

T.C
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PORSELEN ÜRETİMİNDE KUVARS YERİNE ZEOLİT
İLAVESİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Met. Yük. Müh. Ayşe Şükran DEMİRKIRAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 09. 06. 2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Ö.Faruk EMRULLAHOĞLU
Jüri Başkanı

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL
Üye

Prof.Dr.Hüseyin CÖMERT
Üye

Prof. Dr. Cuma BİNDAL
Üye

Prof. Dr. Eşref AVCI
Üye

ÖNSÖZ

Her şeyden önce yetiştirilmem ve bu aşamaya gelmem hususunda haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım annem ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında bana danışmanlık yapan hocalarım Sayın Prof. Dr. Eşref AVCI ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Recep ARTIR'a teşekkürlerimi sunarım. Bu konuda desteğini gördüğüm Sayın Doç. Dr. Murat TEKER'e teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışmalarında sürekli yanımda olan ve hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen Tekniker Ersan DEMİR, Ebubekir CEBECİ ve Metin GÜNAY'a çok teşekkür ederim.

Maddi ve manevi olarak yıllardır sürekli yanımda olan Doç. Dr. Uğur ŞEN, Yrd. Doç. Dr. Şaduman ŞEN, Yrd. Doç. Dr. S. Can KURNAZ, Yrd. Doç. Dr. Özkan ÖZDEMİR, Arş. Gör. Yıldız YARALI ÖZBEK, Arş. Gör. Nuray KARAKUŞ, Arş. Gör. Dr. Uğur ÖZSARAÇ, Arş. Gör. Alparslan Serhat DEMİR ve kardeşim Gülcan DEMİRKIRAN'a en içten şükranlarımı sunarım.

Yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Zeki ÇİZMECİOĞLU (YTÜ), Prof. Dr. Ahmet TOPUZ (YTÜ), Yrd. Doç. Dr. Şenol YILMAZ, Yrd. Doç. Dr. Remzi GÖREN (Dumlupınar Ü), Met. Müh. Yılmaz FİDAN (Erdemir A.Ş.), Yrd. Doç. Dr. Ramazan YILMAZ, Dr. Ziya ASLANOĞLU (Erdemir A.Ş.), Dr. Ayhan MERGEN (ETİBANK), Prof. Dr. İbrahim BELENLİ (A.İ.B.Ü), Arş. Gör. Murat ERDEM'e (A.İ.B.Ü), ÇELVİT A.Ş.'ne ve ASSAN Alüminyum AR-GE Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim. Yetişmemde emeği geçen başta Sayın Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Cuma BİNDAL olmak üzere tüm bölüm hocalarıma sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca tüm Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına şükranlarımı sunarım.

AYŞE ŞÜKRAN DEMİRKIRAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xxxı
ÖZET.....	xxxiv
SUMMARY.....	xxxv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ZEOLİTLER.....	2
2.1. Giriş.....	2
2.2. Doğal Zeolitlerin Oluşumu.....	3
2.2.1. Göl diplerinde oluşan tuz alkali bileşimli zeolitler.....	4
2.2.2. Yüzeyleyler ve topraklarda oluşan zeolitler.....	4
2.2.3. Denizlerde oluşan zeolitler.....	5
2.2.4. Açık akıcı sistemlerdeki zeolitler.....	5
2.2.5. Hidrotermal değişim ile oluşan zeolitler.....	5
2.3. Doğal Zeolitlerin Yapısı.....	6
2.4. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	12
2.5. Doğal Zeolitlerin Özellikleri.....	17
2.5.1. Adsorpsiyon özelliği.....	17
2.5.2. İyon değişirme özelliği.....	17
2.5.3. Katalist özelliği.....	18
2.6. Dünyada Mevcut Zeolit Rezervleri.....	18

2.7. Türkiye’de Mevcut Zeolit Rezervleri	22
2.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları.....	25
2.9. Klinoptilolit.....	27

BÖLÜM 3.

PORSELENLER.....	32
3.1. Giriş.....	32
3.2. Porselenin Tanımı.....	32
3.3. Porselen Hammaddeleri.....	33
3.3.1. Kaolen.....	34
3.3.2. Feldspat.....	35
3.3.3. Kuvars.....	36
3.4. Porselen Türleri.....	37
3.4.1. Sert porselen.....	39
3.4.2. Yumuşak porselen.....	39
3.5. Porselenlerin Özellikleri.....	40

BÖLÜM 4.

SERAMİKLERDE ŞEKİLLENDİRME VE

SİNERLEME MEKANİZMALARI.....	43
4.1. Giriş.....	43
4.2. Seramik Tozlarının Üretimi ve Hazırlanması.....	43
4.3. Toz Şekillendirme Yöntemleri.....	45
4.4. Sinterleme İşlemi.....	48
4.4.1. Sinterleme mekanizmaları.....	49
4.4.2. Sinterlemede taşınım mekanizmaları.....	51
4.4.3. Sinterleme türleri.....	52
4.4.3.1. Katı-faz sinterlemesi.....	52
4.4.3.2. Sıvı-faz sinterlemesi.....	52
4.4.3.3. Buhar-faz sinterlemesi.....	53
4.4.3.4. Reaktif-sıvı sinterlemesi.....	54
4.4.4. Sinterleme problemleri.....	54

BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
5.1. Çalışmanın Amacı.....	55
5.2. Deney Programı.....	55
5.3. Karakterizasyon Çalışmaları.....	58
5.3.1. Zeolitin karakterizasyonu.....	58
5.3.1.1. Yoğunluk tespiti.....	58
5.3.1.2. XRF analizi.....	59
5.3.1.3. X-ışınları difraksiyon analizi (XRD).....	59
5.3.1.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetri (TG) analizi.....	60
5.3.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları.....	60
5.3.2. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu.....	61
5.3.2.1. Toplu ağırlık kaybı, toplu pışme ve hacimsel küçülmenin hesaplanması.....	61
5.3.2.2. Bulk yoğunluk ve görünür gözenek miktarının tespiti.....	61
5.3.2.3. Su emme testi.....	62
5.3.2.4. Sinterleme kinetiği çalışmaları.....	63
5.3.2.5. Sertlik değerleri ölçümü.....	63
5.3.2.6. Kırılma tokluğu ölçümü.....	64
5.3.2.7. Basma mukavemeti testi.....	65
5.3.2.8. Şekil değiştirmeksizin dayanılabilen sıcaklığın tespiti.....	65
5.3.2.9. Mikroyapının optik mikroskop ve SEM ile incelenmesi..	66
5.3.2.10. X-ışınları difraksiyon analizi.....	66
5.3.2.11. Elektriksel ölçümler.....	67

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	68
6.1. Zeolitin Karakterizasyonu.....	68
6.1.1. Yoğunluk tespiti.....	68
6.1.2. XRF analiz sonuçları.....	69
6.1.3. XRD analiz sonuçları.....	72
6.1.4. DTA-TG analiz sonuçları.....	72

