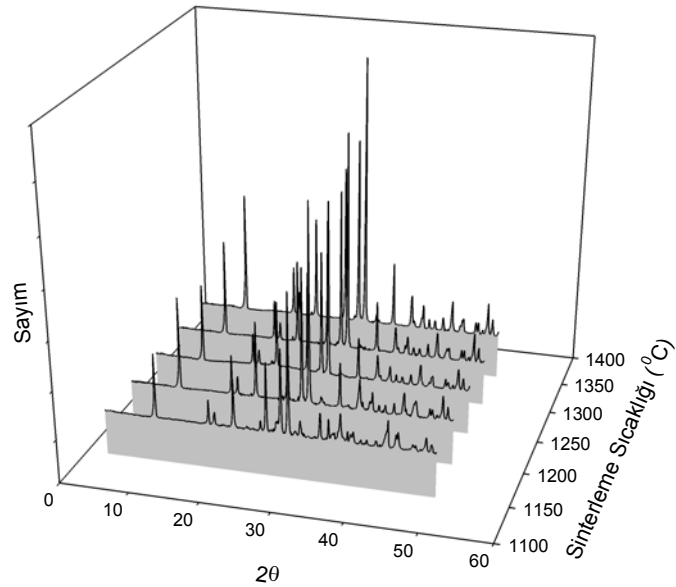
Şekil 7.14 a). Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD paternleri



Şekil 7.14 b). Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD paternlerinin 3 boyutlu görünümü



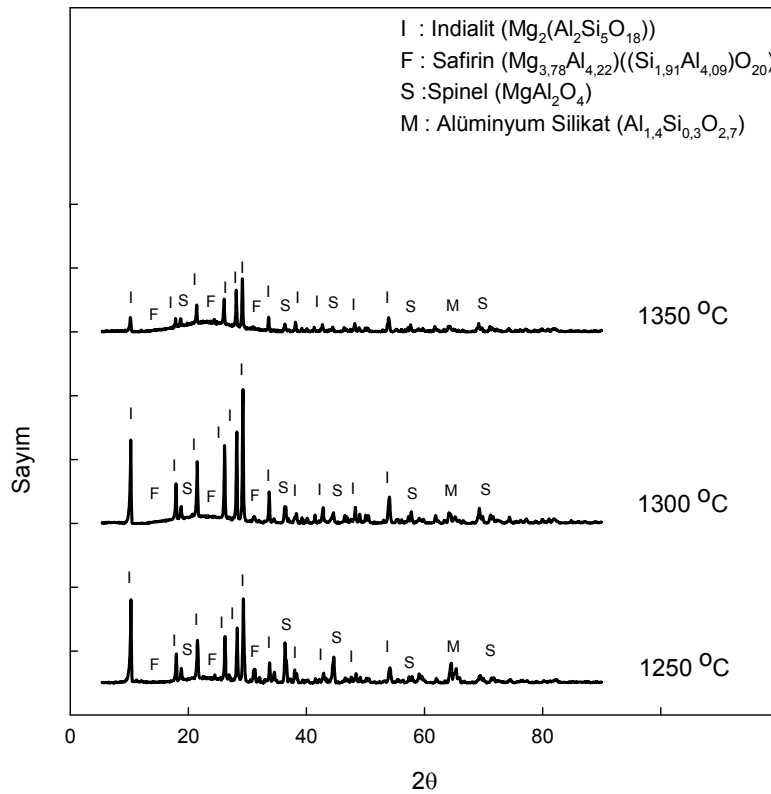
Şekil 7.15 a). 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD paternleri



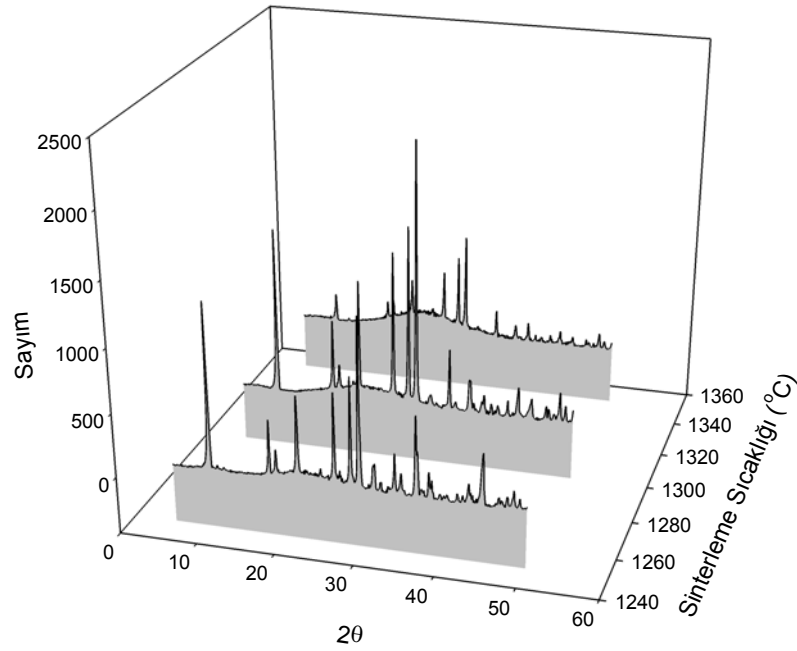
Şekil 7.15 b). 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen XRD paternlerinin 3 boyutlu görünümü

Kimyasal aktivasyon yapılmış zeolite, kordiyerit sitokimetresine göre Al_2O_3 ve MgO ilavesi yapılarak hazırlanan tozlardan üretilen numuneler 1 saat süreyle $10^\circ C/dk$ ısıtma hızıyla 1150, 1200, 1250 1300 ve $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası 1150 ve $1200^\circ C$ 'de üretilmiş olan numunelerin kompaktlaşması sağlanamadığından bu numuneler dikkate alınmamıştır.

Kimyasal aktivasyonla hazırlanan tozların 1250, 1300 ve $1350^\circ C$ 'de 1 saat sinterlenmesi sonucu elde edilen numunelerden alınan XRD paternleri Şekil 7.16 a ve b'de görülmektedir. 1250, 1300 ve $1350^\circ C$ 'de sinterlenen numunelerin XRD sonuçlarında sıcaklığın artışıyla, $1250^\circ C$ 'de mevcut olan camsı fazın giderek arttığı ilk dikkat çeken noktadır. Diğer dikkat çekici nokta ise mekanik aktivasyonda 10° 'de elde edilemeyen 100° 'lük pikinin $1250^\circ C$ 'de elde edilmiş olmasıdır. Ancak sıcaklık artışıyla birlikte 100° 'lük pik 30° 'ye doğru kaymaktadır. Indialit piklerine ek olarak alüminyum silikat, safirin ve spinel fazları da tespit edilmiştir.



Şekil. 7.16. Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen a) XRD paternleri b) XRD paternlerinin 3 boyutlu görünümü



Şekil 7.16. (Devam)

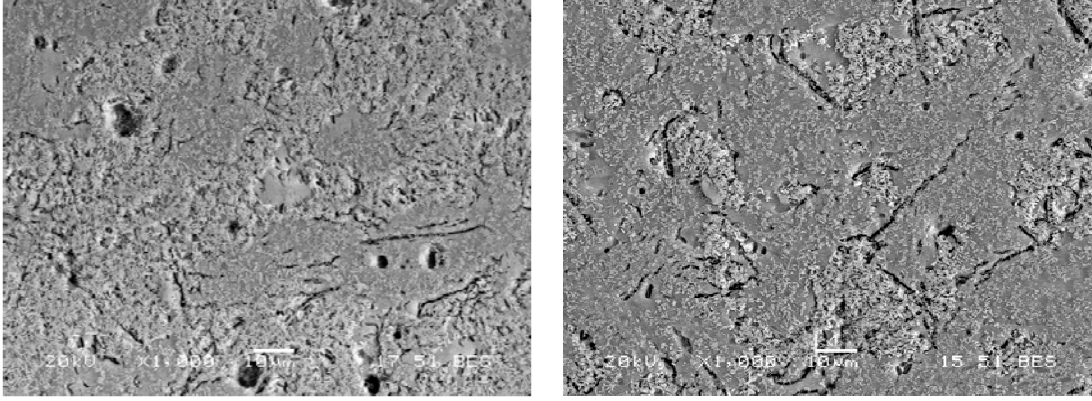
Zeolitlerde yapı kararlılığındaki fark negatif olarak yüklenmiş Si-Al çatısını nötralize eden katyonlara bağlıdır [71]. Yani iyon değiştirme işlemi uygulanarak zeolitlerin yapısal kararlılığı değiştirilebilir. Ayrıca uygulanan kalsinasyon işlemiyle dehidratasyon gerçekleşmekte ve kanallar içerisinde bulunan su moleküllerinin sayısı azalmakta veya yok olmaktadır. Bu da zeolit çatısına olan bağ mukavemetini düşürür ve alümina silikat çatısının çökmesine yol açar [71]. 60 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilen tozların yüzey alanı $18,688 \text{ m}^2/\text{g}$, kimyasal olarak aktive edilmiş olan tozların yüzey alanı ise $54,2599 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmişti. Bu da bize kimyasal olarak üretilmiş olan tozların tane boyutunun daha ince olduğunu göstermektedir. Büyük yüzey alanlı, ince taneli tozların diğer hammaddelerle reaksiyona girmesi her zaman için daha kolaydır.

Sıcaklığın artırılmasıyla, mekanik aktivasyonun tersine indialit piklerinde düşüş görülmekte ve camsı fazın oldukça arttığı dikkat çekmektedir. Camsı fazdaki bu artış mevcut yapının deforme olmasına sebep olmaktadır.

7.4.2. Mikroyapı incelemeleri

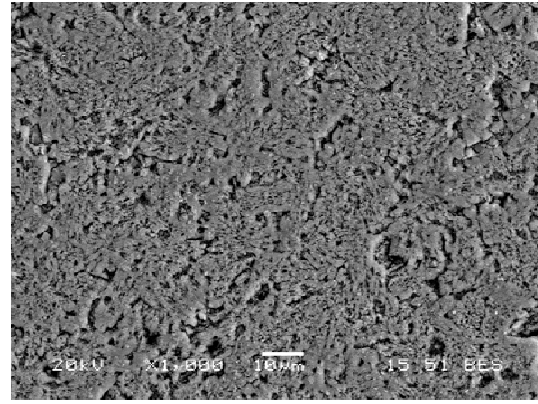
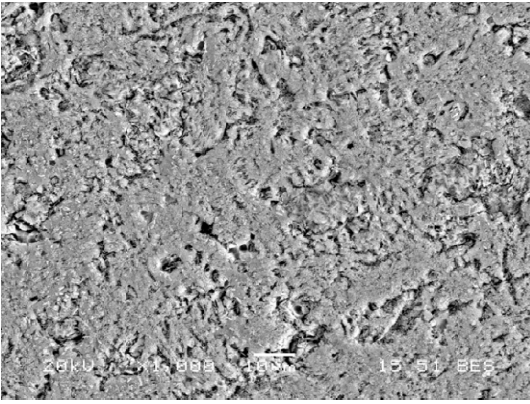
Şekil 7.17’de farklı mekanik aktivasyon sürelerinde elde edilen tozların 1250°C’de 1 saat sinterlenmesiyle üretilen numunelerin dağlandıktan sonraki 1000 büyütmede SEM görüntüleri yer almaktadır. Görüntüler incelendiğinde öğütme sürenin artmasıyla birlikte yapı pekleşmektedir. Mikroyapılarda çatlaklar ve poroziteler görülmektedir. Çatlakların oluşum sebebinin kordiyeritin polimorfik dönüşümlerinden kaynaklandığı veya dağlama sırasında mevcut camsı fazın çözünmesinden olabileceği düşünülmektedir. Şekil 7.18’de ise farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmesiyle üretilen numunelerin dağlandıktan sonraki 1000 büyütmede SEM görüntüleri yer almaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte mevcut porozitelerin genişlediği görülmektedir.

Hammadde olarak kullanılan zeolitte SiO_2 ve CaO , Na_2O ve K_2O gibi cam yapıcı oksitlerin bulunması, yapılan XRD çalışmalarında camsı fazın tespiti ve SEM görüntülerinde küresele yakın porozitelerin mevcudiyeti nedeniyle sinterleme mekanizmasının sıvı faz sinterlemesi olduğu düşünülmektedir. Hammaddelerdeki yukarıda bahsedilen oksitlerin varlığı nedeniyle 985°C’de ilk sıvı faz oluşmaya başlar [72]. Bu sıvı faz sayesinde kompaktların yoğunlaşması viskoz akış sinterlemesi ile olur. Sinterlenmiş numunelerde bulunan küresele yakın porozitelerin varlığı, sinterlemenin viskoz akış mekanizmaları sayesinde gerçekleştiğinin delilidir. Oluşan bu sıvı faz, her bir fazın oluşum sıcaklığını ve miktarını değiştirebilir ve yoğunlaşma prosesini hızlandırır [73]. Zamanla kristalin fazların etrafını saran bu sıvı faz oluşan spinel yapıyı çözer ve böylece indialit fazı oluşumu gerçekleştirir. Oluşan bu sıvı fazın çok az bir kısmı ise camsı faz olarak katılır. Ancak oluşan camsı faz miktarı XRD paternlerinde çok kayda değer gibi görünmediği için kompaktlaşmanın daha sonraları katı hal sinterlemesiyle gerçekleştiği düşünülmektedir.



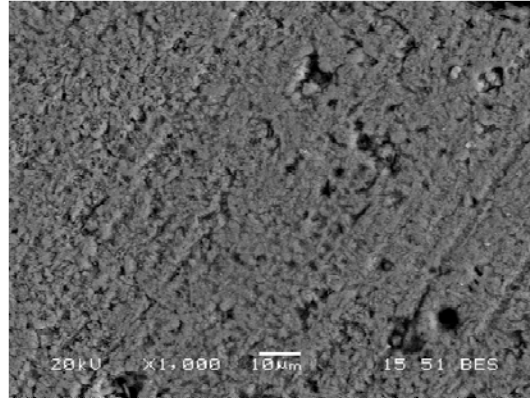
a)

b)



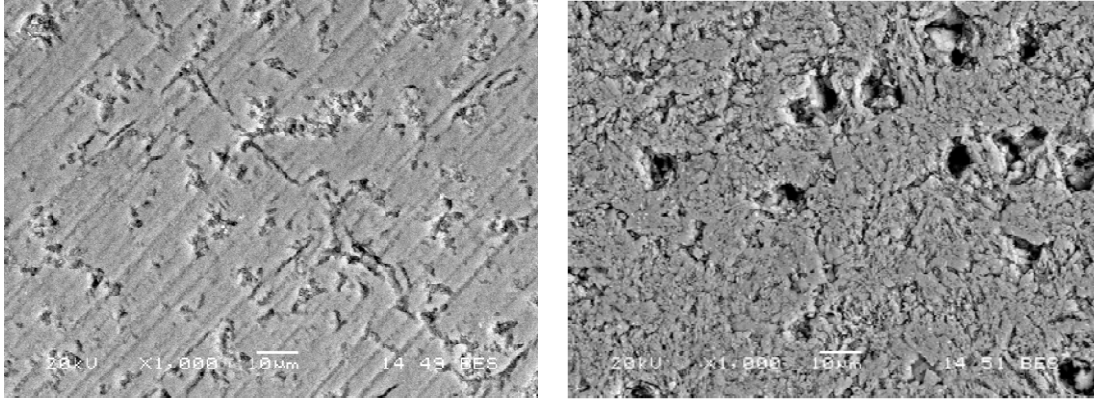
c)

d)



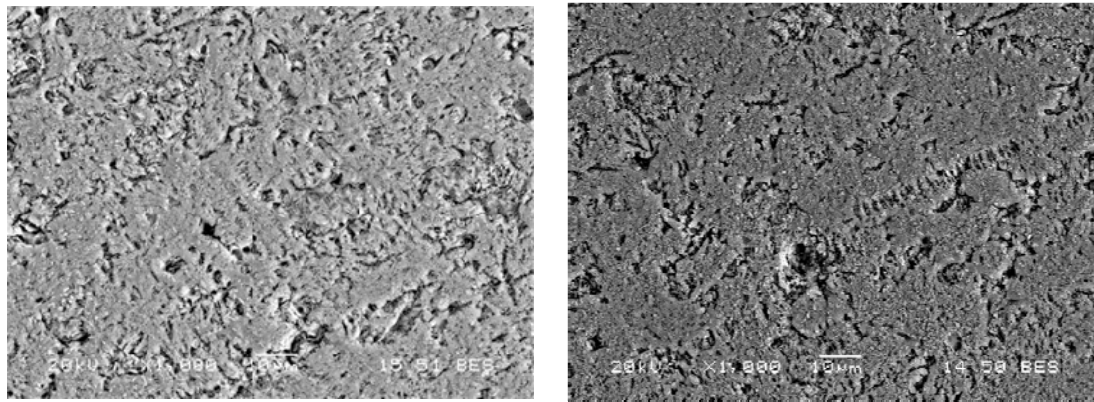
e)

Şekil 7.17. a) 5 dk, b)15 dk, c) 30 dk, d) 60 dakika ve e) 120 dk mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin 1250°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mikroyapıda meydana gelen değişimlerin 1000 büyütmede tespiti