6.1.5. SEM görüntüsü.....	74
6.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu.....	75
6.2.1. Toplu ağırlık kaybının tespiti.....	75
6.2.2. Toplu küçülme miktarının tespiti.....	83
6.2.3. Toplu hacimsel küçülme miktarının tespiti.....	92
6.2.4. Bulk yoğunluğun tespiti.....	104
6.2.5. Görünür gözenek miktarının tespiti.....	114
6.2.6. Su emme miktarının tespiti.....	122
6.2.7. Zeolit ilavesinin sinterlemede aktivasyon enerjisine etkisinin tespiti.....	134
6.2.8. Sertlik değerlerinin ölçümü.....	141
6.2.9. Kırılma tokluğu ölçümü.....	148
6.2.10. Basma mukavemeti ölçümü.....	161
6.2.11. Şekil değiştirmeksizin dayanılabilen sıcaklığın tespiti.....	163
6.2.12. Mikroyapı incelemesi.....	163
6.2.12.1. Dağlama işlemi yapılmadan önce mikroyapı incelemesi	163
6.2.12.2. Dağlama işlemi sonrası mikroyapı incelemesi.....	172
6.2.13. X-ışınları difraksiyon analizi.....	191
6.2.14. Elektriksel ölçümler.....	198
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	214
7.1. Tartışmalar.....	214
7.2. Öneriler.....	232
KAYNAKLAR.....	233
ÖZGEÇMİŞ.....	243

SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	10^{-8} cm
ASTM	Malzemeler ve Testler için Amerikan Derneği Standardı
DIN	Alman Standartlar Enstitüsü
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
HC	Hidrokarbon
HİP	Sıcak İzostatik Presleme
K α	Işın Demeti
MTA	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
Q	Aktivasyon Enerjisi
SAE	Amerika Otomotiv Mühendisliği Derneği Çelik Standardı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T _{ergime}	Ergime Sıcaklığı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetri Analizi
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
XRD	X-ışınları Difraksiyon Analizi
XRF	X-ışınları Fluorescence Analizi
λ	Dalga Boyu
I	Elektrik Akımı
V	Gerilim Farkı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Yüzeyde ve topraklarda oluşan zeolitler.....	4
Şekil 2.2.	Çeşitli zeolit minerallerinin görüntüleri, a) natrolit, b) hōlandit ve c) şabazit minerali.....	6
Şekil 2.3.	Zeolit yapısında temel yapı birimi.....	8
Şekil 2.4.	Zeolit yapılarındaki ikincil yapı birimleri.....	9
Şekil 2.5.	Zeolit çatılarında karşılaşılan tipik zincir türleri, a) natrolit, b) brevsterit ve c) ZMS-5.....	10
Şekil 2.6.	Zeolit çatılarında karşılaşılan kafes yapıları, a) kansrinit, b) gimelinit ve c) sodalit kafes.....	10
Şekil 2.7.	Klinoptilolit mineralinin kristal görünümü.....	27
Şekil 2.8.	Klinoptilolit çatı yapısı.....	28
Şekil 2.9.	Klinoptilolitteki halka yapıları.....	29
Şekil 3.1.	Kuvars allotroplarının gösterimi.....	37
Şekil 3.2.	Kaolen-feldspat-kuvars üçlü denge diyagramında Gilchrest ve Klinefelter porselen alanları sınıflandırması.....	38
Şekil 4.1.	Tek yönlü kuru preslemenin şematik gösterimi.....	47

Şekil 4.2.	İki küresel partikül için sinterleme profili.....	49
Şekil 4.3.	Temas noktasından başlayan sinterleme boyunca partiküller arası bağın gelişimi ve porozitenin azalması.....	50
Şekil 5.1.	Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası	56
Şekil 5.2.	Deneylerde kullanılan a) çelik kalıp ve b) üretilen numunelerin şematik gösterimi.....	57
Şekil 5.3.	Sinterleme işleminin şematik gösterimi.....	58
Şekil 5.4.	Kırılma tokluğu için oluşturulan izin şematik gösterimi.....	65
Şekil 5.5.	Elektriksel ölçümlerde kullanılan a) numunenin, b) deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	67
Şekil 6.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan standart bileşimin (Z0) üçlü denge diyagramı üzerinde gösterimi.....	69
Şekil 6.2.	Kullanılan bileşimlerin SiO ₂ , Al ₂ O ₃ ve toprak alkali oksitleri (MgO+CaO+SrO) gösteren kimyasal kompozisyonu.....	71
Şekil 6.3.	Kullanılan bileşimlerin Fe ₂ O ₃ , alkali oksitler (Na ₂ O+K ₂ O) ve toprak alkali oksitleri (MgO+CaO+SrO) gösteren kimyasal kompozisyonu.....	71
Şekil 6.4.	Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin XRD paterni.....	72
Şekil 6.5.	Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin DTA-TG eğrisi.....	73

Şekil 6.6.	Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin SEM görüntüsü.....	74
Şekil 6.7.	Z0 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	76
Şekil 6.8.	Z5 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	76
Şekil 6.9.	Z15 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	77
Şekil 6.10.	Z25 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	77
Şekil 6.11.	Z0 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	78
Şekil 6.12.	Z5 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	79
Şekil 6.13.	Z15 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	79
Şekil 6.14.	Z25 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	80
Şekil 6.15.	1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	81
Şekil 6.16.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	81

Şekil 6.17.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	82
Şekil 6.18.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi.....	82
Şekil 6.19.	Z0 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	84
Şekil 6.20.	Z5 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	84
Şekil 6.21.	Z15 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	85
Şekil 6.22.	Z25 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	85
Şekil 6.23.	Z0 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	86
Şekil 6.24.	Z5 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	87
Şekil 6.25.	Z15 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	87
Şekil 6.26.	Z25 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	88
Şekil 6.27.	1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	89

Şekil 6.28.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	89
Şekil 6.29.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	90
Şekil 6.30.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi.....	90
Şekil 6.31.	Üretilen numunelerin sinterleme sonrası makro fotoğrafı.....	91
Şekil 6.32.	Z0 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	93
Şekil 6.33.	Z5 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	93
Şekil 6.34.	Z15 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	94
Şekil 6.35.	Z25 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	94
Şekil 6.36.	Z0 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	95
Şekil 6.37.	Z5 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	96
Şekil 6.38.	Z15 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	96

Şekil 6.39.	Z25 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	97
Şekil 6.40.	1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	98
Şekil 6.41.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	98
Şekil 6.42.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	99
Şekil 6.43.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi.....	99
Şekil 6.44.	1150°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması.....	100
Şekil 6.45.	1200°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması.....	101
Şekil 6.46.	1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması.....	102
Şekil 6.47.	1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması.....	103
Şekil 6.48.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	105

Şekil 6.49.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	105
Şekil 6.50.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	106
Şekil 6.51.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	106
Şekil 6.52.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	107
Şekil 6.53.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	108
Şekil 6.54.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	108
Şekil 6.55.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi.....	109
Şekil 6.56.	1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi.....	110
Şekil 6.57.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi.....	110
Şekil 6.58.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi.....	111
Şekil 6.59.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi.....	111

Şekil 6.60.	1150°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.....	112
Şekil 6.61.	1200°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.....	113
Şekil 6.62.	1250°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.....	113
Şekil 6.63.	1300°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.....	114
Şekil 6.64.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	115
Şekil 6.65.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	116
Şekil 6.66.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	116
Şekil 6.67.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	117
Şekil 6.68.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	118
Şekil 6.69.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	118
Şekil 6.70.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	119

Şekil 6.71.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi.....	119
Şekil 6.72.	1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi.....	120
Şekil 6.73.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi.....	121
Şekil 6.74.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi.....	121
Şekil 6.75.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi.....	122
Şekil 6.76.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	123
Şekil 6.77.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	124
Şekil 6.78.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	124
Şekil 6.79.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	125
Şekil 6.80.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	126
Şekil 6.81.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	126

Şekil 6.82.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	127
Şekil 6.83.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin su emme miktarı değişimi.....	127
Şekil 6.84.	1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim.....	128
Şekil 6.85.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim.....	128
Şekil 6.86.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim.....	129
Şekil 6.87.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim.....	129
Şekil 6.88.	1150°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması.....	130
Şekil 6.89.	1200°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması.....	131
Şekil 6.90.	1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması.....	132
Şekil 6.91.	1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması.....	133

Şekil 6.92.	Z0 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi.....	134
Şekil 6.93.	Z5 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi.....	135
Şekil 6.94.	Z15 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi.....	135
Şekil 6.95.	Z25 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi.....	136
Şekil 6.96.	Bulk yoğunluğun a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimi için log t ile değişimi.....	137
Şekil 6.97.	Z0 bileşimi için logK-1/T değişimi.....	138
Şekil 6.98.	Z5 bileşimi için logK-1/T değişimi.....	139
Şekil 6.99.	Z15 bileşimi için logK-1/T değişimi.....	139
Şekil 6.100.	Z25 bileşimi için logK-1/T değişimi.....	140
Şekil 6.101.	Zeolit ilavesiyle aktivasyon enerjisinin değişimi.....	140
Şekil 6.102.	1200°C'de 90 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminin sertlik izinin optik mikrografı.....	142
Şekil 6.103.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	142
Şekil 6.104.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	143

Şekil 6.105.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	143
Şekil 6.106.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	144
Şekil 6.107.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	145
Şekil 6.108.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	146
Şekil 6.109.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	146
Şekil 6.110.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin sertlik değeri değişimi.....	146
Şekil 6.111.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değeri değişimi.....	147
Şekil 6.112.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değeri değişimi.....	147
Şekil 6.113.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değeri değişimi.....	148
Şekil 6.114.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin kırılma tokluğu izinin optik mikrografı.....	149
Şekil 6.115.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	150

Şekil 6.116.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	150
Şekil 6.117.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	151
Şekil 6.118.	Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	151
Şekil 6.119.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	152
Şekil 6.120.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	153
Şekil 6.121.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	153
Şekil 6.122.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi.....	154
Şekil 6.123.	1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi.....	155
Şekil 6.124.	1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi.....	155
Şekil 6.125.	1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi.....	156
Şekil 6.126.	1200°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo kırılma tokluğu değişimi.....	157

Şekil 6.127.	1250°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo kırılma tokluğu değişimi.....	157
Şekil 6.128.	1300°C’de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo kırılma tokluğu değişimi.....	158
Şekil 6.129.	Z25 bileşiminin sinterleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak izo kırılma tokluğu değişimi.....	158
Şekil 6.130.	1200°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sertlik değeri ve kırılma tokluğunun zeolit ilavesine bağlı olarak karşılaştırılması.....	159
Şekil 6.131.	1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sertlik değeri ve kırılma tokluğunun zeolit ilavesine bağlı olarak karşılaştırılması.....	160
Şekil 6.132.	1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sertlik değeri ve kırılma tokluğunun zeolit ilavesine bağlı olarak karşılaştırılması.....	160
Şekil 6.133.	Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak basma mukavemetinde meydana gelen değişim.....	162
Şekil 6.134.	Zeolit ilavesi ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak basma mukavemetinde meydana gelen değişim.....	162
Şekil 6.135.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	165

Şekil 6.136.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	165
Şekil 6.137.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	166
Şekil 6.138.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süreyle sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	166
Şekil 6.139.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	167
Şekil 6.140.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	167
Şekil 6.141.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	168
Şekil 6.142.	Z5 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	168
Şekil 6.143.	Z15 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	169

Şekil 6.144.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	169
Şekil 6.145.	1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z0 bileşimine ait dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	170
Şekil 6.146.	1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z25 bileşimine ait dağlanmamış numunelerin optik mikrografları.....	170
Şekil 6.147.	1200°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmamış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları.....	171
Şekil 6.148.	1250°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmamış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları.....	171
Şekil 6.149.	1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminde kuvars tanesinin optik mikroskop görünümü.....	172
Şekil 6.150.	1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin a) SEM mikrografı ve b) mikrografta görülen kuvars tanesinin noktasal analizi.....	173
Şekil 6.151.	1200°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin a) SEM mikrografı ve b) mikrografta görülen saf metalik tanenin noktasal analizi.....	173

Şekil 6.152.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin a) SEM mikrografi ve b) mikrografta görülen küresel yapının noktasal analizi.....	174
Şekil 6.153.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminde mikroçatlakların görüldüğü optik mikrograf.....	175
Şekil 6.154.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminde porozitenin görüldüğü SEM mikrografi.....	175
Şekil 6.155.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin SEM mikrografında görülen a) açık gri bölgenin, b) koyu gri bölgenin ve c) porozite çevresinin noktasal analizi.....	176
Şekil 6.156.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z0 bileşiminin çizgisel analizi.....	177
Şekil 6.157.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminde elementlerin dağılım haritaları.....	178
Şekil 6.158.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin çizgisel analizi.....	178
Şekil 6.159.	60 dakika süreyle sinterlenen Z0 bileşiminin SEM mikrografları: a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C ve d) 1300°C.....	179
Şekil 6.160.	60 dakika süreyle sinterlenen Z5 bileşiminin SEM mikrografları: a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C ve d) 1300°C.....	180

Şekil 6.161.	60 dakika süreyle sinterlenen Z25 bileşiminin SEM mikrografları, a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C ve d) 1300°C.....	181
Şekil 6.162.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenen tüm bileşimlerin SEM mikrografları: a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimi.....	182
Şekil 6.163.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	184
Şekil 6.164.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	184
Şekil 6.165.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	185
Şekil 6.166.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	185
Şekil 6.167.	Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	186
Şekil 6.168.	Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C’ de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	186

Şekil 6.169.	Z0 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	187
Şekil 6.170.	Z5 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunenin optik mikrografları.....	187
Şekil 6.171.	Z15 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	188
Şekil 6.172.	Z25 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	188
Şekil 6.173.	1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z0 bileşimine ait dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	189
Şekil 6.174.	1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z25 bileşimine ait dağlanmış numunelerin optik mikrografları.....	189
Şekil 6.175.	1200°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları.....	190
Şekil 6.176.	1250°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları.....	190

Şekil 6.177.	1150°C’de 90 dakika süre ile sinterlenen Z0 ve Z25 bileşimlerinin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	192
Şekil 6.178.	Z0 bileşiminin çeşitli sıcaklık ve sürelerdeki x-ışınları difraksiyon paternleri.....	193
Şekil 6.179.	Çeşitli sıcaklıklarda 60 dakika süre ile sinterlenen Z5 bileşiminin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	194
Şekil 6.180.	Çeşitli sıcaklıklarda 60 dakika süre ile sinterlenen Z15 bileşiminin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	195
Şekil 6.181.	Z25 bileşiminin çeşitli sıcaklık ve sürelerdeki x-ışınları difraksiyon paternleri.....	196
Şekil 6.182.	1250°C’de 60 dakika süre ile sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin x-ışınları difraksiyon paternleri.....	197
Şekil 6.183.	50°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği.....	198
Şekil 6.184.	200°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği.....	199
Şekil 6.185.	400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği.....	199
Şekil 6.186.	600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği.....	200
Şekil 6.187.	50°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği.....	201

Şekil 6.188.	200°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği.....	201
Şekil 6.189.	400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği.....	202
Şekil 6.190.	600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği.....	202
Şekil 6.191.	50°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği.....	203
Şekil 6.192.	200°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği.....	203
Şekil 6.193.	400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği.....	204
Şekil 6.194.	600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği.....	204
Şekil 6.195.	50°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği.....	205
Şekil 6.196.	200°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği.....	205
Şekil 6.197.	400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği.....	206
Şekil 6.198.	600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği.....	206