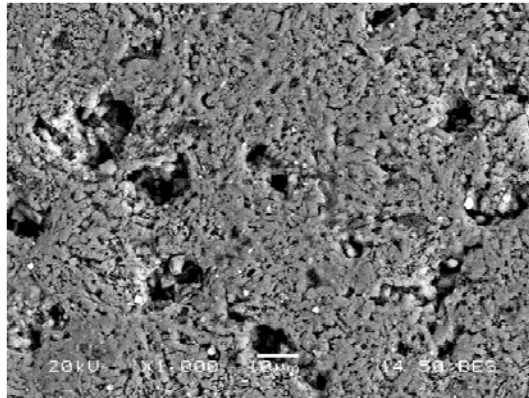
a)

b)



c)

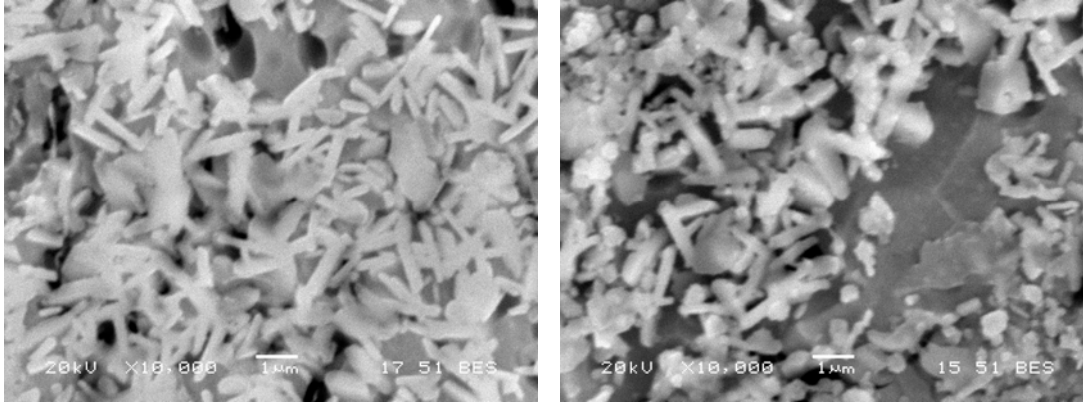
d)



e)

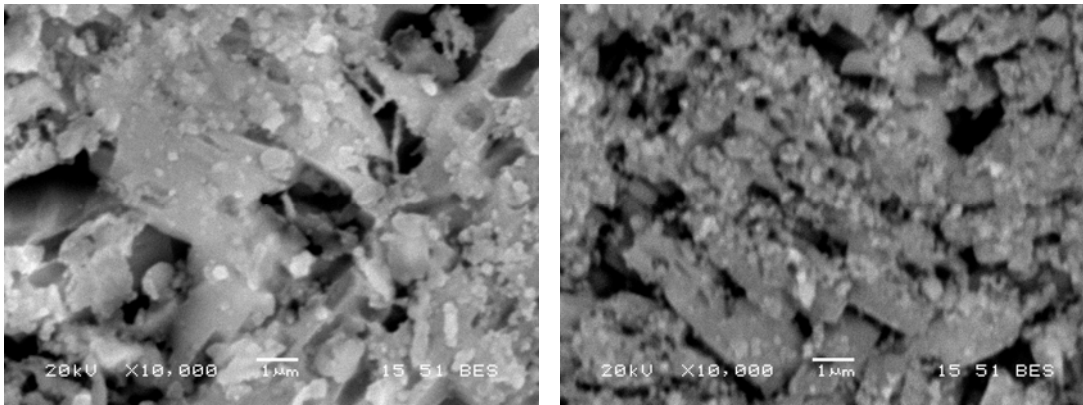
Şekil 7.18. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin a) 1150°C, b)1200°C, c) 1250°C, d) 1300°C ve e) 1350°C'de 1 saat süreyle sinterlenmesi sonucunda mikroyapıda meydana gelen değişimlerin 1000 büyütmede tespiti

Şekil 7.19 – 20’de sırasıyla mekanik aktivasyon süresinin ve sinterleme sıcaklığının artışıyla mikroyapının değişimi görülmektedir. 5 dakika mekanik aktivasyon süresi ile uzun ince çubuksu taneler oluşurken, öğütme süresinin artışıyla bu uzun ince taneler, kalın ve kısa çubuklar haline dönüşmektedir. Daha sonra 30 dakika mekanik aktivasyon sonucunda ise birleşerek tabakalar haline gelmektedir. 60 dakika aktivasyonda bu tabakalar küçülmekte ve 120 de ise yapının kompaktlaştığı görülmektedir. Benzer değişim sıcaklığın etkisiyle de görülmektedir. Şekil 7.21 – 29’da ise bu görüntülerden alınan EDS analizleri yer almaktadır. EDS analizlerinden görüldüğü gibi çubuk şeklinde olan görüntüler indialit bileşimine yakındır. Bazı bölgelerde ise hala alkaliler bulunmaktadır.



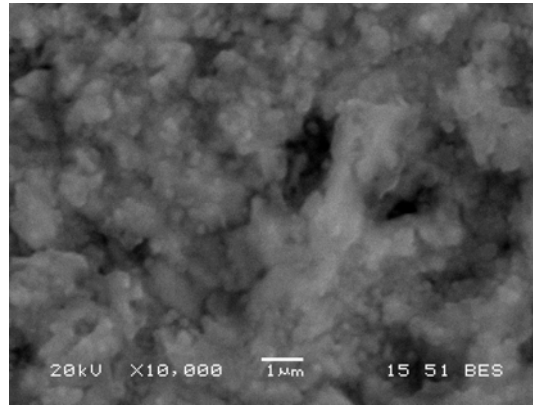
a)

b)



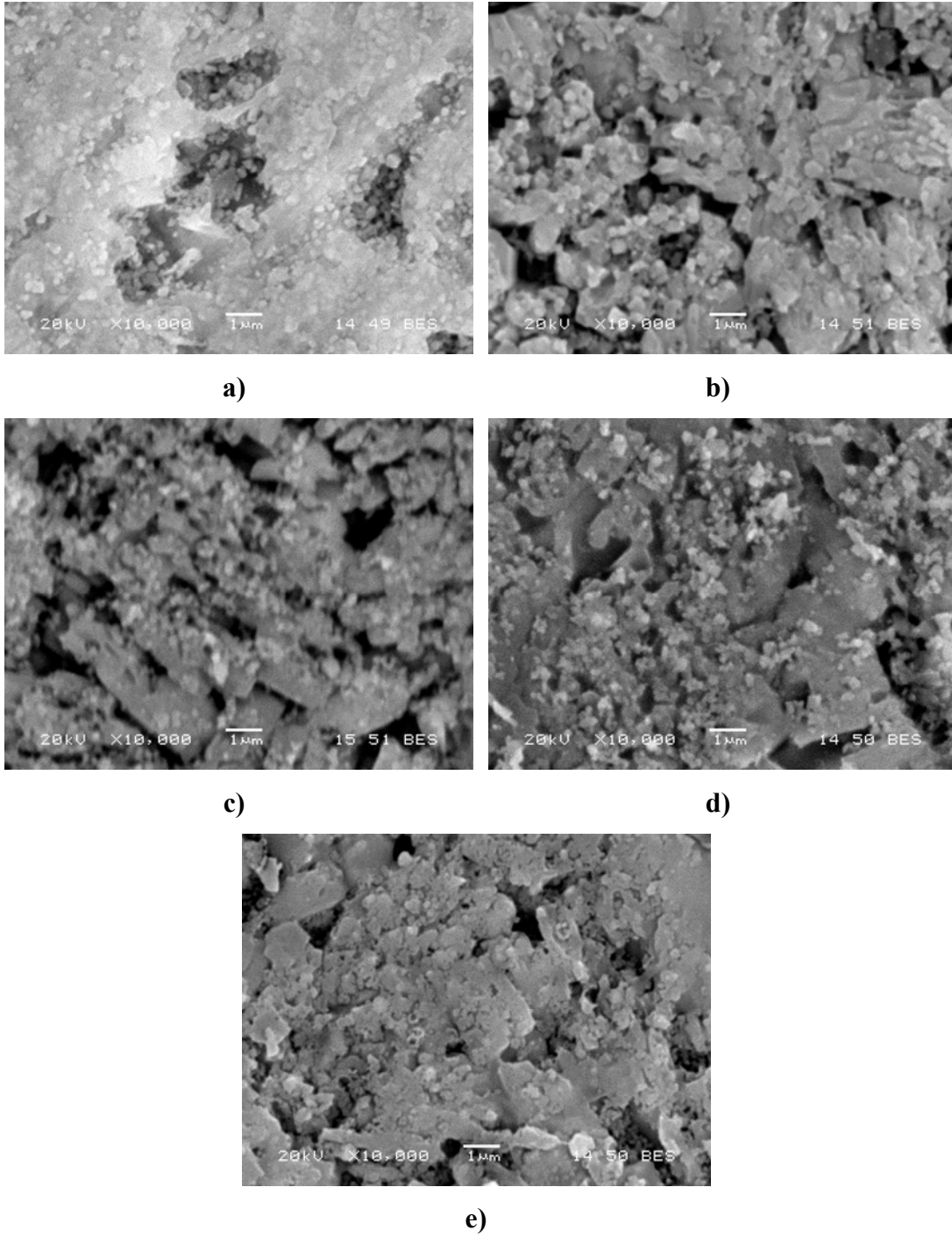
c)

d)

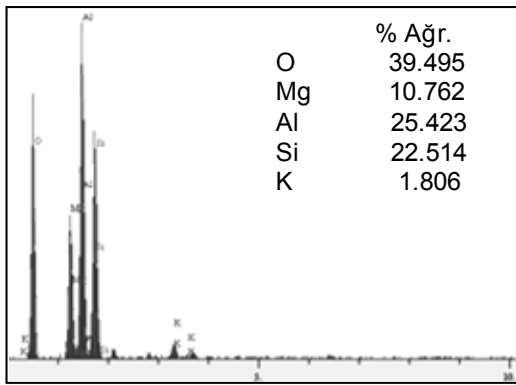
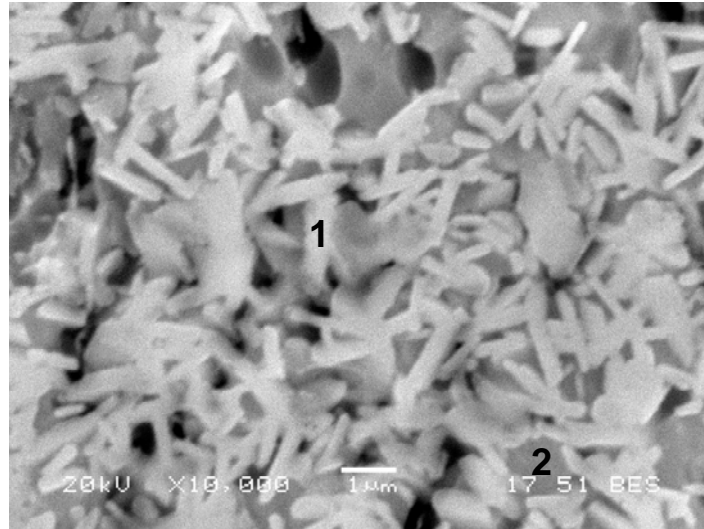


e)

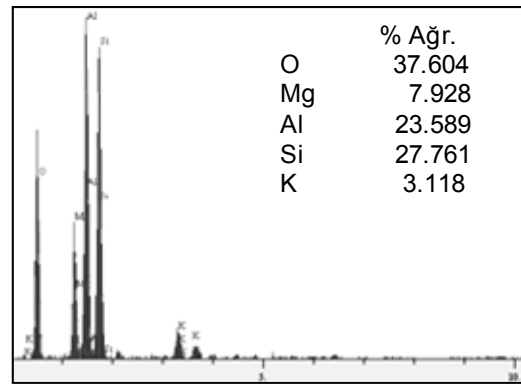
Şekil 7.19. Mekanik olarak a) 5 dakika, b) 15 dakika, c) 30 dakika, d) 60 dakika e) 120 dakika aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen yapının SEM mikrografları



Şekil 7.20. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen yapının SEM mikrografları a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C, d) 1300°C, e) 1350°C

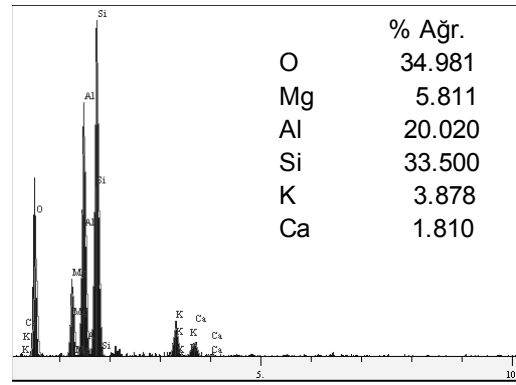
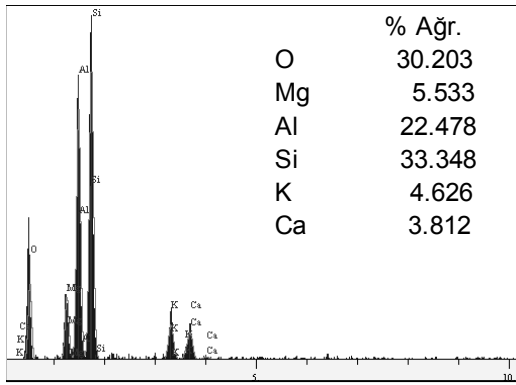
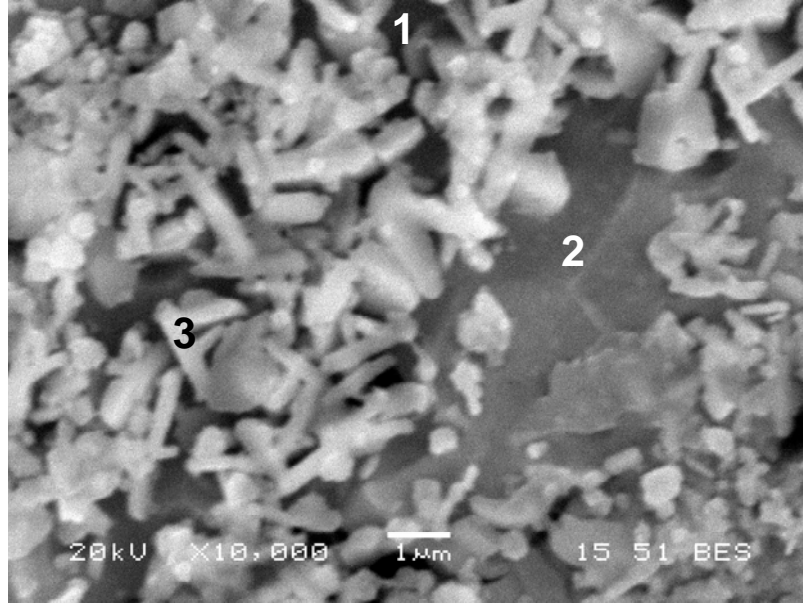


a)



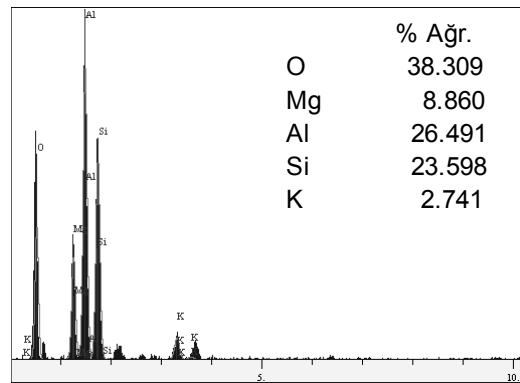
b)

Şekil 7.21. 5 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografı ve EDS analizi a)1numara, b) 2 numara



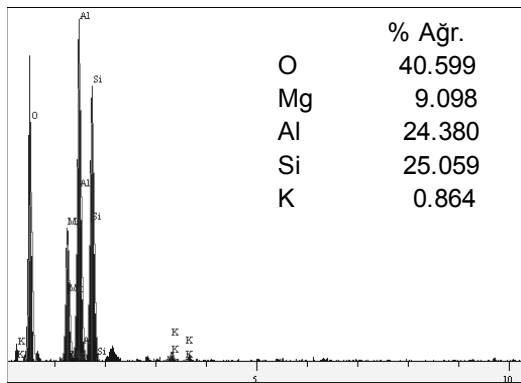
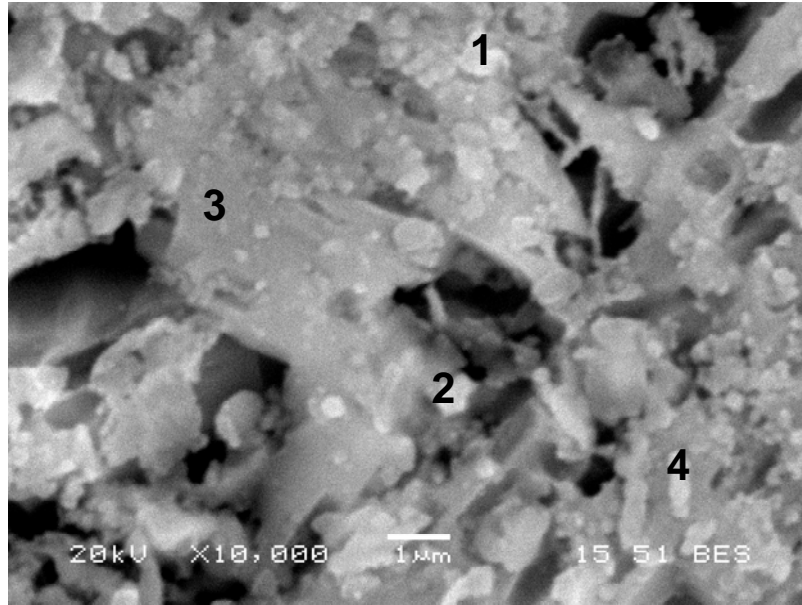
a)

b)