Şekil 6.199.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 50°C’deki I-V grafikleri.....	208
Şekil 6.200.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 200°C’deki I-V grafikleri.....	208
Şekil 6.201.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 400°C’deki I-V grafikleri.....	209
Şekil 6.202.	1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 600°C’deki I-V grafikleri.....	209
Şekil 6.203.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 50°C’deki I-V grafikleri.....	210
Şekil 6.204.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 200°C’deki I-V grafikleri.....	210
Şekil 6.205.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 400°C’deki I-V grafikleri.....	211
Şekil 6.206.	1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 600°C’deki I-V grafikleri.....	211
Şekil 6.207.	50°C’de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak öz direnç değişimi.....	212
Şekil 6.208.	200°C’de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak öz direnç değişimi.....	212
Şekil 6.209.	400°C’de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak öz direnç değişimi.....	213

Şekil 6.210.	600°C’de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak özdirenç değişimi.....	213
Şekil 7.1.	1250°C’de 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin performans grafiği.....	232

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Zeolitlerin sınıflandırılması.....	12
Tablo 2.2.	Bazı doğal zeolit türlerinin yapısal ve kimyasal özellikleri.....	13
Tablo 2.3.	Bazı doğal zeolit türlerinin fiziksel özellikleri.....	15
Tablo 2.4.	Avrupa kıtası zeolit oluşumları.....	19
Tablo 2.5.	Afrika kıtası zeolit oluşumları.....	19
Tablo 2.6.	Asya ve Avustralya kıtası zeolit oluşumları.....	20
Tablo 2.7.	Amerika ve Antarktika kıtası zeolit oluşumları.....	20
Tablo 2.8.	Dünyada zeolit üretim yapan bazı önemli şirketler.....	21
Tablo 2.9.	Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri.....	23
Tablo 2.10.	Türkiye zeolit sektöründeki önemli kuruluşlar.....	24
Tablo 2.11.	Klinoptilolit'in fiziksel karakteristikleri.....	30
Tablo 3.1.	En iyi sert porselene ait spesifikasyonlar.....	41
Tablo 3.2.	Kaleporselen Elektroteknik A.Ş.'ne ait elektroporselen ürünlerin teknik özellikleri.....	42

Tablo 5.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan porselen reçeteleri.....	57
Tablo 6.1.	Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin özgül ağırlıkları.....	69
Tablo 6.2.	XRF analiz sonuçlarına göre hammaddelerin kimyasal bileşimi	70
Tablo 6.3.	Reçeteye göre kimyasal bileşim.....	70
Tablo 6.4.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen toplu ağırlık kaybı değerleri.....	75
Tablo 6.5.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen toplu küçülme miktarı değerleri.....	83
Tablo 6.6.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen toplu hacimsel küçülme miktarı değerleri.....	92
Tablo 6.7.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen bulk yoğunluk değerleri.....	104
Tablo 6.8.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen görünür gözenek miktarı değerleri.....	115
Tablo 6.9.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen su emme miktarı değerleri.....	123
Tablo 6.10.	Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişen logaritmik hız sabitleri.....	137
Tablo 6.11.	Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin –Q/R ve aktivasyon enerjisi değerleri.....	140

Tablo 6.12.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri.....	141
Tablo 6.13.	Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen kırılma tokluğu değerleri.....	149
Tablo 6.14.	Sinterleme sıcaklığı ve zeolit ilavesine bağlı olarak elde edilen basma mukavemeti değerleri.....	161
Tablo 6.15.	Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerindeki mevcut fazlar.....	191
Tablo 6.16.	Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin değişik sıcaklıklardaki direnç ve öz direnç değerleri.....	207
Tablo 7.1.	1250°C’de 60 dakikalık sinterleme sonrası üretilen numunelerin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen fiziksel ve mekanik özellikleri.....	230
Tablo 7.2.	1250°C’de 60 dakikalık sinterleme sonrası üretilen numunelerin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen fiziksel ve mekanik özellikleri için uygulanan puanlama sistemi.....	231

ÖZET

Bu çalışmada, porselenlerin üretiminde kullanılan kaolen, feldspat ve kuvarstan oluşan reçetede, kuvarsın yerine kısmen veya tamamen doğal zeolit kullanımı denenmiş ve bunun malzemenin fiziksel ve mekaniksel özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Z0, Z5, Z15 ve Z25 olarak kodlanan dört bileşim üzerinde çalışılmıştır. Temel olarak %45 kaolen + %30 feldspat + %25 kuvarstan ibaret bir elektroporselen bileşimi seçilmiş ve Z0 olarak kodlanmıştır. Z5 bileşimi %45 kaolen + %30 feldspat + %20 kuvars + %5 zeolit, Z15 bileşimi %45 kaolen + %30 feldspat + %10 kuvars + %15 zeolit ve Z25 bileşimi ise %45 kaolen + %30 feldspat + %25 zeolit içermektedir. Kuru olarak preslenip şekillendirilen bileşimler kurutma sonrası 1150, 1200, 1250 ve 1300°C'de 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerle sinterlenmiştir.

Üretilmiş numunelerin karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde ağırlık kaybı, pişme küçülmesi, bulk yoğunluk, görünür gözenek, su emme miktarı, mikroyapı, öz direnç gibi fiziksel özellikleri, sertlik, kırılma tokluğu, basma mukavemeti gibi mekaniksel özellikleri incelenmiş ve sinterleme kinetiği çalışılarak sinterleme için gerekli aktivasyon enerjisi ve XRD analizi ile sinterlenmiş ürünlerde oluşan fazlar tespit edilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonrasında, ürünlerin sinterlenmesi için 1150°C'nin yeterli gelmediği, 1300°C'nin ise bu ürünler için aşırı bir sinterleme sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Zeolit ilavesi sinterleme sıcaklığı ve süresini düşürerek sinterleme işlemini kolaylaştırmakta, oluşan camsı faz ve müllit miktarını arttırmaktadır. En iyi sinterlemenin ise 1250°C'de 60 dakikalık sürede elde edildiği görülmüştür.

INVESTIGATION OF ZEOLITE ADDITION EFFECT INSTEAD OF QUARTZ AT PORCELAIN PRODUCTION

SUMMARY

In this study, instead of quartz partially or fully natural zeolite was used in the porcelain composition which contains kaolin, feldspar and quartz. Then the effect of natural zeolite usage on mechanical and physical properties of final products was investigated.

Four compositions marked as Z0, Z5, Z15 and Z25 were studied. Basically, an electro-porcelain composition consisting of 45 wt% kaolin, 30 wt% feldspar and 25 wt% quartz was selected and marked as Z0. Z5 composition contains 45 wt% kaolin, 30 wt% feldspar, 20 wt% quartz and 5 wt% natural zeolite. Z15 consists of 45 wt% kaolin, 30 wt% feldspar, 10 wt% quartz and 15 wt% natural zeolite. Z25 content is 45 wt% kaolin, 30 wt% feldspar and 25 wt% natural zeolite. The samples were shaped by pressing as dry. After drying in an oven, the samples were sintered at 1150, 1200, 1250 and 1300°C temperature for 30, 60, 90 minutes.

In the characterization studies of sintered samples, physical properties such as weight loss, firing shrinkage, bulk density, open porosity, water absorption, microstructure, electrical resistivity and mechanical properties such as hardness, fracture toughness, compressive strength were tested. The sintering kinetic was studied to find activation energy which is necessary for starting of sintering. The phases formed during the firing process in the sintered samples were determined by XRD analysis. Microstructure investigation was carried out by optical microscopy, SEM and EDS techniques.

The studies show that 1150°C temperature is not enough for sintering of samples and 1300°C is an extreme sintering temperature for these products. The addition of zeolite decreases sintering temperature and time leading to easy sintering process and increases the amount of glassy phase and mullite formation. The optimum sintering process was achieved at 1250°C temperature with a period of 60 minutes.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Zeolitler kimyasal olarak “sulu alumino-silikatlar” olarak bilinen, volkanik camların ve tüflerin hidrotermal dönüşümleri sonucu oluşan ve oluşumları milyonlarca yıl gerektiren minerallerdir. Yaygın kullanım alanlarının varlığı ile oldukça büyük bir pazar potansiyeline sahip olan zeolitleri işlemek oldukça kolay ve ucuzdur.

Pek çok ülke, stratejik olarak önemli gördüğü zeolitler üzerine çok çeşitli araştırmalar yaparken, ülkemiz zeolitlerle 1980’li yıllardan sonra tanışmıştır. Ülkemizde oldukça fazla rezervler bulunmasına, üstelik konsantrasyonu dünya ortalamalarının çok üstünde olmasına rağmen zeolitlere hak ettiği değer verilmemiş, teknolojik özellikleri tam olarak araştırılmamıştır. Oysa Türkiye’nin böyle büyük bir nimetten yararlanması ve değişik sektörlerde kullanımının araştırılması gerekir.

Porselen, mukavemetin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğinin de sağlandığı, sırlı veya sırsız, teknik veya sanatsal amaçlı kullanılabilen, kaolen, feldspat ve kuvars üçlü sisteminden üretilen seramik malzemelerdir. Zeolitler de kuvarsça zengin minerallerdir. Ayrıca içerisinde geleneksel porselen üretiminde kullanılan kaolen, feldspat ve kuvars bileşimine uygun olmayan herhangi bir bileşen bulunmamaktadır. Üstelik normal kuvars göre işlenmeleri gayet kolay ve daha ucuzdur. Bu çalışmada, bütün bu fikirlerden yola çıkılarak, son yılların önemli hammaddelerinden olan doğal zeolitlerin sert porselen üretiminde kuvars yerine kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır.

Çalışma çerçevesinde doğal zeolit ilavesinin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, aktivasyon enerjisi, bulk yoğunluk, görünür gözenek, pişme küçülmesi, sertliği, kırılma tokluğu, basma mukavemeti ve mikroyapıya etkisi incelenmiştir.

BÖLÜM 2. ZEOLİTLER

2.1. Giriş

Zeolitler, atomik, iyonik ve moleküler olarak birbirine bağlanmış, boşluklarla karakterize edilen, moleküler elek olarak bilinen, alumina-silikat esaslı malzemelerdir [1].

Isıtıldığında patlayarak dağılması nedeniyle, bu minerallere, Yunanca'da "kaynayan taş" anlamına gelen "zeolit" ismi verilmiştir. Zeolit mineralojisi, 1756 yılında İsveçli mineralog Frederich Cronstedt tarafından stilbit'in keşfiyle başlamıştır. İlk kez bazaltlarda gözlenen bu minerallerin 19. yüzyılda sedimanter kayalar ve deniz çökeltilerinde de var olduğu tespit edilmiştir. Fakat bazaltlarda bulunan kristallere kıyasla tüflerde ve çökeltilerde bulunan kristaller çok küçüktür [2].

Zeolit madenciliği diğer pek çok mineral ürünlere kıyasla yeni bir faaliyettir. 1900'lerde ticari zeolit madenciliği yapılmıyordu ve 1970'lerin başına kadar da doğal zeolit madenciliğine gereken önem verilmedi. Zeolit madenciliğinin başlangıcındaki erteleme, volkanik kayalardaki çatlakların dolmasından kaynaklanan ilginç bir mineralojik yapı olduğunun düşünülmesidir. 1950-1980 yılları arasında ise pek çok madencilik ve petrol şirketleri, araştırma programlarına, zeolitleri dahil etmişlerdir. Sonuç olarak, 2000'li yıllarda, hayvan yemi, atık su işlemleri, suyun saflaştırılması ve gaz absorpsiyonu gibi pek çok sektörde kullanılmaya başlayan zeolitler dünyada hak ettiği değeri bulmuştur ve hala üzerinde pek çok araştırmalar yapılmaktadır.

Son 200 yıl boyunca yaklaşık 50 tür doğal zeolit saptanmıştır. Bunların en yaygın olanları analim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierit, hōlandit, stilbit, lamontit, mordenit ve filipsit'dir. Bugüne kadar 200'den fazla da sentetik zeolit üretilmiştir. En yaygın sentetik zeolitler ise A, X, Y ve ZMS-5'dir. Gerek doğal gerekse sentetik zeolitler eşsiz adsorpsiyon, iyon değiştirme, moleküler elek ve katalitik özelliklerinden dolayı ticari olarak kullanılmaktadır [3].

2.2. Doğal Zeolitlerin Oluşumu

Zeolitler içerisinde Si ile değişebilen Al kadar eşdeğer katyon bulunur. İskelet yapıda genellikle Al' un 2-5 katı değişebilen Si vardır. Si ve Al' un toplamının iki katı kadar da oksijen atomu yer alır. Dolayısıyla Si/Al oranı farklı olan ve değişik katyonlar içeren birçok doğal zeolit türü mevcuttur. Bu farklı oluşumların nedenleri yüzeysel ayrışma, diyajenez, düşük derece metamorfizması, hidrotermal ve magnetik (analsim için) koşullardır.

Zeolitleşmeyi denetleyen faktörler; temel yapı birimini oluşturan kimyasal bileşikler ve düzenlenişi, yapının mineralojik bileşimi, porozitesi, geçirgenliği, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, temas halinde bulunduğu sıvıların özellikleri (pH, tuzluluk, v.b.) olarak sıralanabilir. Volkanik camların çözünmesi ile oluşan çözümlerden, çeşitli faz dönüşümleri ile zeolitler meydana gelmektedir. Örneğin, killerin ve küllerin zeolite dönüşmesi ile çeşitli türler oluşabilmektedir. Özellikle volkanik küllerin zeolit içerikleri gelişen analiz teknikleri ile 1950'den sonra anlaşılmıştır. Alkali göllerde ve sıcak yeraltı sularında da çökelti şeklinde zeolit oluşumlarına rastlanmaktadır [4].

Zeolitler, genellikle yüksek pH altında aşınmayla, sedimanter diyajenezle, yeraltı sularının hareketiyle ilişkili değişimle, volkanik hidrotermal değişimle, metamorfizm temas ve düşük derecede metamorfizm ile oluşurlar. Bu prosesler, sıkılaştırma, birleşme, yeniden yerleşme, kristalleşme, liç, hidrasyon, dehidrasyon, bakteri faaliyetleri ve betonlaşmanın oluşumu kademelerinden meydana gelir. Büyük zeolit yatakları, volkanik kül ve volkanik kayalarla birlikte görünür [5, 6].

Zeolit yataklarının oluşumları, ortamlarına göre şu gruplarda toplanabilir:

- Göl diplerinde oluşan tuz alkali bileşimli zeolitler,
- Yüzeyler ve topraklarda oluşan zeolitler,

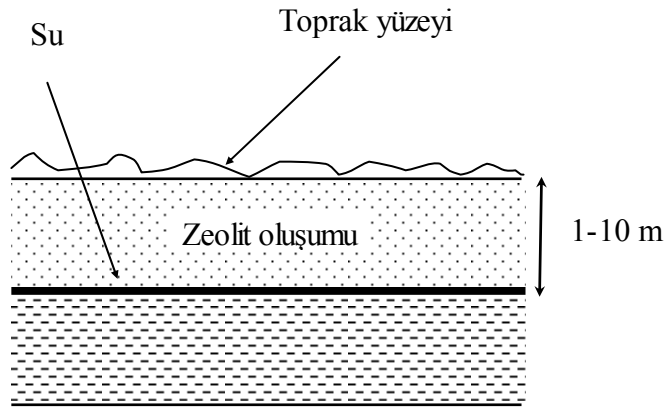
- Denizlerde oluşan zeolitler,
- Açık akıcı sistemlerde oluşan zeolitler ve
- Hidrotermal değişim ile oluşan zeolitler.