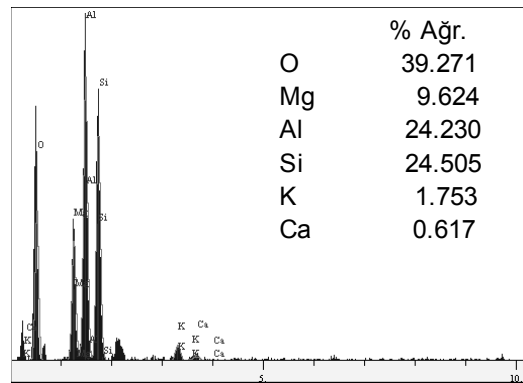


c)

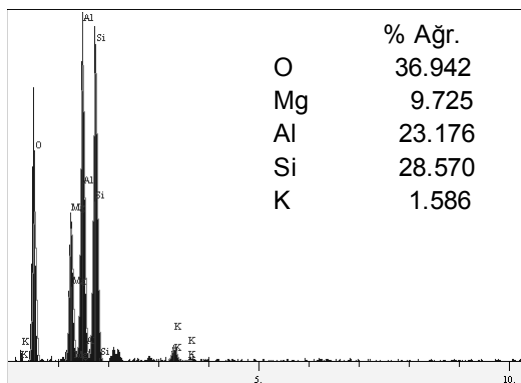
Şekil 7.22. 15 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografı ve EDS analizi a)1numara, b) 2 numara, c) 3 numara



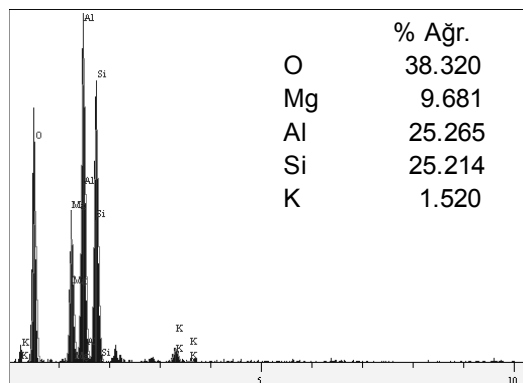
a)



b)

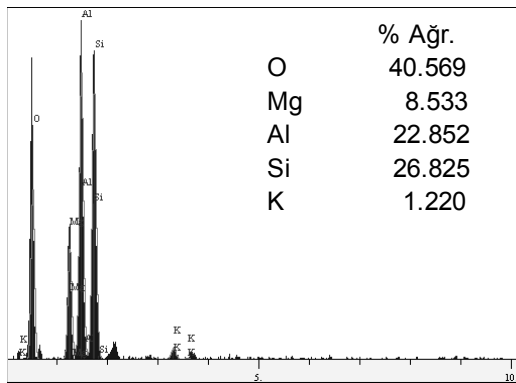
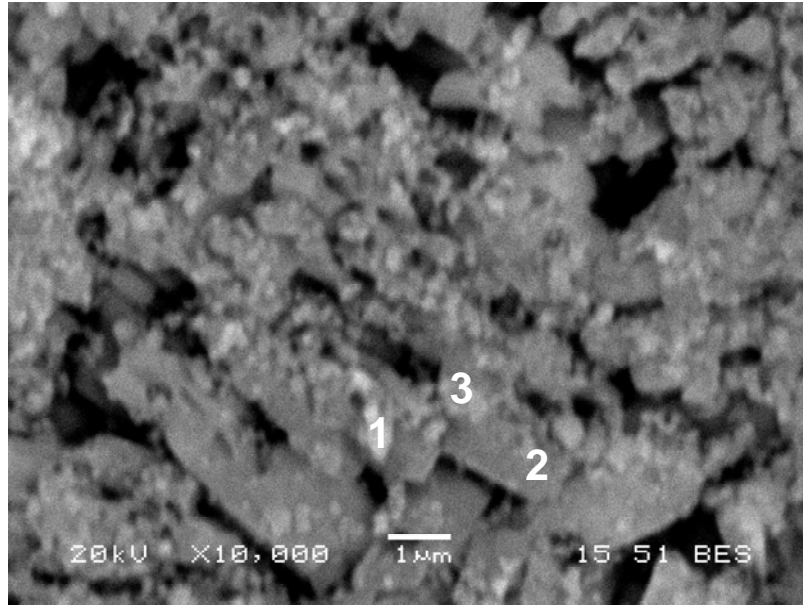


c)

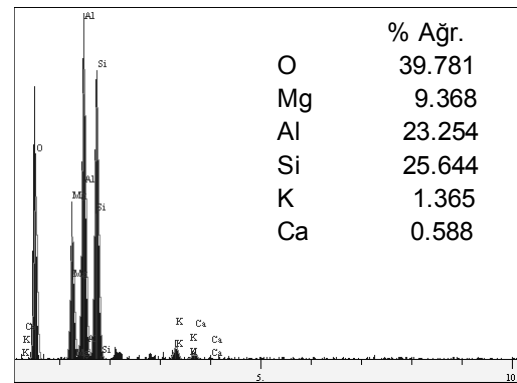


d)

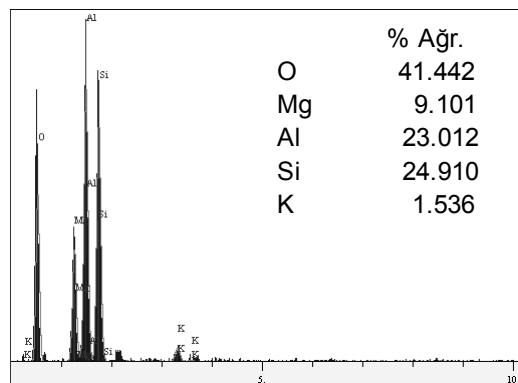
Şekil 7.23. 30 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyopunun SEM mikrografı ve EDS analizi a)1numara, b) 2 numara, c) 3 numara, d) 4 numara



a)

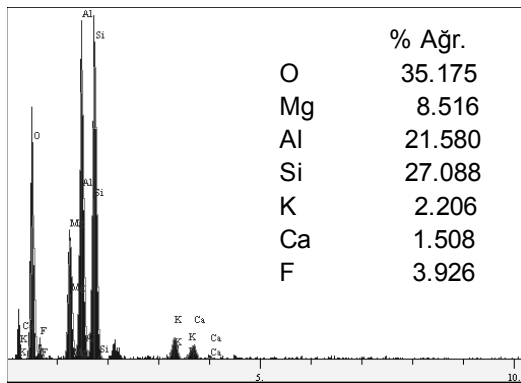
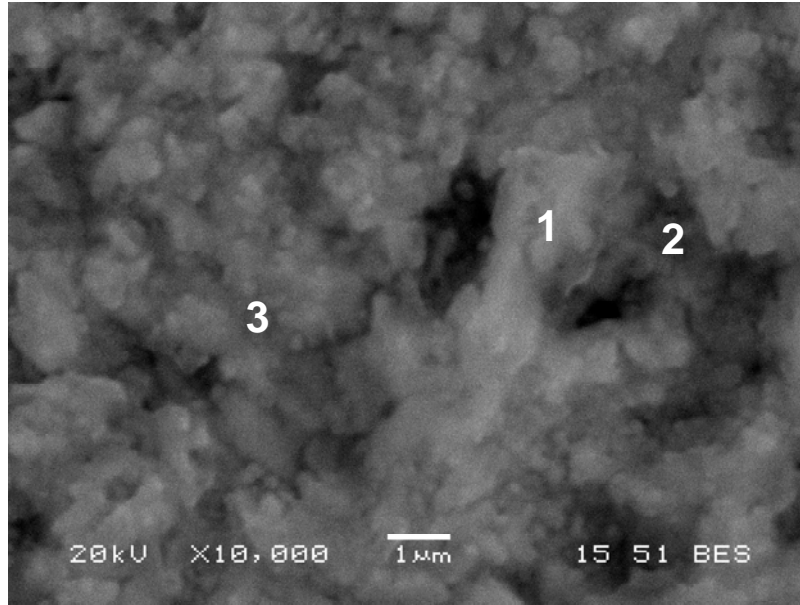


b)

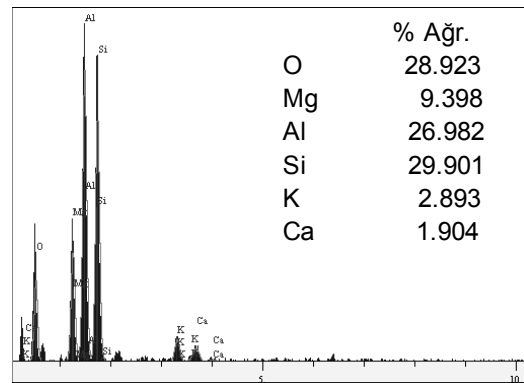


c)

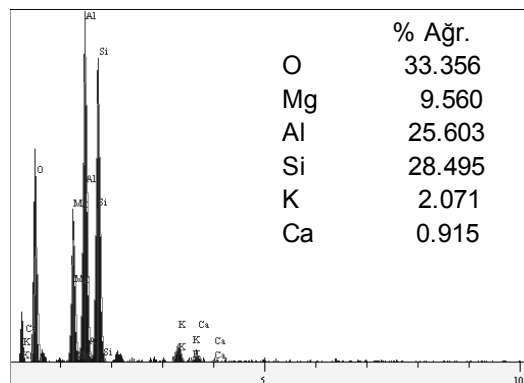
Şekil 7.24. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C'de sintirlenmesi sonucu elde edilen mikroyopunun SEM mikrograftı ve EDS analizi a)1numara, b) 2 numara, c) 3 numara



a)

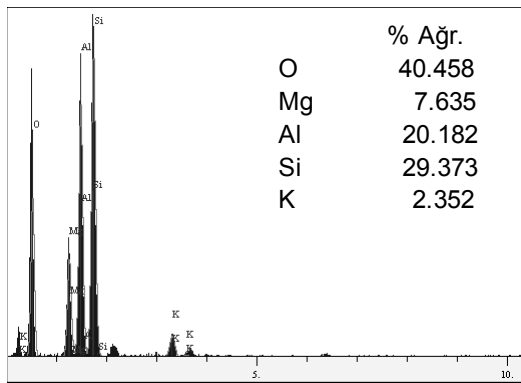
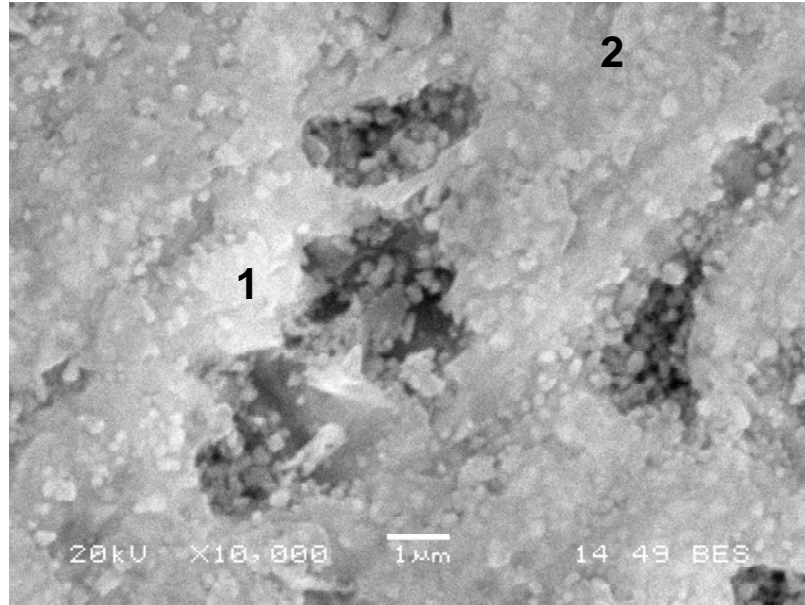


b)

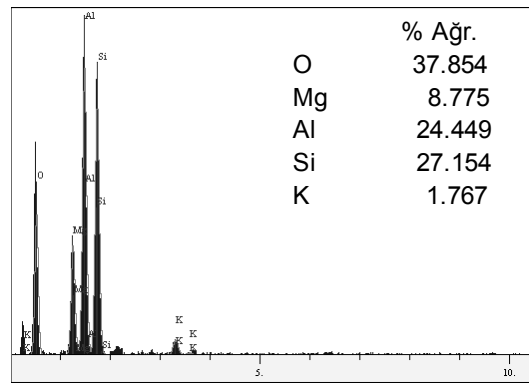


c)

Şekil 7.25. 120 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1250°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyopunun SEM mikrografı ve EDS analizi a)1numara, b) 2 numara, c) 3 numara

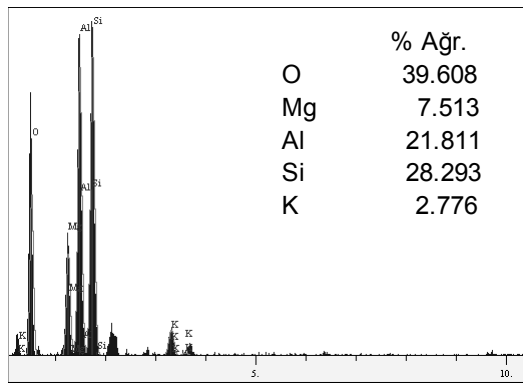
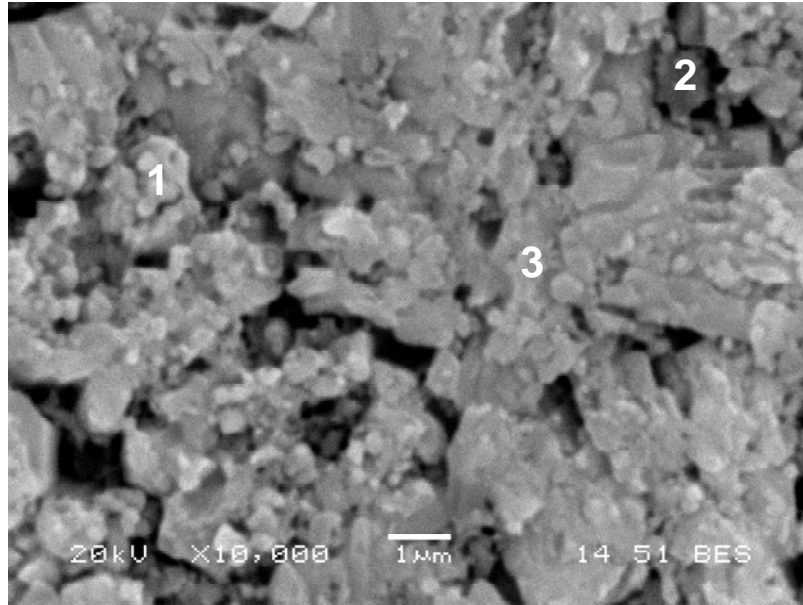


a)

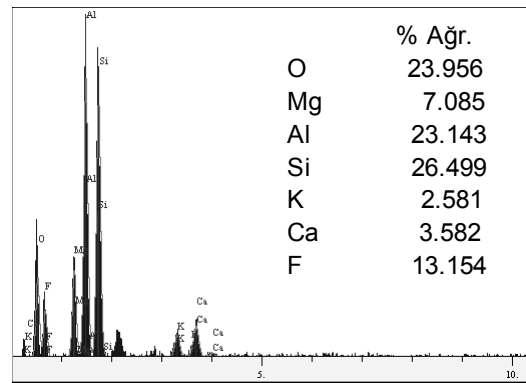


b)

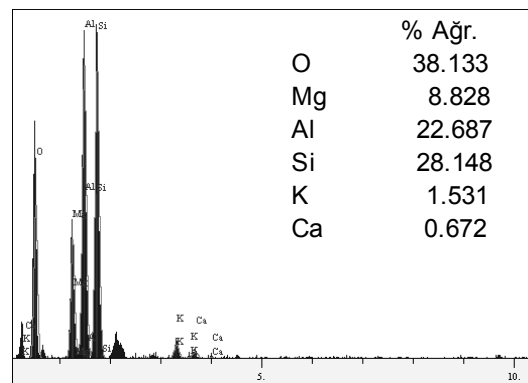
Şekil 7.26. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1150°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografı ve EDS analizi a) 1numara, b) 2 numara



a)

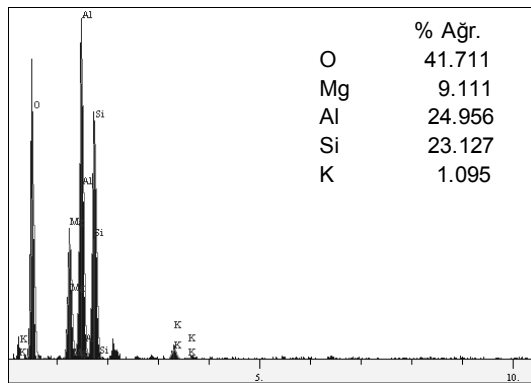
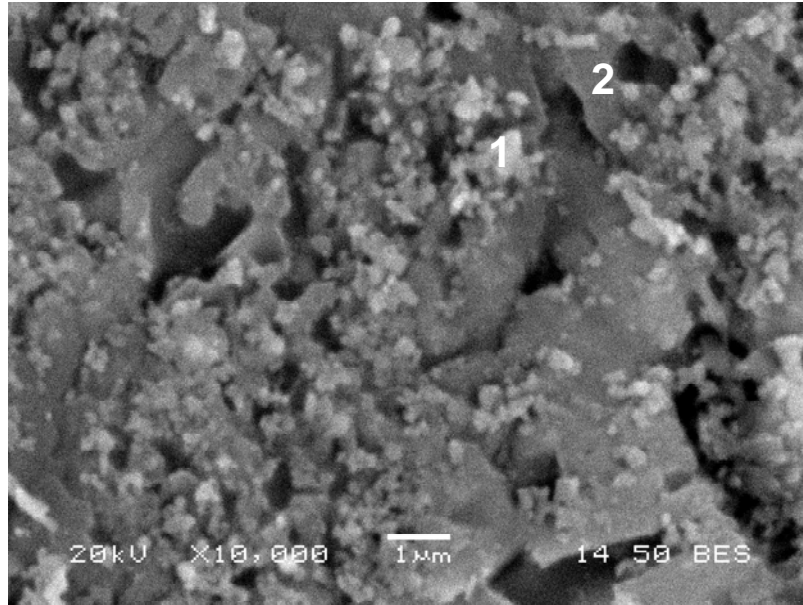


b)

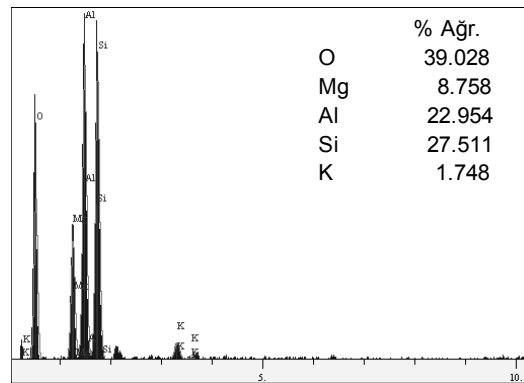


c)

Şekil 7.27. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1200°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografı ve EDS analizi a) 1numara, b) 2 numara, c) 3 numara

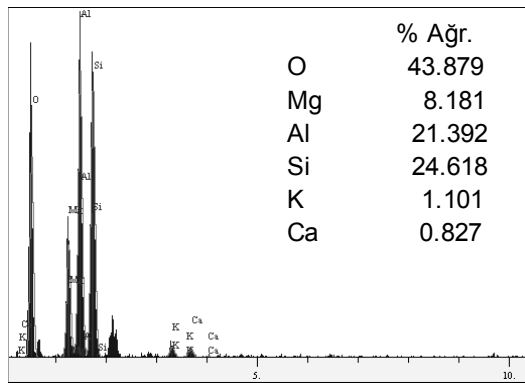
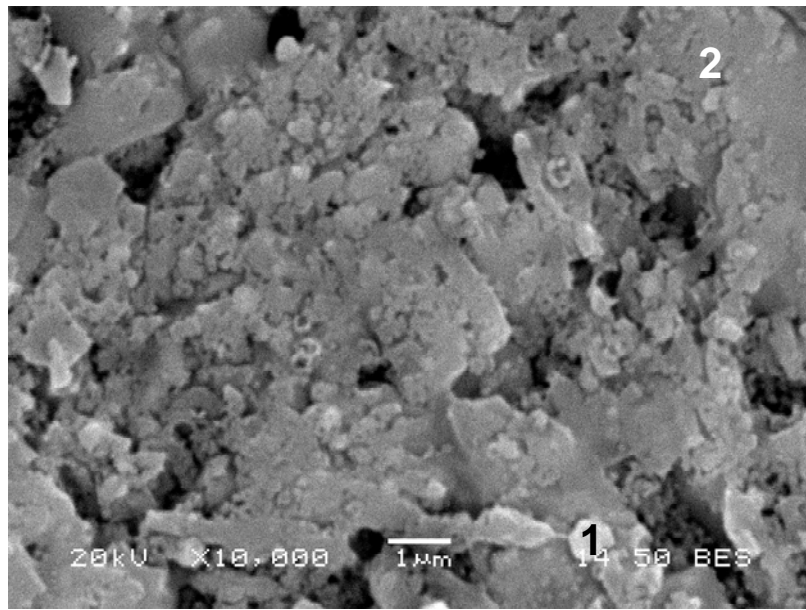


a)

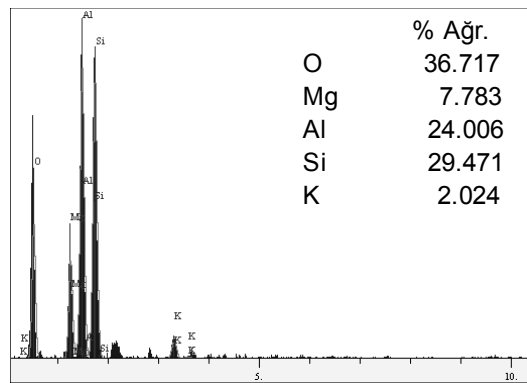


b)

Şekil 7.28. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1300°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyopunun SEM mikrografı ve EDS analizi a)1numara, b) 2 numara



a)



b)

Şekil 7.29. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozlarda üretilen numunenin 1350°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografı ve EDS analizi a) 1numara, b) 2 numara

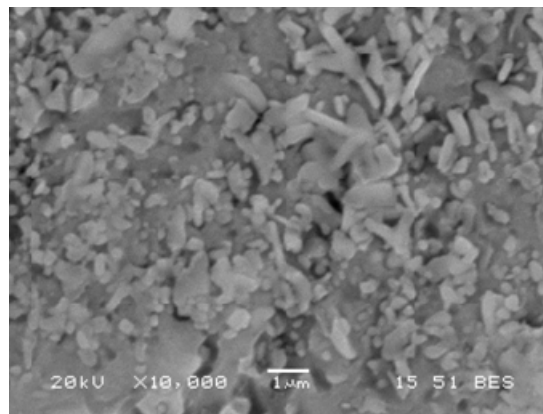
Kimyasal aktive edilmiş zeolitten hazırlanan toz karışımından üretilen numunelerdeki mikro yapı değişimi Şekil 7.30'da ve EDS analizleri ise Şekil 7.31 – 33'de verilmiştir. 1250°C'de sinterlenen numunede mekanik aktivasyonda olduğu gibi (1250 – 5) uzun ve oldukça ince taneler mevcuttur. 1300°C'deki numunede ise HF ile camsı fazın etkileşimi dolayısıyla derin yarıklar görülebilmektedir. 1250°C'de mevcut uzun ve ince taneler bu numunede kalın ve kısa hale dönüşmektedir. Şekil 7.31 – 33'de EDS sonuçlarına bakıldığı zaman ise camsı faz olduğu düşünülen bölgelerde alkali ya da toprak alkali elementlerin miktarı artış göstermektedir.

Mekanik ve kimyasal aktivasyonla üretilen numunelerdeki çubuksu yapılar karşılaştırıldığında, kimyasal aktivasyonla üretilen numunelerde çubuksu yapıların çok daha ince, uzun ve yoğun olduğu dikkat çekmektedir.



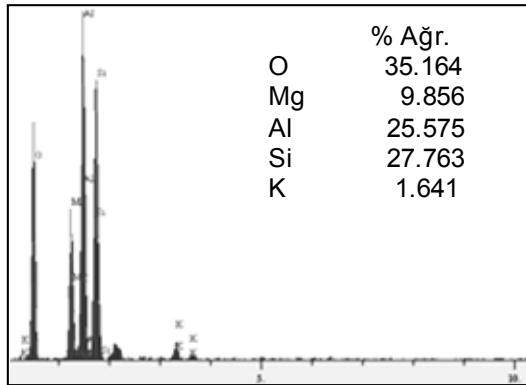
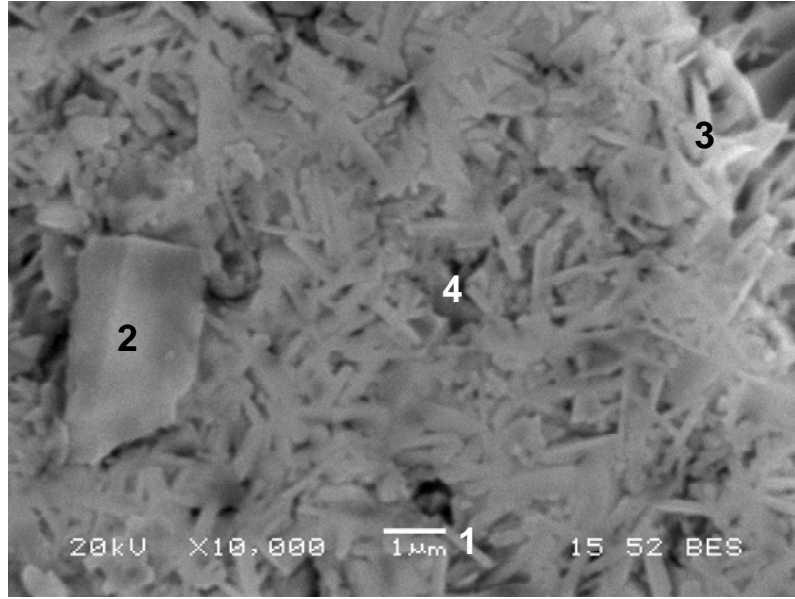
a)

b)

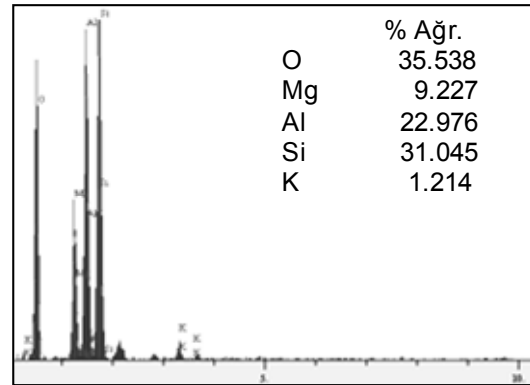


c)

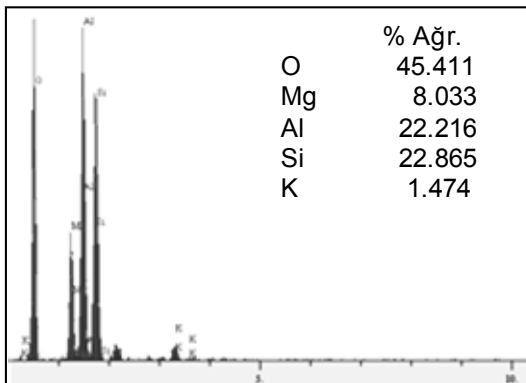
Şekil 7.30. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin a) 1250, b) 1300, c)1350°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları



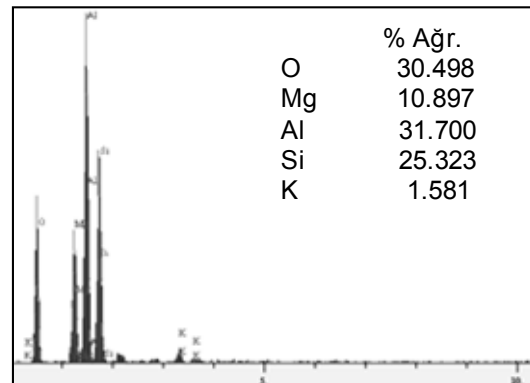
a)



b)

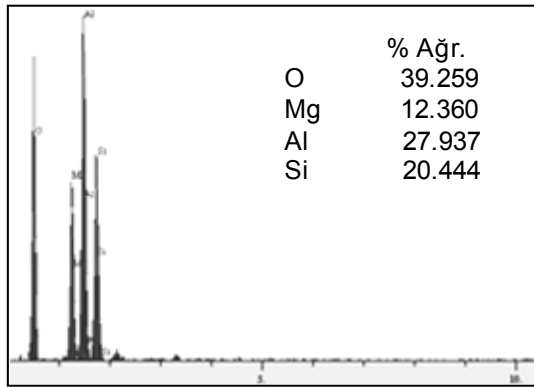
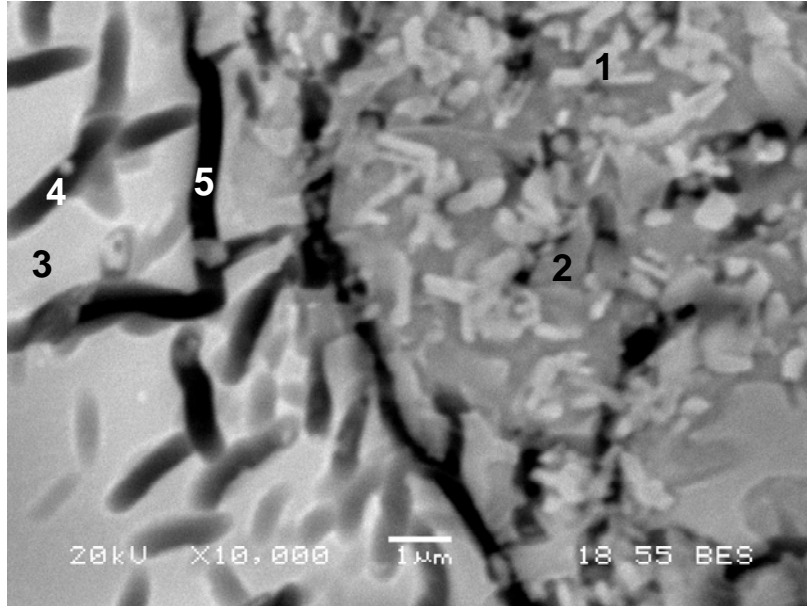


c)

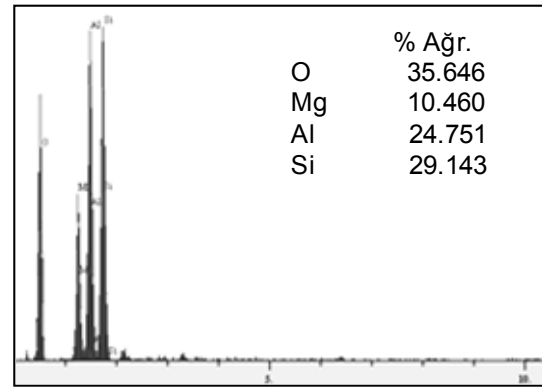


d)

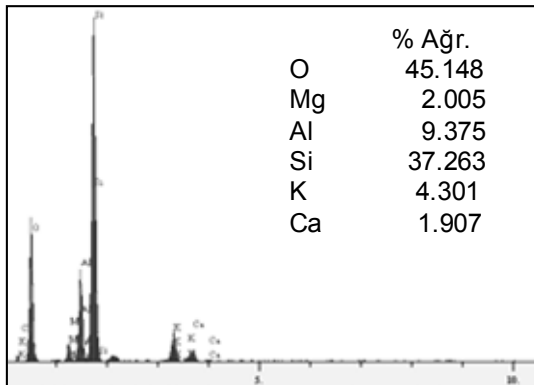
Şekil 7.31. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin 1250°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları ve EDS analizleri a) 1 numara, b) 2 numara, c) 3numara, d) 4 numara



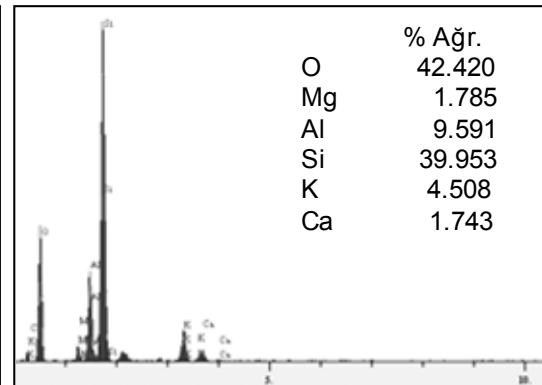
a)



b)

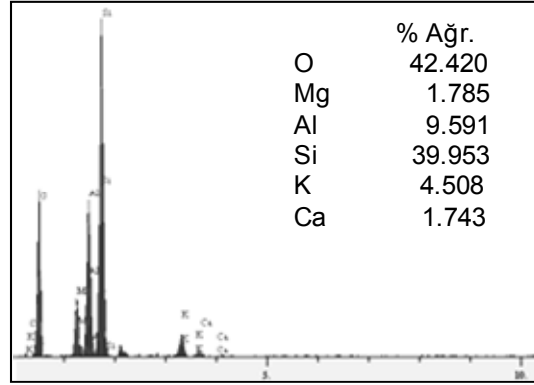


c)