2.2.1. Göl diplerinde oluşan tuz alkali bileşimli zeolitler

Göl içerisindeki zeolitler ya tuzlu göllerde, volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu yada tatlı veya tuzlu göllerde volkanik malzemenin birikip, göl içindeki kimyasallarla reaksiyona girmesi sonucu meydana gelirler. Gölsel çevredeki tuz alkali bileşimli zeolitlerin oluşumuna yüksek pH (9.5) ve yüksek sodyum karbonat içerikli göl suyunun kurak veya yarı kurak bölgelerdeki kapalı havzalarında rastlanmaktadır. Bu tip çökelti filipsit, klinoptilolit ve eriyonit içerir. Genellikle analsim içeren genç kayalar ise eski kayaların içindeki zeolitlerin bir dizi başkalaşımından meydana gelir.

2.2.2. Yüzeyler ve topraklarda oluşan zeolitler

Kuru ve kapalı havzalarda, tabakalar halinde veya diğer bir mineralle karışık ve lokal olarak toprakta bulunurlar. Bol miktarda bulunan bu genç jeolojik yataklar kırmızı-kahverengi renklidir. Şekil 2.1’de yüzeyler ve topraklarda oluşan zeolit yataklarının şematik gösterimi yer almaktadır [7].



Şekil 2.1. Yüzeyde ve topraklarda oluşan zeolitler [7]

2.2.3. Denizlerde oluşan zeolitler

Bu tür zeolitler kıyıda veya deniz derinliklerinde volkanik malzemenin reaksiyonu ile oluşurlar. Sığ su ve düşük sıcaklıklarda oluşan zeolit formları, derin ve yüksek sıcaklıklarda oluşan zeolit formları kadar iyidir. Bu tür zeolit yataklarının oluşumu zaman ve mekan ile ilişkilidir. Sediman tipini belirleyen mekan faktörü, kıyıya olan uzaklık, deniz tabanı morfolojisi ve jeokimyasal bariyerler gibi etkenleri kapsamaktadır. Zaman ise değişen çevresel koşullar altında diyajenezin olduğu yerlerdeki en önemli faktördür. Diyajenez, gevşek sedimanların sert bir kaya oluşturmak üzere sıkışıp-pekişmesi şeklinde ifade edilebilir ve sedimantasyon ile metamorfizma arasındaki bütün süreçleri kapsar. Diğer bir deyişle, diyajenez, sedimanların pH, basınç, sıcaklık, anyon ve katyonların konsantrasyonları gibi ortama ait fizikokimyasal koşulları ile reaksiyona girmelerinin sonucudur. Deniz ortamlarında diyajenez, volkan külünden itibaren hidratlaşma veya dehidratlaşma ve sideritleşme süreçlerini kapsamaktadır [8].

Pasifik okyanusunda 400 ile 700 m arasındaki derinliklerde yapılan çalışmalarda, zeolitlerin yapısının genellikle su altı volkanik kaynaklı camlar üzerinde, tuz eriyiklerine engel olan gözeneklere sahipmiş gibi şekillendikleri görülmüştür.

2.2.4. Açık akıcı sistemlerdeki zeolitler

Açık akıcı sistemlerde zeolitler, yüksek pH ve tuz içeren akıcı suların volkanik külleri etkileyerek hızla kristallenmesine neden olmasıyla oluşurlar. Bu sistemlerde zeolitlerin oluşumu için jeolojik standartlarda yaklaşık 4000 yıl kadar bir zamana ihtiyaç vardır [7].

2.2.5. Hidrotermal değişim ile oluşan zeolitler

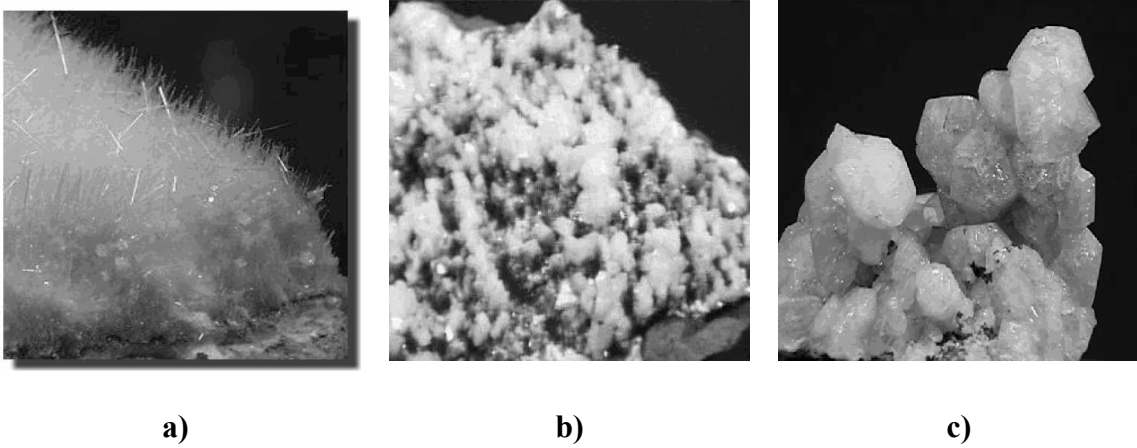
Volkanik kayalar hem lav akıntılarını hem de piroklastik materyalleri kapsar. Hızlı soğuma, cam içeriğinin daha fazla veya daha az oluşuna bağlı olarak afanitik dokunun gelişimine sebep olur. Uçucuların kaçıışı ile büyüyen genleşen gaz baloncukları, çoğunlukla gözenekliliği yüksek kayaları meydana getirir. Tüf, büyük ölçüde kristal ve volkanik cam parçacıklarından

oluşan pekişmiş volkan külüdür ve zeolitler için bir kaynak kaya oluşturur ve ticari anlamda hafif ağırlıklı agrega olarak kullanılır [8].

Bu tip zeolitler volkanik küllerin jeotermal hareketleriyle oluşurlar. En sıg ve en soğuk bölgelerde şekillenen zeolitler klinoptilolit ve mordenit, en derin ve en sıcak yerlerde şekillenen zeolitler ise analsim ve lamontit'dir.

2.3. Doğal Zeolitlerin Yapısı

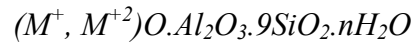
Doğal zeolitler tabiatta tuzlu su ve volkanik cam arasındaki kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşurlar. Zeolitlerin oluşumu için gerekli reaksiyon sıcaklığı 27-55° C, ortam pH'ı ise 9-10 arasındadır. Reaksiyonun tamamlanması için 50-50.000 yıl gereklidir. Doğal zeolitler nadiren saf faz içerir ve genellikle çeşitli miktarlarda diğ er minerallerle birlikte bulunurlar. Bu nedenle, özellikle saflık ve homojenliğin önemli olduğu ticari uygulamalarda kullanılmazlar. Zeolitler temelde üç farklı yapısal çeşitliliğe sahiptir. Bunlar; natrolitte olduğu gibi iğnems i görüntü sergileyen zincir benzeri yapılar, hōlanditte olduğu gibi düz kristallerden oluşan levha benzeri yapılar ve şabazitte olduğu gibi eşit boyutlu çatılı yapılardır (Şekil 2.2) [9-11].