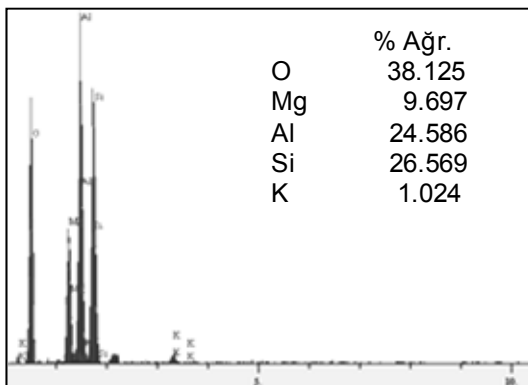
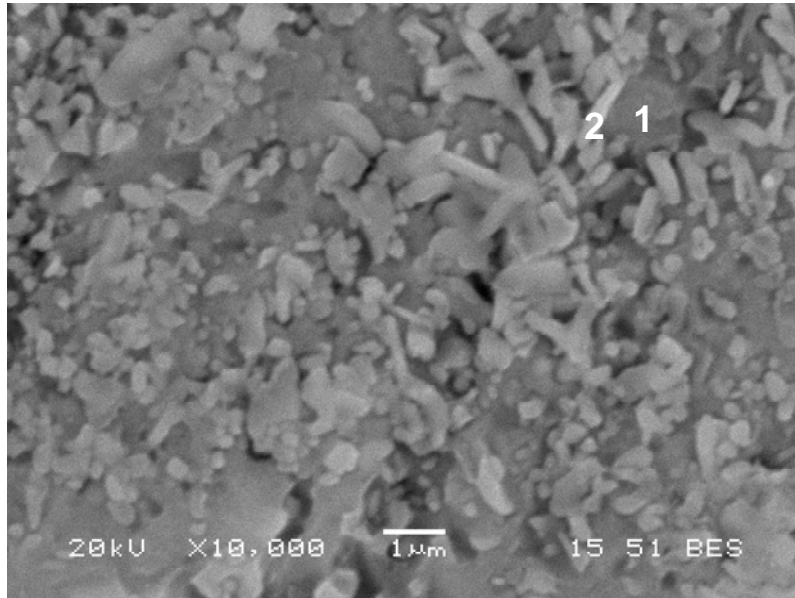
d)

Şekil 7.32 Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin 1300°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları ve EDS analizleri a)1 numara, b) 2 numara, c) 3numara, d) 4 numara, e) 5 numara

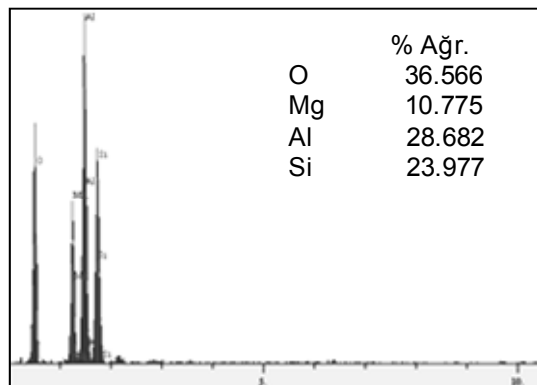


e)

Şekil 7.32. (Devam)



a)



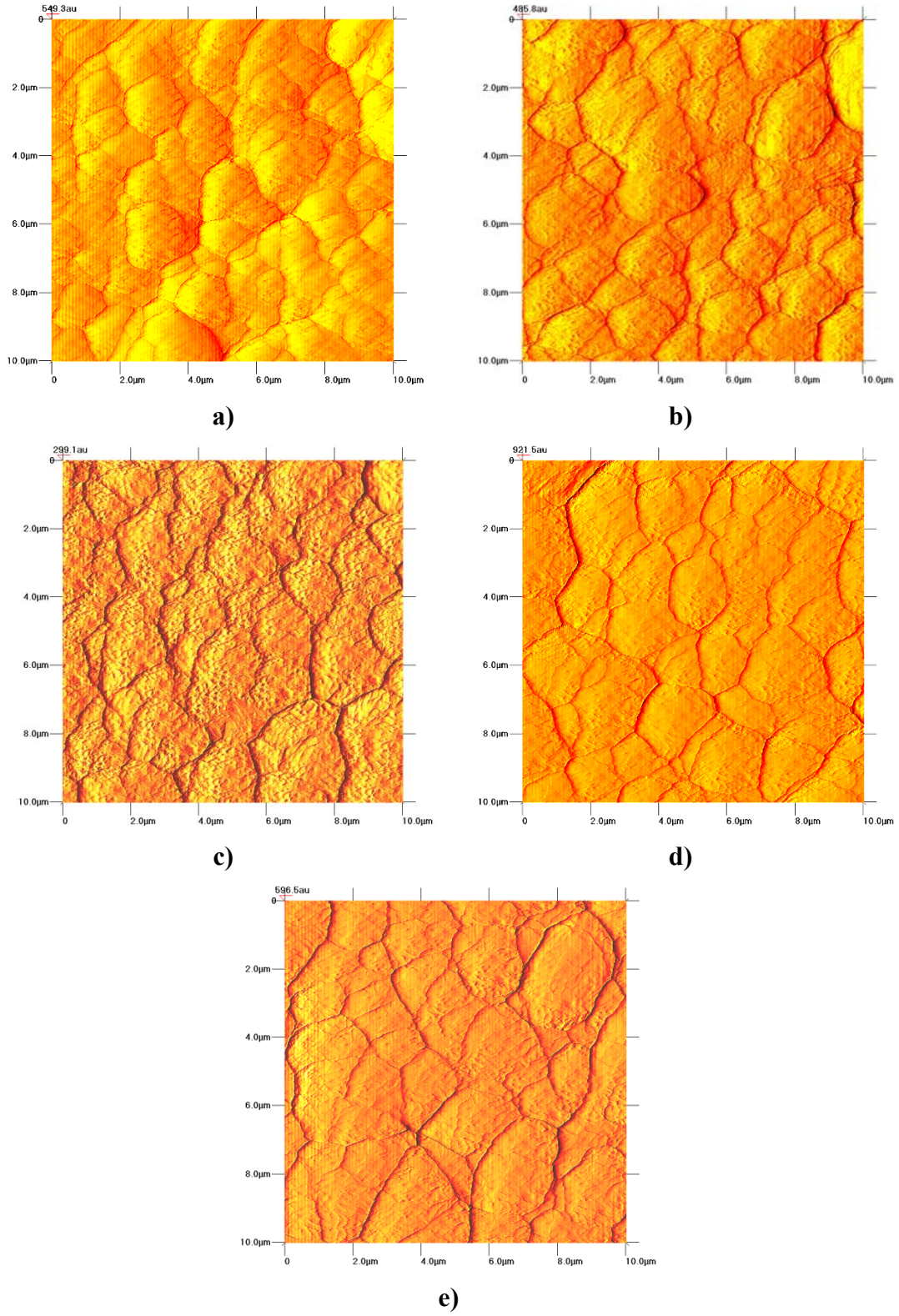
b)

Şekil 7.33. Kimyasal olarak aktive edilmiş zeolit ile hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin 1350°C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikroyapının SEM mikrografları ve EDS analizleri a)1 numara, b) 2 numara

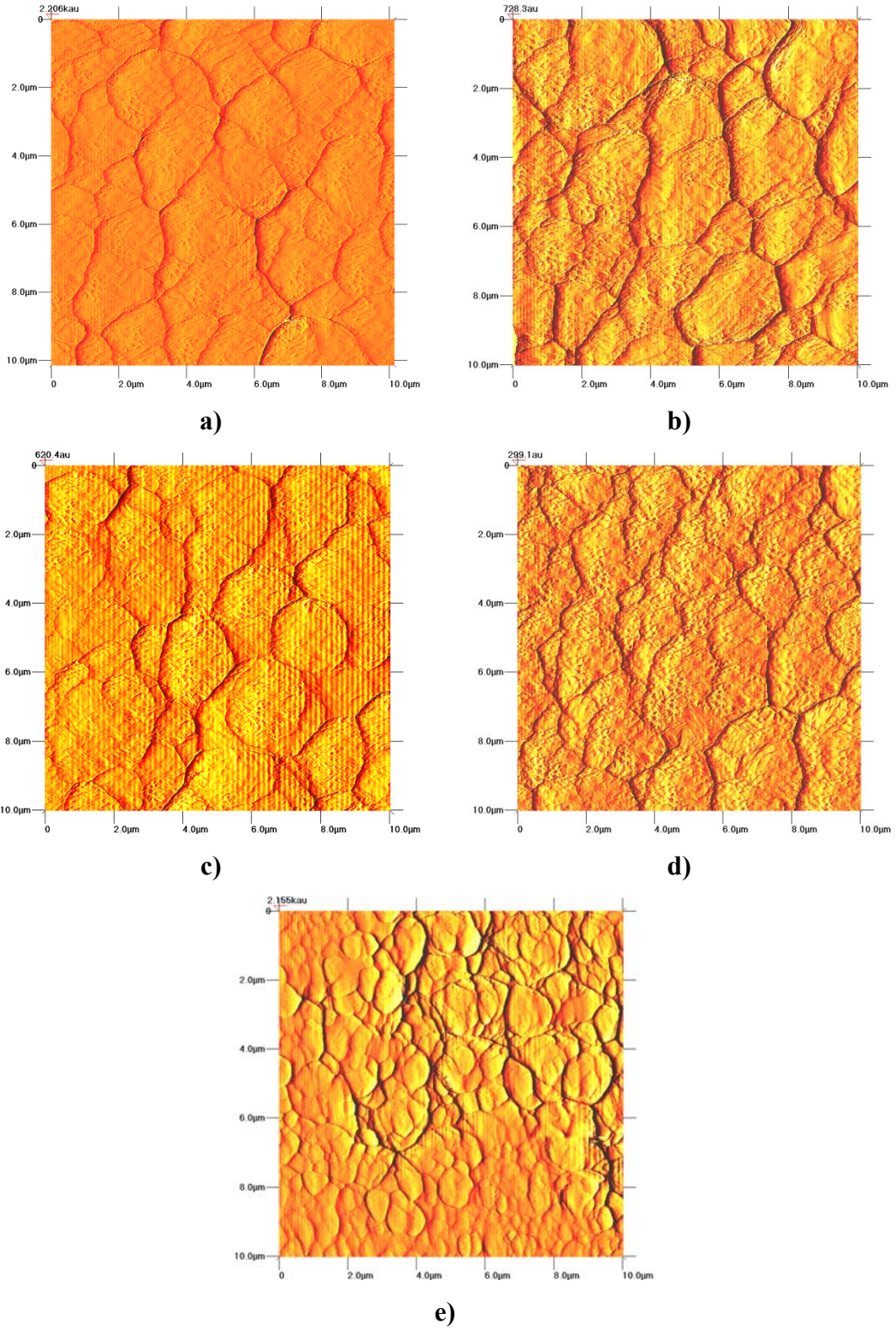
Tüm mikroyapılar ve EDS analizleri incelendiğinde şu sonuca varılmıştır: Zeolitin yapısında bulunan alkali metal oksitler sinterleme esnasında camsı fazın oluşumunu teşvik eder. Oluşan bu camsı faz spinel yapıyı çözer ve böylece kordiyerit oluşumu gerçekleşir. α - kordiyerit hegzagonal yapıdadır. SEM görüntülerinde sıcaklığın ve/veya öğütme süresinin artışıyla tanelerde çubuksu yapıdan eş eksenli yapıya doğru değişimin gözlemlenmesinin nedeni ise yapıda bulunan spinelin, camsı faz tarafından tam olarak çözülmemesi, spinel miktarının fazla gelmesinden dolayıdır ve bu nedenle tanelerin c eksenine doğrultusunda büyümesini engelleyerek eş eksenli olmasına neden olur. Camsı fazın spineli çözmesi ile indialit fazı oluşmaktadır. Fakat hem XRD analizlerinde indialit yüzölçümü pikinin referans kartlarına göre başka yerde bulunması (30°) hem de tanelerin eş eksenli oluşum göstermesi yapının tamamen indialitten oluşmadığını, spinelin de göz ardı edilemeyecek miktarda bulunduğunun kanıtıdır. Spinel faz miktarının azaltılabilmesi için ise başlangıç hammaddelerinden olan Al_2O_3 ve MgO miktarlarının düşürülmesi olumlu sonuç verebilir.

Numunelerde görülen ortalama tane boyutu çok küçük olduğu için tane boyutundaki değişimleri görebilmek amacıyla AFM incelemeleri yapılmıştır AFM görüntüleri Şekil 7.34 ve 7.35’de verilmiştir. Sinterleme sıcaklığına göre tane boyutu değişimlerinin görüldüğü AFM görüntüleri Şekil 7.34’de yer almaktadır. Görüntüler üzerinden lineer kesme yöntemiyle tespit edilen veriler kullanılarak çizilen grafikten (Şekil 7.36) ve görüntülerden görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının artmasıyla ortalama tane boyutu artmaktadır.

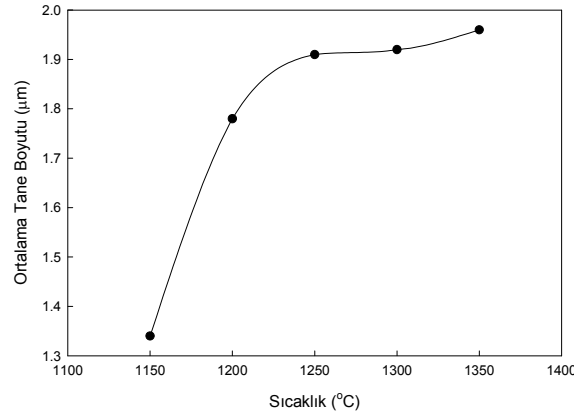
Mekanik aktivasyon süresinin değişimiyle tanelerin boyutunda meydana gelen değişiklikleri gösteren AFM görüntüleri ise Şekil 7.35’de verilmiştir. Tane boyutunun mekanik aktivasyon süresiyle değişim grafiğinden de görüldüğü gibi (Şekil 7.37) aktivasyon süresi arttıkça sinterlenmiş numunenin tane boyutu küçülmektedir. Şekil 7.8’de öğütme süresinin artmasıyla D_{90} değerinin küçüldüğü görülmektedir. Öyleyse başlangıç tozlarının ince taneli olması nihai ürünün de ince taneli oluşmasına neden olur diyebiliriz.



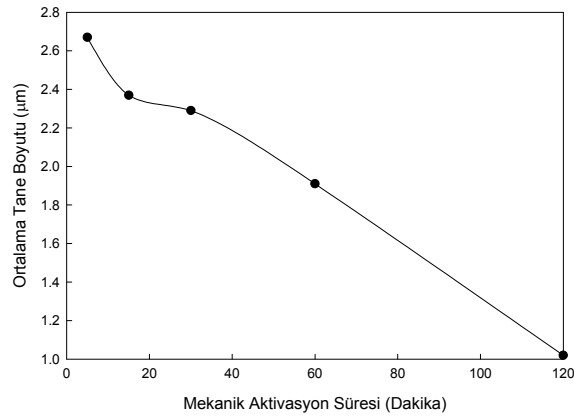
Şekil 7.34. 60 dakika mekanik aktivasyonla hazırlanan numunelerin a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C, d) 1300°C ve e) 1350°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimi gösteren AFM sonuçları



Şekil 7.35. Mekanik olarak a) 5 dk, b) 15 dk, c) 30 dk, d) 60 dk ve e) 120 dk aktive edilen tozlardan hazırlanan numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimi gösteren AFM sonuçları

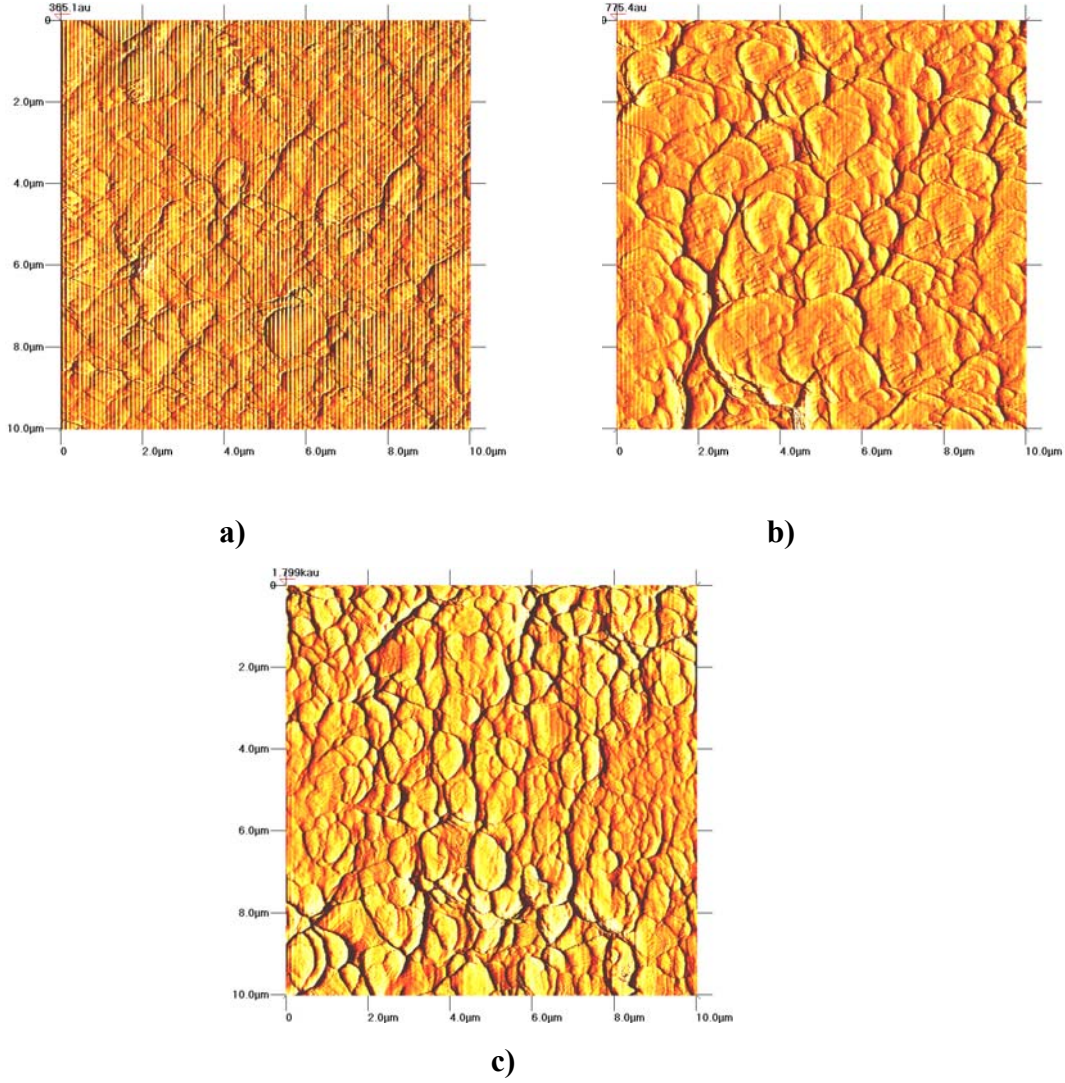


Şekil 7.36. 60 dakika mekanik aktivasyonla hazırlanan numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimin lineer kesme yöntemiyle hesaplanan ortalama tane boyut grafiği



Şekil 7.37. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilen tozlardan hazırlanan numunelerin 1250°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimin lineer kesme yöntemiyle hesaplanan ortalama tane boyut grafiği

Şekil 7.38’de kimyasal aktive edilen zeolitten üretilen numelerden alınan AFM görüntüleri yer almaktadır. 1250°C’de üretilen numunelerde düz çizgiler halinde tane sınırları dikkat çekerken, 1300°C’de üretilen numunelerde eğri tane sınırları dikkat çekmektedir. Bu görüntüde dikkat çeken diğer bir husus ise bu numunede tanelerin daha iri oluşudur. 1350°C’de ise tanelerin küçüldüğü görülmektedir. Şekil 7.38 a’da düz tane sınırları çubukumsu yapıyı ifade etmekte diğer yapılar ise yine eş eksenli tanelere dönüşümü göstermektedir. Bu görüntüler Şekil 7.30’daki SEM görüntüleriyle örtüşmektedir.



Şekil 7.38. Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan tozlardan üretilen numunelerin a) 1250°C, b) 1300°C, c) 1350°C’de sinterlenmesi sonucu tanelerde meydana gelen boyutsal değişimi gösteren AFM sonuçları

7.4.3. Toplam ağırlık kaybı, toplam boyutsal ve hacimsel küçülmenin hesaplanması

Farklı sürelerde mekanik olarak aktive edilmiş olan tozlardan 1250°C’de 1 saat sinterlemeyle elde edilen numunelerde meydana gelen ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel toplam küçülmeler Tablo 7.6’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak 7.39’da görülmektedir. Görüldüğü gibi mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla ağırlık kaybı değişiminde önemli bir değişim söz konusu değildir. Klasik olarak yapılan ağırlık kaybı ölçümlerinde 5 dakika süre ile aktive edilmiş tozlardan

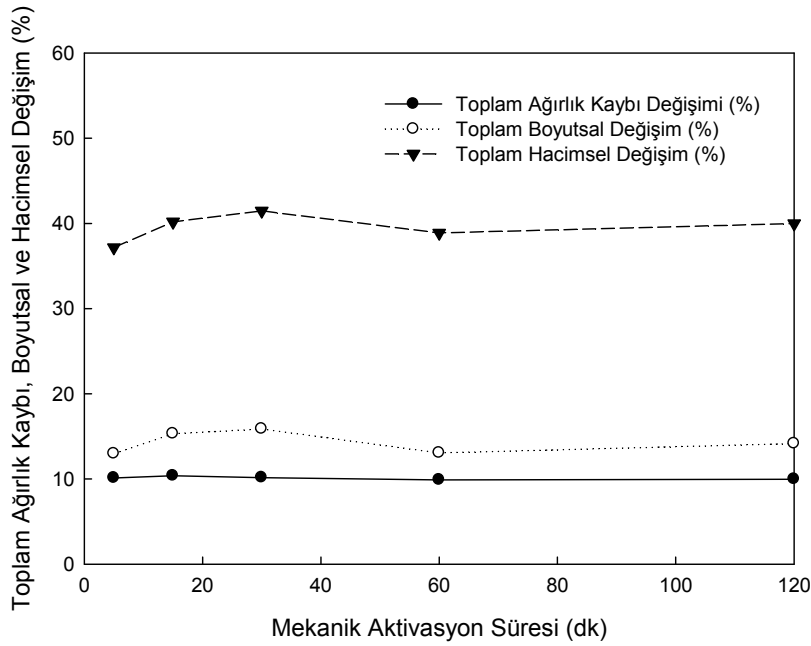
üretilen numuneleri ağırlık kaybı değişimi % 10.117 iken süre 120 dakikaya çıkarıldığında elde edilen sonuç % 9.974'tür. Yani sadece % 0.143'lik bir değişim söz konusudur. Bu da kayda değer bir değişim değildir. Toplam boyutsal küçülme ve toplam hacimsel küçülmede de mekanik aktivasyon süresinin arttırılmasıyla bir takım değişiklikler meydana gelmektedir. 30 dakika öğütme süresine kadar her ikisi de artmakta daha sonra düşmektedir. 60 ile 120 dakika da nerdeyse sabit kaldığı söylenebilir.

Bünyelerde meydana gelen hacimsel değişikliklerin pek çok sebebi olabilir. Ağırlık kaybı, boyutsal küçülme, yoğunluk, mikro çatlaklar ve porozite hacimsel değişimleri etkileyen faktörler arasındadır. Örneğin, büzülme veya çeşitli termal genişmeden dolayı oluşan herhangi bir çatlak, boşluk, çukur veya yüksek camsı faz oranı hacim artışı sağlayacaktır [74]. Sinterleme sırasında oluşan ayrışma reaksiyonları sonucu ortaya çıkan gazlar bu sır tabakası sayesinde bünyeden çıkamamakta, yapı içinde kısmi bir basınç artışı oluşturarak kapalı gözeneklerin genişlemesine ve hacim artışına neden olmaktadır. Ayrıca harman halinde bulunan çubuksu yapılardan daha düzenli eşeksiz yapıya geçiş de hacimsel değişimde rol oynayan bir faktör olabilir.

SEM görüntüleri incelendiğinde mikroyapıda mikro çatlaklar ve porlar görülmüştür. Bu oluşumlar 60 dakika öğütme süresine kadar artmış ve daha sonra nerdeyse sabit kalmıştır. Aynı şey ağırlık kaybı değişimi için de söylenebilir. Ayrıca XRD sonuçları incelendiğinde camsı fazın 30 dakikaya kadar artış gösterdiği sonra nerdeyse sabit kaldığı görülmüştür. Hacimsel değişimler bütün bu faktörlerdeki değişimlerle ilişkili olarak gerçekleşmektedir.

Tablo 7.6. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de 1 saat süre ile sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişimleri

Mekanik Aktivasyon Süresi (Dakika)	Toplam Ağırlık Kaybı (%)	Toplam Boyutsal Değişim (%)	Toplam Hacimsel Değişim (%)
5	10,117	12,963	37,159
15	10,369	15,308	40,186
30	10,156	15,862	41,465
60	9,898	13,042	38,880
120	9,974	14,146	39,980



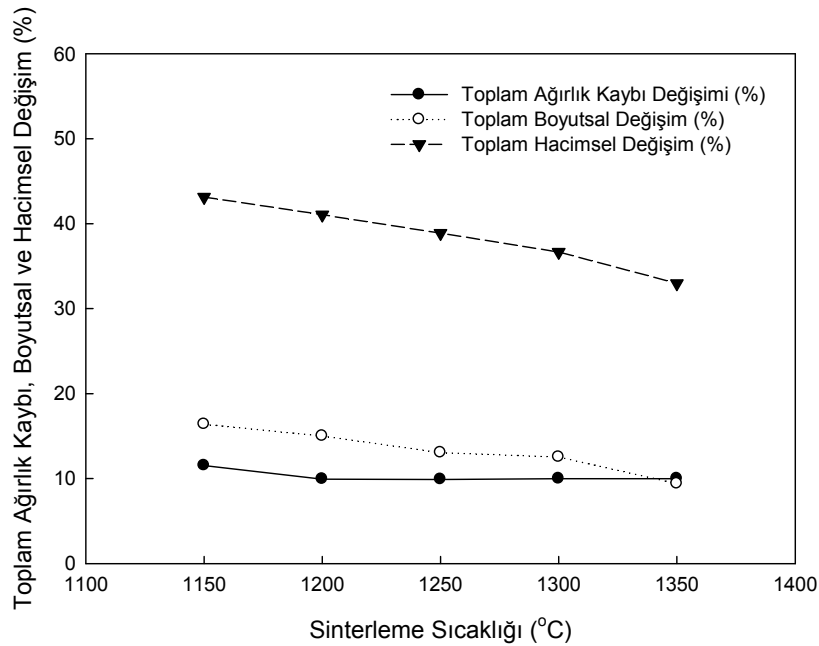
Şekil 7.39. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri

60 dakika süre ile öğütülerek elde edilen tozların farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmesiyle elde edilen numunelerde meydana gelen ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel toplam küçülmeler ise Tablo 7.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar grafiksel olarak Şekil 7.40’da yer almaktadır. Ağırlık kaybında sinterleme sıcaklığının artmasıyla kayda değer bir değişim söz konusu değildir. Ancak sinterleme sıcaklığının artmasıyla boyutsal ve hacimsel küçülme miktarında gittikçe azalma görülmektedir. Şekil 7.15 b’de görülen 3 boyutlu XRD paternleri

incelendiğinde camsı fazın sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. Yüksek camsı faz miktarının yüksek hacim artışına sebep olacağı bilinen bir gerçektir. Ayrıca sıcaklık artışıyla birlikte çatlak ve porozite miktarı azalmış ancak porozite boyutları büyümüştür.

Tablo 7.7. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Toplam Ağırlık Kaybı (%)	Toplam Boyutsal Değişim (%)	Toplam Hacimsel Değişim (%)
1150	11,532	16,390	43,120
1200	9,940	15,004	41,041
1250	9,898	13,042	38,880
1300	9,977	12,518	36,663
1350	9,980	9,382	32,962



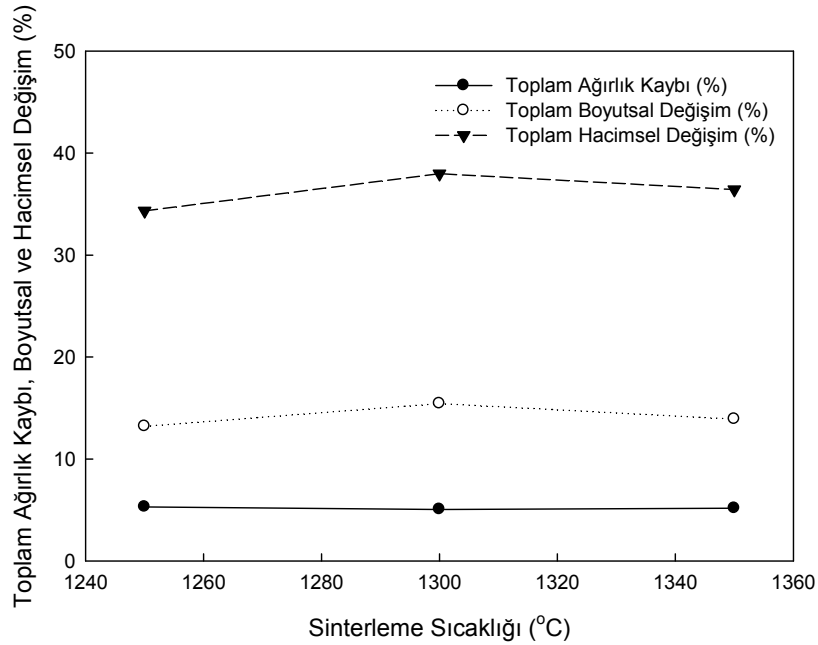
Şekil 7.40. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri

Tablo 7.8’de kimyasal olarak aktive edilmiş zeolitten üretilen numunelerin toplam ağırlık kaybı, toplam boyutsal küçülme ve toplam hacimsel küçülme değerleri

verilmiştir. Şekil 7.41'den de görülebileceği gibi yine ağırlık kaybında önemli bir değişim söz konusu değildir. Toplam boyutsal küçülme ve hacimsel küçülme miktarları ise 1300°C'ye kadar artmakta 1350°C'de ise düşmektedir. Toplam hacimsel değişimde camı fazın miktarından ziyade taneleri yapısıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Tablo 7.8. Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Toplam Ağırlık Kaybı (%)	Toplam Boyutsal Küçülme (%)	Toplam Hacimsel Küçülme (%)
1250	5,300	13,203	34,333
1300	5,056	15,436	37,966
1350	5,176	13,908	36,416



Şekil 7.41. Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen toplam ağırlık kaybı, boyutsal ve hacimsel değişim yüzdeleri

7.4.4. Bulk yoğunluk değerinin, su emme ve görünür gözenek yüzdelerinin hesaplanması

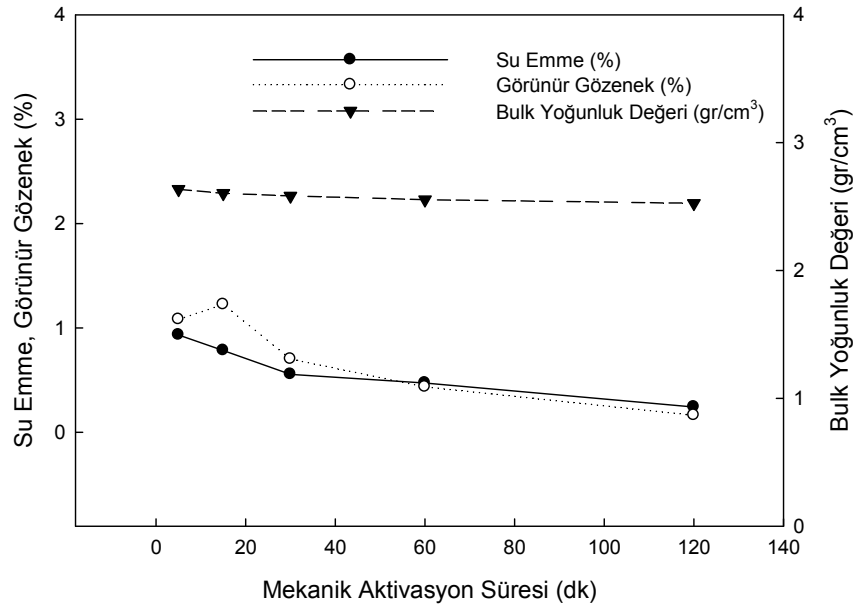
Mekanik aktivasyon süresi ve sinterleme sıcaklığı ile bulk yoğunluk değerinde, su emme ve görünür gözenek yüzdelerindeki değişim sırasıyla Tablo 7.9 – 7.10 ve Şekil 7.42 – 7.43’de verilmiştir. Görüldüğü gibi mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla bu değerlerde de bir düşüş gözlemlenmektedir. Aynı şekilde sıcaklığın artmasıyla da bu değerler düşüş göstermiştir. Fakat 1350°C’de görünür gözenek miktarının artmasının sebebi, bu sıcaklıkta deformasyonların gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

Numunelerin bulk yoğunluğu gerek mekanik aktivasyon süresinin artması gerekse sıcaklık artışıyla birlikte düşmektedir. Bulk yoğunluktaki bu düşüş gerek Chen ve arkadaşları, gerekse Braganca tarafından oksijenin serbest kalmasına izin veren oksitlerin ayrışması ve porlarda gaz genleşmesi sonucu kapalı porozite boyutunun büyümesiyle açıklanmaktadır [73, 75]. Aynı zamanda yüksek oranda camsı faz miktarı da yoğunluğu düşüren sebepler arasındadır [74].

Bünyede bulunan sıvı faz oluşumunu hızlandıran alkalilerin düşük sıcaklıklardan itibaren yüzeyde bir sır tabakası oluşturması ihtimali vardır. Oluşan bu sır tabakası yüzeyde görünür gözeneklerin kapanmasına sebep olur ve böylece hem görünür gözenek hem su emme miktarı düşer.