Şekil 2.2. Çeşitli zeolit minerallerinin görüntüleri, a) natrolit, b) hōlandit ve c) şabazit minerali [11]

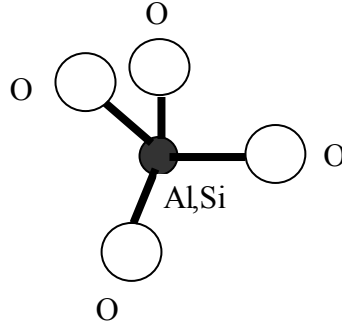
Zeolitlerin özellikleri çatı topolojisine, boyutuna, şekline, serbest kanallara erişilebilmesine, yerleştirme yüküne, çatı içerisindeki katyonların boyutuna, kusur mevcudiyetine, emilmiş malzemelere, T-atomlarının düzenlenmesine (4 tane O ile bağlantılı Si veya Al atomlarının tetrahedrali) ve T-atomlarının yerel çevresine bağlıdır. Bu yüzden zeolit katalistlerin katalitik ve adsorbsiyon özelliklerinin anlaşılabilmesi için yapısal bilgi son derece önemlidir [12].

Çerçeve yapılı, (Al-O-Si) kristal silikat grubundan olan kafes ve boşluklar içeren zeolitler bal peteği görünümündedirler. Bu boşluklarda, alkali ve toprak alkali metaller gibi çeşitli katyonlar ve su bulunmaktadır. Zeolitler iskelet yapılarındaki Si/Al oranı, içerdikleri katyon cinsi ve katyon miktarındaki bazı farklılıklara rağmen;



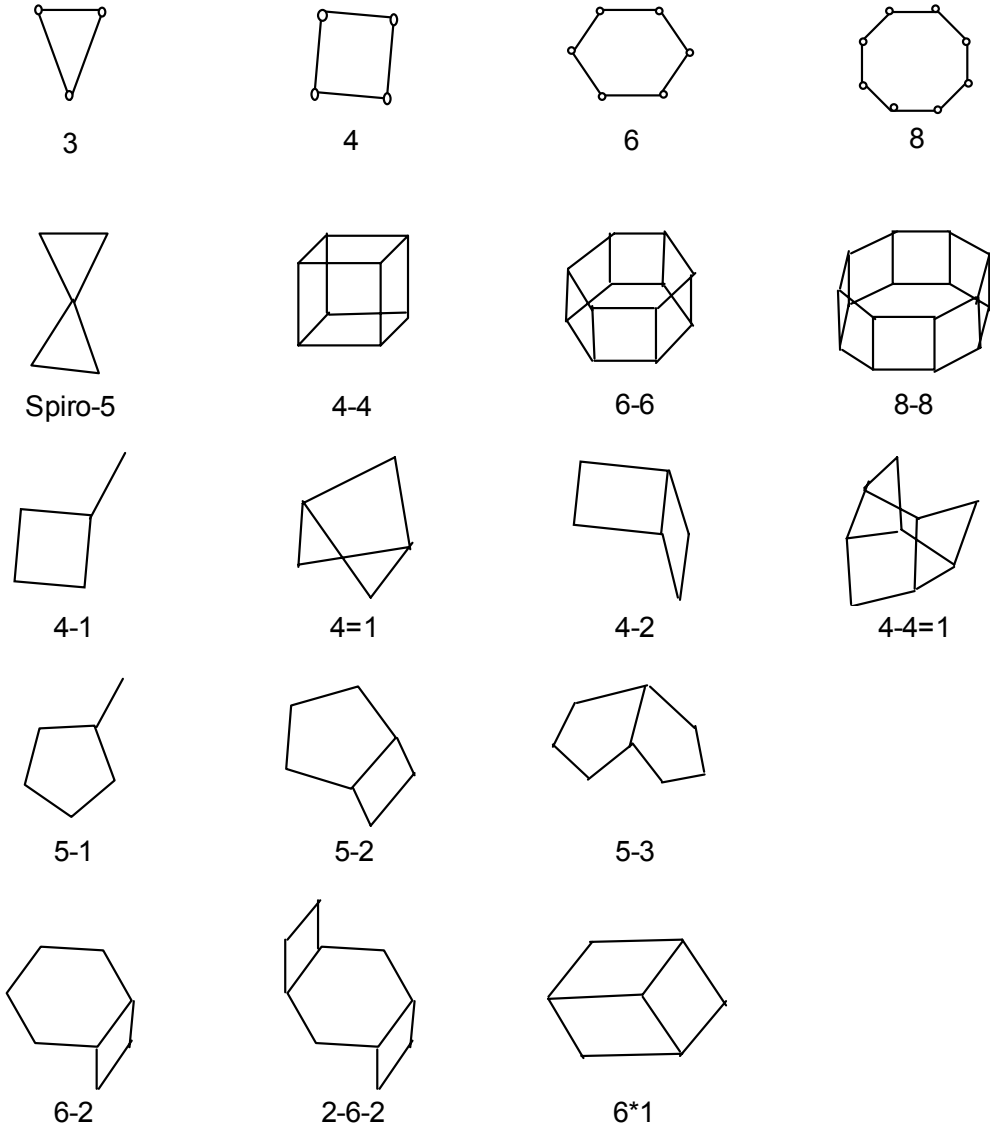
genel formülü ile ifade edilmektedir. Burada M^+ bir alkali katyon olup, genellikle Na^+ veya K^+ nadiren de Li^+ 'dur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyon olup, genellikle Mg, Ca, Fe ve nadiren de Ba veya Sr'dan ibarettir.

Herhangi bir zeolitin en küçük yapı birimi $[SiO_4]^{4-}$ veya $[AlO_4]^{4-}$ dörtyüzlüsüdür. Bu birimde merkezde Si^{+4} veya onunla yer değiştirebilen Al^{+3} , köşelerde ise oksijen atomları vardır (Şekil 2.3). Oksijenle dört bağ yapabilen Si iyonunun yerini üç bağ yapabilen Al iyonunun almasıyla kristal yapıda bir (-) yük fazlası meydana gelmektedir. Bu (-) yük fazlası kanal ve/veya kafeslerde oluşan boşluklarda, su molekülleri yanında yer alan alkali ve toprak alkali metal katyonları tarafından dengelenmektedir [13-17].



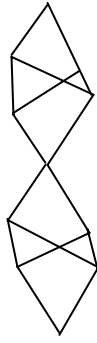
Şekil 2.3. Zeolit yapısında temel yapı birimi [18]

Si ve Al tetrahedralarının oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri oluşur. Zeolitlerin yapısında bulunması olası 19 ikincil yapı birimi belirlenmiştir. Bu ikincil yapı birimleri Şekil 2.4’de görülmektedir. Bu dörtyüzlüler ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Mikro gözenekler birbiriyle birleşip, 2 veya 3 boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluştururlar. Boşluk miktarı toplam hacmin %20’si ile %50’si arasındadır. Dörtyüzlülerin ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutta farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına neden olur. Böylece aynı kimyasal bileşime sahip fakat farklı fizikokimyasal özellikler gösteren çeşitli zeolit mineralleri meydana gelir.