Tablo 7.9. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri

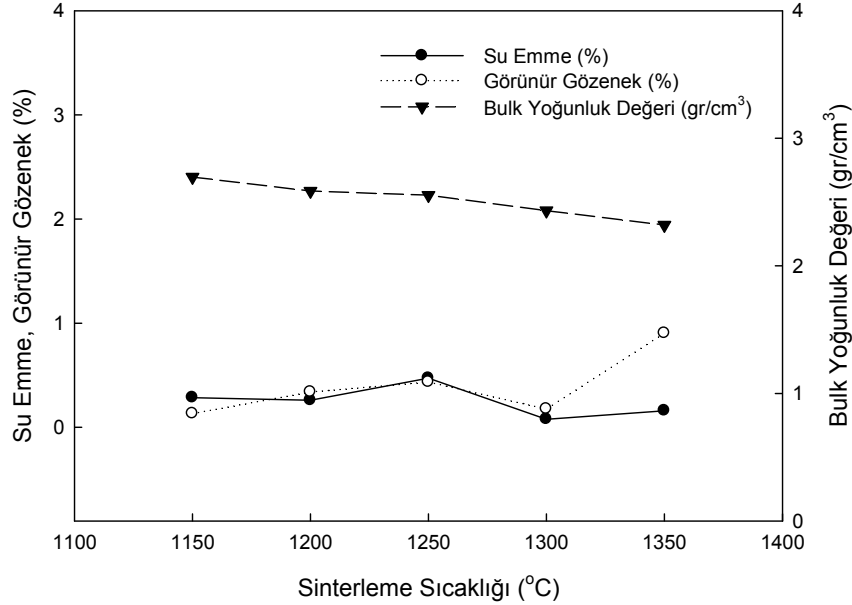
Mekanik Aktivasyon Süresi (Dakika)	Su Emme (%)	Bulk Yoğunluk Değeri (gr/cm ³)	Görünür Gözenek (%)
5	0,932	2,634	1,080
15	0,782	2,603	1,223
30	0,554	2,583	0,702
60	0,471	2,554	0,433
120	0,241	2,525	0,162



Şekil 7.42. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri su emme ve görünür gözenek yüzdeleri

Tablo 7.10. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Su Emme (%)	Bulk Yoğunluk Değeri (gr/cm ³)	Görünür Gözenek (%)
1150	0,260	2,695	0,132
1200	0,260	2,586	0,339
1250	0,471	2,554	0,433
1300	0,077	2,432	0,175
1350	0,159	2,319	0,902



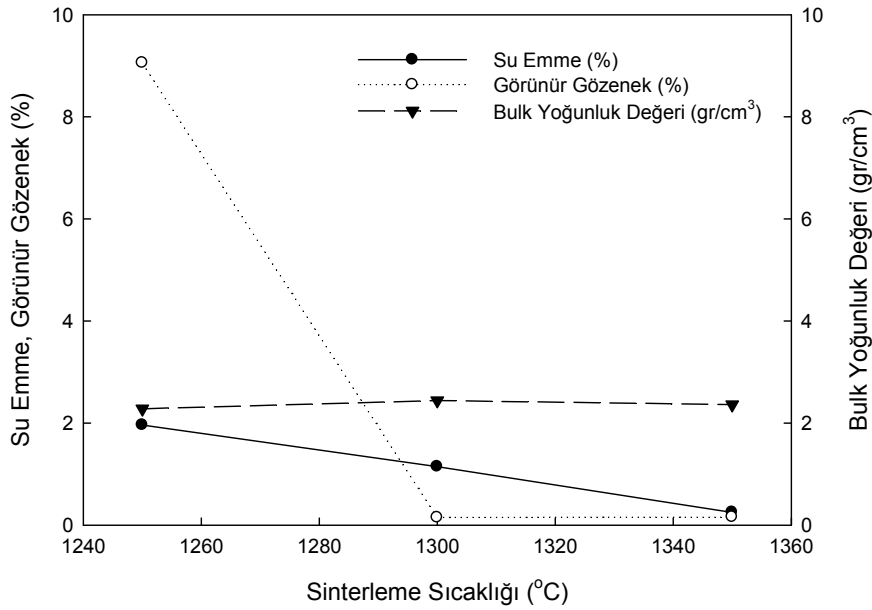
Şekil 7.43. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri

Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu su emme, görünür gözenek ve bulk yoğunluk değerleri Tablo 7.11 ve Şekil 7.44'de verilmiştir. 1250°C'de sinterleme sonucu su emme ve görünür gözenek yüzdeleri en yüksek seviyededir. Bulk yoğunluk değerinde ise toplam boyutsal ve hacimsel değişimdeki gibi 1300°C'ye kadar artış daha sonra ise tekrar azalış görülmektedir. 1300°C ve 1350°C'de görünür gözenek ve su emmedeki azalışın sebebi ise alkalilerin camsı faz oluşumunu teşvik etmesiyle yüksek

sıcaklıklara gidildikçe camsı fazın ve yüzeydeki sır tabakasının da artışıdır. 1300°C'ye nazaran 1350°C'deki su emme yüzdesinin artışının sebebi ise yapının deforme olmaya başlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 7.11. Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen bulk yoğunluk değeri, su emme ve görünür gözenek yüzdeleri

Sinterleme sıcaklığı (°C)	Su Emme (%)	Bulk Yoğunluk Değeri (gr/cm ³)	Görünür Gözenek (%)
1250	1,961	2,280	9,052
1300	0,143	2,439	0,148
1350	0,248	2,362	0,157



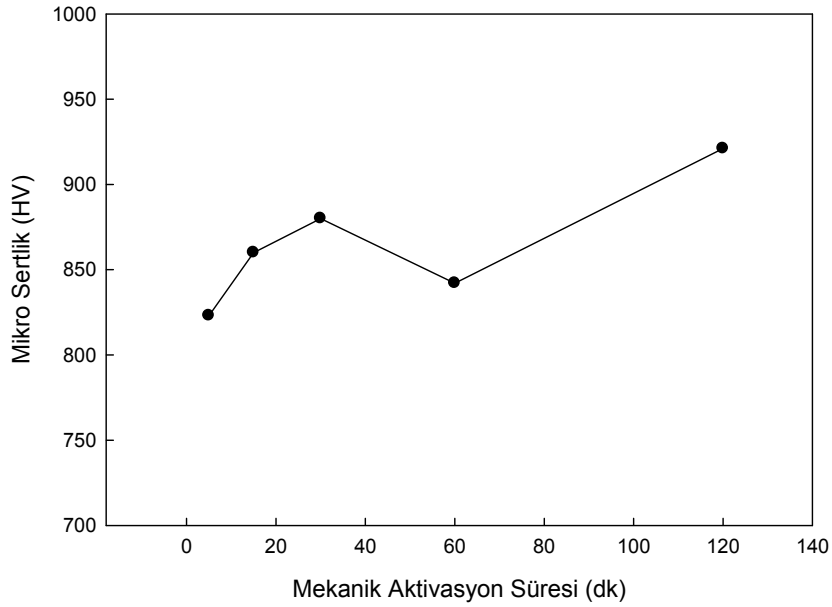
Şekil 7.44. Kimyasal olarak aktive edilen zeolitten hazırlanan karışımdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen su emme, bulk yoğunluk değeri ve görünür gözenek yüzdeleri

7.4.5. Sertlik değerlerinin ölçümü

Mekanik aktivasyon süresinin arttırılması ile nihai üründe hesaplanan sertlik değerleri Tablo 7.12 ve Şekil 7.45’de verilmiştir. AFM incelemesinden de görüldüğü gibi tane boyutundaki küçülme ile malzemenin sertliğinin arttırılması sağlanmıştır.

Tablo 7.12. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri

Mekanik Aktivasyon Süresi (Dakika)	Mikro Sertlik (HV)
5	823
15	860
30	880
60	842
120	921

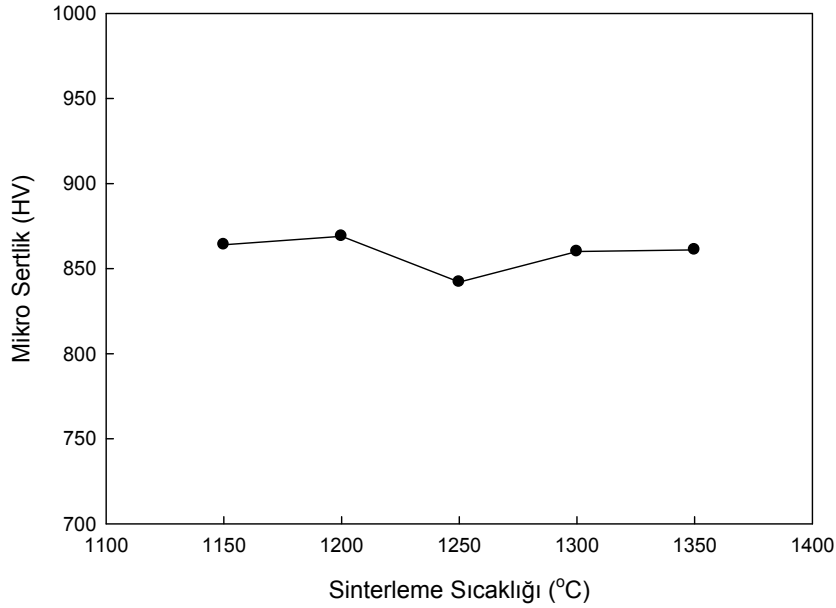


Şekil 7.45. Mekanik olarak farklı sürelerde aktive edilmiş tozların 1250°C’de sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri

60 dakika mekanik aktive edilen tozlardan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu sertlik değerleri Tablo 7.13 ve Şekil 7.46'da verilmiştir. Sinterleme sıcaklığının değişimi ile değerlerde göze çarpan bir değişim görülememiştir.

Tablo 7.13. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Mikro Sertlik (HV)
1150	864
1200	869
1250	842
1300	860
1350	861



Şekil 7.46. Mekanik olarak 60 dakika aktive edilmiş tozların farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu elde edilen mikro sertlik değerleri

Kimyasal aktive edilen zeolitten üretilen numunelerin 1250°C, 1300°C ve 1350°C'de sinterlenmesi sonucunda ölçülen mikro sertlik değerleri, mekanik aktive edilmiş tozlardan üretilen numuneler kadar yüksek çıkmamış hatta yapıda sertlik ölçümleri

sırasında, sertlik izinde çökmeler meydana geldiği için kesin net bir ölçüm alınamamıştır.

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Zeolit, MgO ve Al₂O₃'e hiçbir işlem uygulanmadan, direkt karıştırılıp, farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucu hedefimiz olan indialit fazının tespit edilememesi üzerine, farklı toz hazırlama yöntemleri denenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

Mekanik aktivasyon işlemi sonucu, zeolit + MgO + Al₂O₃ toz karışımında sürenin artmasıyla tozların tane boyutlarında (D₉₀) bir düşüş görülürken yüzey alanlarında artış ve SEM incelemelerinde ise büyük taneler gözlemlenmiştir. Bu üç sonuç öğütme süresinin artışıyla aglomerasyonun da arttığını kanıtlamıştır. Tozların XRD paternlerine bakıldığı zaman aktive edilmemiş karışımın klinoptilolit, korundum ve periklastan oluştuğunu, 5 dakika aktivasyon sonucu pik şiddetlerinde azalma ve piklerde bir genişlemenin meydana geldiği tespit edilmiştir. Piklerdeki bu genişleme ve şiddetlerdeki azalma amorflaşmanın kanıtıdır. Yüksek enerjili öğütme sırasında, kristallerin boyutu bazı kritik değerlere kadar düşer. Daha fazla enerji, limit boyuttaki kristallerde, kristallerin daha fazla deformasyonuna, kristallerde hacimde ya da yüzeyde enerji birikimine ve sonuç olarak amorflaşmaya neden olur. Amorf fazın meydana gelmesi de genel olarak X-ray difraksiyon paternlerindeki geniş piklerin varlığının gözlemlenmesiyle tespit edilir [61]. Meydana gelen amorflaşma ile MgO ve Al₂O₃'in reaksiyona girme sıcaklığı düşürülmüştür. Üretilen tozların ölçülen yoğunlukları arasında kayda değer bir değişim yoktur. 5 dakika mekanik olarak aktive edilen toz ile 120 dakika mekanik olarak aktive edilen tozdaki yoğunluk farkı sadece % 2,26'dır.

Zeolitin iyon değiştirme özelliğinden yararlanılarak yapılan $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi içerisindeki kimyasal aktivasyonu sonucu, indialit üretimi için ihtiyaç duyulan MgO miktarı arttırılmış ve alkalilerin oranı düşürülmüştür. Zeolitin kimyasal aktivasyonunda, yapısal kararlılığı değiştirilerek reaksiyona girme kabiliyeti arttırılmıştır. XRD analiz sonucu, yapının klinoptilolitten oluştuğu tespit edilmiştir. Fakat zeolitin ilk XRD paterni dikkate alındığı zaman kalsinasyon sonucu yapıda değişimlerin meydana geldiği pik şiddetlerinden tespit edilmiştir.

15, 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyon ile hazırlanan tozların DTA analizinde, ilk önce sulu alümina silikat olarak bilinen zeolitteki suyun $130^\circ C$ 'de uzaklaşması, daha sonra $940^\circ C$ 'de μ -kordiyeritin ve spinelin oluşumu daha sonra ise $1150^\circ C$ 'de $\mu \rightarrow \alpha$ -kordiyerit dönüşümünün gerçekteştiği belirlenmiştir. Bu üç mekanik aktivasyon süresi karşılaştırıldığında ise 15 dakika mekanik aktivasyon süresinde indialit oluşumu 30 ve 60 dakika mekanik aktivasyona göre $10^\circ C$ daha yüksektir.

Tozların mekanik olarak farklı sürelerde aktivasyonu sonucu, XRD analizine göre 60 ve 120 dakika arasında çok önemli faz değişimleri olmamasından dolayı enerji sarfiyatı ve süreyi azaltmak adına 60 dakika mekanik aktivasyon süresi seçilmiş olup bu toz üzerinden farklı sıcaklıklar denenmiştir. $1150^\circ C$ 'de indialit oluşumunun yetersiz oluşu ve spinel ile korundum piklerinin şiddetli oluşu, bu sıcaklığın yetersiz olduğunu göstermiştir. $1350^\circ C$ 'de ise yüzeyde sır yapısının fazla miktarda oluşumu ile yapının bozulmaya başlamasından dolayı bu sıcaklığında sinterleme için fazla geldiği belirlenmiştir. $1250^\circ C$ ile $1300^\circ C$ arasında da çok az da olsa indialit piklerinin şiddetlerinde fark olsa da enerji sarfiyatı bakımından $1250^\circ C$ uygun bulunmuştur. $1250^\circ C$ 'de diğer mekanik aktivasyon sürelerinde oluşumları kıyaslamak için yapılan çalışmada ise camsı faz oluşumunun 30 dakika aktivasyon süresine kadar azaldığı 60 ve 120 dakika ise sabit olduğu belirlenmiştir. Nihai ürünlerde tüm XRD sonuçları kıyaslandığı zaman, sıcaklık ve mekanik aktivasyon süresinin artışıyla indialit piklerinin şiddetlerinde de artış, ikincil fazların şiddetlerin de ise azalış görülmektedir. $1150^\circ C$ ve $1350^\circ C$, yapının oluşamaması veya bozulmasından dolayı uygun bulunmamıştır. Fakat tozların mekanik aktivasyonu ile hazırlanan tüm numunelerden elde edilen indialit piklerinin 100'lük pikleri referans kartları ile uyuşmadığı için saf indialit üretimi sağlanamamıştır. E. Yalamaç ve S.

Akkurt'un yaptıkları çalışmada da sadece tozların karıştırılmasıyla 1150°C'de indialit fazının elde edilemediği mekanik aktivasyon ile sinterleme sıcaklığının düşürüldüğü ifade edilmiştir [35].

Kimyasal aktive zeolitten üretilen numunelerin 1150°C ve 1200°C'de sinterlenmesi sonucu kompaktlaşması sağlanamamıştır. 1250°C'de ise indialit referans kartlarına yakın oluşum yakalanırken 1300°C ve 1350°C'de, 1250°C'deki mevcut camsı faz giderek artış göstermiş ve numunenin şeklinin bozulmaya başlamasına neden olmuştur.

Nihai ürünlerin mikroyapısının SEM ile incelenmesi sonucu çubuksu ve eş eksenli yapılar dikkati çekmiştir. Sadece 1150°C'de, 60 dakika mekanik aktivasyon ile hazırlanan numunenin sinterlenmesi sonucu bu yapılara rastlanamamıştır. Çubuksu yapılar sıcaklığın ve mekanik aktivasyon süresinin arttırılmasıyla giderek eş eksenli yapılara dönüşmüş, formunu koruyamamıştır. Fakat indialitin olması gereken form ise çubuksudur. Camsı fazın spineli çözmesiyle oluşan indialitin çubuksu yapısının eş eksenliye dönmesinin nedeni ise XRD göz önünde bulundurulduğunda, camsı fazın çözemediği spinelin, indialitin c – eksenli boyunca büyümesini engellemesidir. Kimyasal aktive zeolitten üretilen numunelerin tane oluşumları da mekanik aktivasyondaki durumla benzerdir. Fakat terk farkları, çubuksu yapıların kimyasal aktive zeolitten üretilen numunelerde daha ince, uzun ve daha yoğun birikimli olmasıdır. EDS analizlerinde ise alkali metal oksitlere rastlanmıştır. Bu nedenle, camsı fazın oluşumunun alkalilerle teşvik edilmesi nedeniyle kordiyerit oluşum mekanizmasının sıvı hal sinterlemesi olduğuna karar verilmiştir. Eş eksenliye dönüşümde ise katı hal sinterleme rol oynamaktadır.

AFM ile tane boyutları incelendiği zaman mekanik aktivasyon numunelerinde, sıcaklığın artışıyla tane boyutlarında da artış olduğu fakat mekanik aktivasyon süresinin arttırılması ile tane boyutlarında azalış olduğu görülmüş ve başlangıç tozlarının tane boyutunun küçük olmasından dolayı nihai ürününde küçük taneli oluşumunu teşvik ettiği sonucuna varılmıştır. Kimyasal aktivasyonda ise sıcaklığın artışı ile tanelerin küçüldüğü görülmüştür.

Mekanik aktivasyon süresinin arttırılmasıyla, toplam ağırlık kaybı % 0,143 azalmış, toplam boyutsal ve hacimsel değişim % 2 artmıştır. Sıcaklığın arttırılması ile de toplam ağırlık kaybında önemli bir değişim görülmezken, toplam boyutsal ve hacimsel küçülmelerde azalma görülmüştür. Kimyasal aktive edilen zeolitten üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesinde ise sıcaklığın artışıyla boyutsal küçülme 1300°C'ye kadar artmakta daha sonra 1350°C'de azalmaktadır. Ağırlık kaybında da yine önemli bir değişim yoktur. Bünyelerde meydana gelen hacimsel değişikliklerin nedenleri, porozite, mikroçatlaklar yoğunluk gibi faktörler olabilir [74].

Mekanik aktivasyon süresinin artmasıyla, su emme, bulk yoğunluk ve görünür gözenek yüzdeleri düşmektedir. Sıcaklığın arttırılmasında ise aynı sonuçlar elde edilmiştir. Sadece 1350°C'de sinterleme sonucu yapının deformasyona uğraması nedeniyle görünür gözenek yüzdesinde bir artış görülmüştür. 60 dakika mekanik aktivasyon yapılan tozların 1250°C'de sinterlenmesi sonucu su emme miktarı %0.471, bulk yoğunluk %2.554, görünür gözenek yüzdesi ise %0.433'tür. Bulk yoğunluktaki bu düşüş, oksijenin serbest kalmasına izin veren oksitlerin ayrışması ve porlarda gaz genleşmesi sonucu kapalı porozite boyutunun büyümesiyle açıklanmaktadır [73, 75]. Aynı zamanda yüksek oranda camsı faz miktarı da yoğunluğu düşüren sebepler arasındadır [74]. Alkalilerin düşük sıcaklıklardan itibaren yüzeyde sır tabakası oluşturma ihtimali olduğundan, hem mekanik aktivasyon süresinin artışıyla hem de sıcaklığın artışıyla su emme ve görünür gözenek miktarının düşmesi yüzeydeki sır tabakasının artmasıyla ilişkilendirilebilir.

Mekanik aktivasyon süresinin artışıyla sertlik değerlerinde de artış görülmektedir. Bu artışın nedeni ise tanelerde meydana gelen küçülmelerdir. 5 dakika mekanik olarak aktive edilen tozdan üretilen numunenin sertliği 823 HV iken 120 dakika süreyle mekanik olarak aktive edilen tozdan üretilen numunenin sertliği ise 921 HV'dir. 60 dakika mekanik olarak aktive edilen tozdan üretilen numunelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi sonucunda ise sertlik değerlerinde önemli bir değişim görülmemiş ortalama olarak 860 HV olarak tespit edilmiştir.

8.2. Öneriler

Zeolitten kordiyerit üretimi çalışmasında, mekanik aktivasyon süresinin yanı sıra, sinterleme süresi çalışmalarının da yapılması, sıcaklık – süre ilişkisinin indialit oluşumu üzerindeki etkisini açıklayabilir.

Minimum sinterleme sıcaklığında ve minimum aktivasyon süresi ile hazırlanan tozlarda ergime sıcaklığını düşürücü ikincil katkıları kullanılarak oluşum sıcaklığı düşürülebilir.

Üretim maliyetinin azalması için Al_2O_3 ve MgO içerikli diğer hammaddeler veya bu oksitleri içeren atıklar başlangıç hammaddesi olarak kullanılabilir.

Spinel oluşumu üzerinde MgO ve Al_2O_3 oksitleri etkili olduğu için fazla miktarda spinel oluşumunu önlemek için başlangıçta kullanılan hammaddelerin miktarları düşürülerek denemeler yapılabilir.

Üretilen malzemenin, termal şok dayanımı, termal genleşme katsayısı, mukavemeti, kimyasal dayanımı ve elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ile üretilen malzemenin kullanılabilmesi alanları hakkında fikir sahibi olunabilir.

Şekillendirilmede kullanılan presleme yöntemi yerine ekstrüzyon gibi alternatif yöntemler de denenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] DONG, Y., LIN, B., WANG, S., XIE, K., FANG, D., ZHANG, X., DING H., LIU, X., MENG G., Cost-effective tabular cordierite micro-filtration membranes processed by co – sintering, Journal of Alloys and Compounds, 477, L35 – L40, 2009.
- [2] CAMERUCCI, M. A., URRETAVIZCAYA, G., CASTRO, M., S., CAVALIERI, A., L., Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite – mullite materials, Journal of the European Ceramic Society, 21, 2917-2923, 2001.
- [3] KHABAS, T. A. VERESHCHAGIN, V. I., VAKALOVA, T. V., KIRCHANOV, A. A., KULIKOVSKAYA, N. A., KOZHEVNIKOVA, N. G., Low – temperature synthesis of cordierite using naturally occurring ceramic materials, Refractories and Industrial Ceramics, 43, 9 – 10, 2002.
- [4] ROTH, W. J., DORSET, D. L., Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-d frame work, Microporous and Mesoporous Materials 42, 32-36, 2011.
- [5] CELEP, O., ALP, İ., Karıştırmalı değirmenler ile ince öğütmenin refrakter altın cevherlerine uygulanabilirliğinin incelenmesi. Madencilik, cilt 47, sayı 3, sayfa 15 – 26, Eylül 2008.
- [6] WEITKAMP, J., Zeolites and catalysis, Solid State Ionics, 131, 175 – 188, 2000.
- [7] <http://www.galleries.com/minerals/silicate/zeolites.htm>, Mart 2011
- [8] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb00.pdf>, Mart 2011
- [9] COOMBS, D. S., Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, Commission on New Minerals and Mineral Names, The Canadian Mineralogist, Vol.35, pp 1571-1606, 1997.
- [10] DEMIRKIRAN, A. Ş., ARTIR, R., AVCI, E., Effect of natural zeolite addition on sintering kinetics of porcelain bodies, Journal of Materials Processing Technology, 203, 465-470, 2008.

- [11] ORTEGA, E. A., CHEESEMAN, C., KNIGHT, J., LOIZIDOU, M., Properties of alkali activated clinoptilolite, *Cement and Concrete Research*, 30, 1641–1646, 2000.
- [12] GUCZI, L., KIRICSI, I., Zeolite supported mono-and bimetallic systems: structure and performance as CO hydrogenation catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 186, 375–394, 1999.
- [13] CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, P. N., Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, *Ceramics International*, 28, 177–186, 2002.
- [14] www.bza.org, Mart 2011
- [15] GENNARO, R., CAPPELLETTI, P., CERRI, G., GENNARO, M., DONDI, M., GUARINI, G., LANGELLA, A., NAIMO, D., Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2237–2245, 2003.
- [16] MASTERS, A. F., MASCHMEYER, T., Zeolites – from curiosity to cornerstone, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142, 423-438, 2011.
- [17] DPT. 2619 - ÖİK. 630, Ankara: DPT, 2001, ISBN: 975-19-2854-0
- [18] DEMIRKIRAN, A. Ş., ARTIR, R., AVCI, E., Electrical resistivity of porcelain bodies with natural zeolite addition, *Ceramics International*, 36 917–921, 2010.
- [19] CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, P. N., Kaolin-based zeolite Y, a precursor for cordierite ceramics, *Applied Clay Science*, 27, 187-198, 2004.
- [20] http://www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanliklari/metut/maden_yataklari_hrt/zeolit.jpg, Mart 2011.
- [21] GOREN, R., OZGUR, C., GOCMEZ, H., The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures, *Ceramics International*, 32, 53 – 56, 2006.
- [22] DORDEVIC, N. G., JOVANIC, P. B., Influence of mechanical activation electrical properties of cordierite ceramics, *Science of Sintering*, 40 47 -53, 2008.
- [23] YAMUNA, A., JOHNSON, R., MAHAJAN, Y. R., LALITHAMBIKA, M., Kaolin based cordierite for pollution control, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 65-73, 2004.

- [24] NETO, J. B. R., MORENO, R., Effect of mechanical activation on rheology and casting performance of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing dense cordierite bodies, *Applied Clay Science*, 38, 209-218, 2008.
- [25] BERTOLDI, C., PROYER, A., SCHÖNBERG, D. G., BEHRENS, H., DACHS, E., Comprehensive chemical analyses of natural cordierites: implications for exchange mechanisms, *Lithos*, 78, 389-409, 2004.
- [26] ZECK, H. P., Symmetry, crystal structure, polymorphism, crystallographic orientation and axial ratio of cordierite – A literature review, *Bull. Geol. Soc. Denmark*, vol. 22, pp. 39-49, 1973.
- [27] <http://www.galleries.com/minerals/silicate/cordieri/cordieri.htm>, Nisan 2011.
- [28] MEAGHER, E. P., GIBBS, G. V., The polymorphism of cordierite: II The crystal structure of indialite, *Canadian Mineralogist*, Vol. 15, pp. 43-49 1977.
- [29] GIBBS, G. V. The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite, *The American Mineralogist*, Vol. 51, pp. 1068-1087, 1966
- [30] LANGER, K., SCHREYER, W., Infrared and powder X-Ray diffraction studies on the polymorphism of cordierite, $Mg_2(Al_4Si_5O_{18})$, *The American mineralogist*, Vol. 54, 1442-1458, 1969.
- [31] http://www.ceramicindustry.com/Articles/Cover_Story/2e533d89dd9c7010VgnVCM100000f932a8c0_____, Nisan 2011.
- [32] GHITULICA, C., ANDRONESCU, E., NICOLA, O., DICEA A., BIRSAN, M., Preparation and characterization of cordierite powders, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 711-713, 2007.
- [33] VELASCO, J. R. G., FERRET, R., FONSECA, R. L., ORTIZ, M. A. G., Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction, *Powder Technology*, 153, 34-42, 2005.
- [34] ACIMOVIC, Z., PAVLOVIC, L., TRUMBULOVIC, L., ANDRIC, L., STAMATOVIC, M., Synthesis and characterization of cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry, *Materials Letters*, 57, 2651 -2656, 2003.
- [35] YALAMAÇ, E., AKKURT, S., Additive and intensive grinding effects on synthesis of cordierite, *Ceramics International*, 32, 825- 832, 2006.
- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Indialite_structure.png, Nisan 2011.
- [37] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Cordierite_structure.png, Nisan 2011.

- [38] JUNG, I. H., DECTEROV, S. A., PELTON, A. D., Critical thermodynamic evaluation and optimization of the MgO – Al₂O₃, CaO – MgO – Al₂O₃, and MgO – Al₂O₃ – SiO₂ systems, Basic and Applied Research: Section I, Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol.25, No. 4, 2004.
- [39] http://serc.carleton.edu/files/research_education/equilibria/masbw.pdf, Nisan 2011.
- [40] OGIWARA, T., NODA, Y., SHOJI, K., KIMURA, O., Solid state synthesis and its characterization of high density cordierite ceramics using fine oxide powders, Journal of the Ceramic Society of Japan, 118 [3], 246-249, 2010.
- [41] AYDIN, C., Bi₂O₃'ün kordiyerit sinterleme sıcaklığına etkisi ve tek faz kordiyerit üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2008.
- [42] http://serc.carleton.edu/files/research_education/equilibria/massubsol_1180028913.pdf, Nisan 2011.
- [43] NASKAR, M. K., CHATTERJEE, M., A novel process for synthesis of cordierite (Mg₂Al₄Si₅O₁₈) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study, Journal of the European Ceramic society, 24, 3499-3508, 2004.
- [44] MAJUMDER, M., MUKHOPADHYAY, S., PARKASH, O., KUMAR, D., Sintering and crystallisation behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaging, Ceramics International, 30, 1067-1070, 2004.
- [45] BEJJAOU, R., BENHAMMOU, A., NIBOU, L., TANOUTI, B., BONNET, J. P., YAACOUBI, A., AMMAR, A., Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite, Applied Clay Science, 49, 336-340, 2010.
- [46] AZIN, N. J., CAMERUCCI, M. A., CAVALIERI, A. L., Crystallization of non-stoichiometric cordierite glasses, Ceramics International, 31, 189 – 195, 2005.
- [47] ZHIMING, S., Preparation of cordierite ceramic using mixtures of Ce⁴⁺ modified amorphous powder and oxide powders, Journal of Rare Earths, Vol. 24, Spec. Issue, p. 263, 2006.
- [48] KURAMA, S., KURAMA, H., The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics, Ceramics International, 34, 269 – 272, 2008.

- [49] CAMERUCCI, M. A., CAVALIERI, A. L., Process parameters in attrition milling of cordierite powders, *Journal of Synthesis and Processing*, Vol. 6, No. 2, 1998.
- [50] ANTSIFEROV, N., POZOVA, S. E., Enhancing strength of high-porous cordierite ceramics by mechanochemical activation of the charge, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, Vol. 48, No. 6, pp. 456-460, 2007.
- [51] TAMBORENEA, S., MAZZONI, A. D., AGLIETTI, E. F., Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis, *Thermochimica Acta*, 411, 219-224, 2004.
- [52] MARINKOVIC, A. V., NIKOLIC, N., STOJANOVIC, J., PAVLOVIC, L. J., RISTIC, M. M., The influence of mechanical activation of starting components on kinetics of cordierite formation, *Journal of Mining and Metallurgy*, 37 (3-4) B, 67-75, 2001.
- [53] SHAO, H., LIANG, K., ZHOU, F., WANG, G., PENG, F., Characterization of cordierite based glass ceramics produced from fly ash, *Journal of Non – Crystalline Solids*, 337, 157-160, 2004.
- [54] SHAO, H., LIANG, K., PENG, F., Crystallization kinetics of MgO – Al₂O₃- SiO₂ glass ceramics, *Ceramics International*, 30, 927-930, 2004.
- [55] GOREN, R., GOCMEZ, H., OZGUR, C., Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina, *Ceramics International*, 32, 407 – 409, 2006.
- [56] KOBAYASHI, Y., SUMI, K., KATO, E., Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compound and kaolinite without additives, *Ceramics International*, 26, 739-743, 2000.
- [57] TULYAGANOV, D. U., TUKHTAEV, M. E., ESCALANTE, J. I., RIBEIRO, M. J., LABRINCHA, J. A., Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite, *Journal of the European Ceramic Society*, 22, 1775-1782, 2002.
- [58] SAHA, B. P., JOHNSON, R., GANESH, I., RAO, G. V. N., BHATTACHARJEE, S., MAHAJAN, Y. R., Thermal anisotropy in sintered cordierite monoliths, *Materials Chemistry and Physics*, 67, 140-145, 2001.
- [59] <http://www.mam.gov.tr/urun-hizmet/kordiyerit.html>, Nisan 2011.
- [60] <http://www.mam.gov.tr/urun-hizmet/kordiyerit-su-filtre.html>, Nisan 2011.
- [61] BALAZ, P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*, Springer, ISBN: 978-3-540-74854-0

- [62] GEÇGINLI, E., İleri teknoloji malzemeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Kütüphanesi, Sayı: 1454.
- [63] <http://metalurji.kocaeli.edu.tr/files/DersNotlari/mmt423-11.pdf>, Nisan 2011.
- [64] DEMIRKIRAN, A. Ş., Porselen üretiminde kuvars yerine zeolit ilavesinin etkisinin incelenmesi, Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2006.
- [65] MOZGAWA, W., SITARZ, M., ROKITA, M., Spektroskopik studies of different aluminosilicates structures, Journal of Molecular Structure, Vol. 511-512, pp. 251-257, 1999.
- [66] ŞİŞMANOĞLU, T., PURA, S., Adsorption of aqueous nitrophenols on clinoptilolite, Colloids and surfaces A, Vol. 180, pp. 1-6, 2001.
- [67] MINATO, H., Chemical treatment of natural zeolites and properties and utilization of the reacted materials, Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose, pp. 513-522, September 3-8 1984 .
- [68] http://www.minerals-n-more.com/Info_Zeolite_Group.html, Mart 2011.
- [69] <http://minerals.galleries.com/minerals/sillicate/zeolite.htm>, Mart 2011.
- [70] GERMAN, R. M., Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri, pp.39, Uyum Ajans, ISBN: 978-975-92463-2-7, Ankara, 2007.
- [71] DRZAJ, B., HOCEVAR, S., PEJOVNIK, S., Zeolites, Synthesis, structure, technology and application, pp. 363, Elsevier, 1985.
- [72] YALÇIN, N., SEVİNÇ, V., Utilization of bauxite waste in ceramic glazes, Ceramics International, Vol. 26, pp. 485-493, 2000.
- [73] CHEN, C. Y., LAN, G. S., TUAN, W. H., Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, Ceramics International, Vol. 26, pp. 715-720, 2000.
- [74] ISLAM, R. A., CHAN, Y. C., ISLAM, M. F., Structure-property relationship in high-tension ceramic insulator fired at high temperature, Materials Science and Engineering, Vol. B106, pp. 132-140, 2004.
- [75] BRAGANCA, S. R., BERGMANN, C. P., A view of white wares mechanical strength and microstructure, Ceramics International, Vol. 29, pp. 801-806, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba TUNÇ, 1986 yılında Malatya’da doğdu. İlkokulu Konya’da, ortaokulu, İzmir Şehit Kemal İlköğretim okulunda okudu. Menemen Anadolu Lisesinde ortaöğrenimini tamamladı. 2005 – 2009 yılları arasında, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünde lisans eğitimini tamamladı. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başladı.