Şekil 2.4. Zeolit yapılarındaki ikincil yapı birimleri [19]

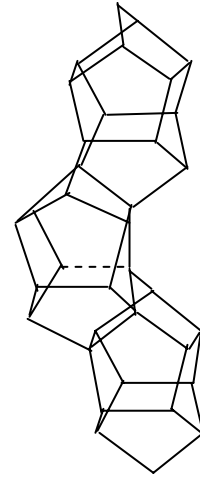
İkincil yapı birimleri uzayda farklı zincir yapıları oluşturdukları gibi farklı kafes yapıları da oluşturmaktadır [20]. Zeolit çatılarında gözlenen en yaygın zincir tipleri Şekil 2.5’de, en çok karşılaşılan kafes şekilleri ise Şekil 2.6’da görülmektedir. Bu kafes şekilleri sodalıt, gimelinit, kanstrinit’ dir [12].



a)



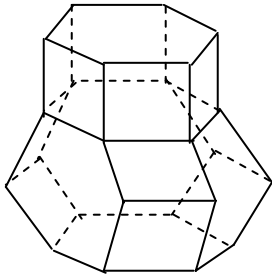
b)



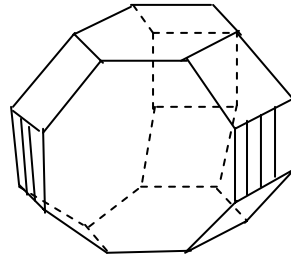
c)

Şekil 2.5. Zeolit çatılarında karşılaşılan tipik zincir türleri, **a)** natrolit, **b)** brevsterit ve **c)** ZMS-5 [12]

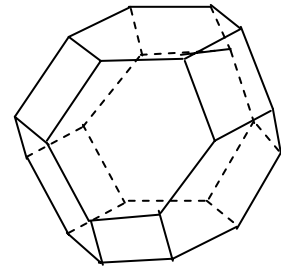
Şekil 2.5 a)'da görüldüğü gibi, natrolit zincir tipi sadece 4'lü halkalar içerir. Bu zincirlerin doğrudan bağlanabilmesi için sadece üç yol vardır ve bu üç yapıda doğada mevcuttur. Bunlar natrolit, edingtonit ve tomsonittir. Şekil 2.5 b)'deki zincir 4 ve 5'li halkalardan meydana gelir ve bağlandığı zaman brevsterit çatısını oluşturur.



a)



b)



c)

Şekil 2.6. Zeolit çatılarında karşılaşılan kafes yapıları, **a)** kansrinit, **b)** gimelinit ve **c)** sodalit kafes[12]

6 çift üyeli kansrinit kafes ite 6 halkalı tetrahedral ürün verecek Şekilde gimelinit kafese, gimelinit kafes de üstteki yarısının alttaki yarıya göre 60° dönmesiyle sodalit kafese dnstrlebilir. Kansrinit kafes yapısına, ofretit, eriyonit ve Linde L, gimelinit kafes yapısına ise gimelinit, Şabazit ve mazzit örnek olarak verilebilir.

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzlülerin arasındaki boŐluklardır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu birkaç tip kanal da bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda katyonlar ve su molekülleri vardır. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterir. Bazı katyonlar ise kolay deđiŐtirilemeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapı içindedir ve bunlar iyon deđiŐiminde rol almazlar. Yapıdaki su molekülleri ise genellikle 100-400°C arasındaki dehidrasyon sonucunda yapıyı terk ederler. Ancak, bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolitik yapı iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilebilmesi mümkündür [12].

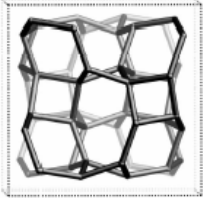
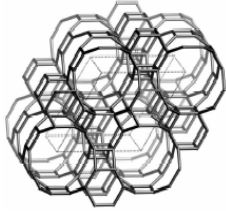

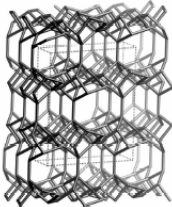
2.4. Doğal Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikir birliği olmamakla beraber en yaygın sınıflandırma yapısal özelliklerine göre yapılmaktadır. Doğal zeolitlerin yapılarına göre sınıflandırılması Tablo 2.1, bazı yapısal ve kimyasal özellikleri Tablo 2.2 ve bazı fiziksel özellikleri de Tablo 2.3’de verilmiştir.

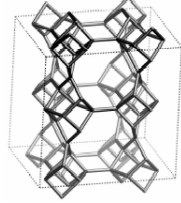
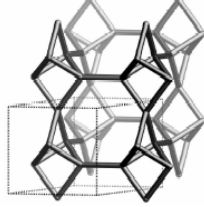
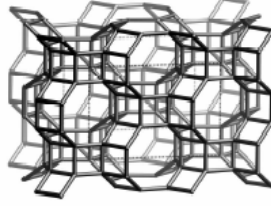
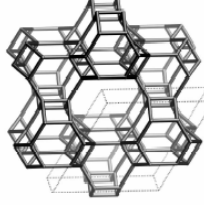
Tablo 2.1. Zeolitlerin sınıflandırılması [9]

İSİMLERİ		
<u>ANALSİM GRUBU</u>	<u>GİSMONDİN GRUBU</u>	<u>NATROLİT GRUBU</u>
Analsim	Amisit	Mesolit
Polusit	Garonit	Natrolit
Warakit	Gismondin	Skolesit
Belbergit	Gobinsit	Ofretit
Bikitait	Gimelinit	Paranatroilit
Bogsit	Gonardit	Palingit
Brevsterit	Gosekrekrit	Perlialit
<u>ŞABAZİT GRUBU</u>	<u>HÖLANDİT GRUBU</u>	<u>STİLBİT GRUBU</u>
Şabazit	Klinoptilolit	Barrerit
Wilhendersonit	Hölandit	Stilbit
Kowlesit	Lamontit	Stelerit
Dakardit	Levin	Tomsonit
Edingtonit	Mazzit	Tişhernikit
Epistilbit	Merlinoit	Yugavaralit
Eriyonit	Montesomait	
Fajasit	Mordenit	
Ferrierit		
<u>HARMOTOM GRUBU</u>		
Harmotom		
Filipsit		
Velsit		

Tablo 2.2. Bazı doğal zeolit türlerinin yapısal ve kimyasal özellikleri [19, 21-23]

Mineral İsmi	En Çok Rastlanan Kimyasal Formülü	Çatısı	En Çok Rastlanan Hücre Sabitleri	İkincil Yapı Üniteleri	Al:Si Oranı
Analsim	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}].16\text{H}_2\text{O}$		kübik, $a = 13.6 \text{ \AA}$	6-2, 6, 4	0.5
Gimelinit	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}].24\text{H}_2\text{O}$		hegzagonal, $a = 13.7 \text{ \AA}$, $c = 9.9 \text{ \AA}$	6-6, 8, 4-2, 6, 4	0.5
Şabazit	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}].13\text{H}_2\text{O}$		trigonal, $a = 13.7 \text{ \AA}$, $c = 14.8 \text{ \AA}$	6-6, 6, 4	0.5
Hölandit	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}].24\text{H}_2\text{O}$		monoklinik, $a = 17.5 \text{ \AA}$, $b = 17.6 \text{ \AA}$, $c = 7.4 \text{ \AA}$, $\alpha = 116.1^\circ$	4-4=1	0.28

Tablo 2.2. (Devam)

Mineral İsmi	En Çok Rastlanan Kimyasal Formülü	Çatısı	En Çok Rastlanan Hücre Sabitleri	İkincil Yapı Üniteleri	Al:Si Oranı
Stilbit	$\text{Ca}_{16}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}].28\text{H}_2\text{O}$		ortorombik, a = 13.5 Å, b = 17.8 Å, c = 17.9 Å	4-4=1	0.28
Tomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}].24\text{H}_2\text{O}$		ortorombik, a = 14.0 Å, b = 7.0 Å, c = 6.5 Å	4=1	1
Filipsit	$(\text{K},\text{Na})_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}].20\text{H}_2\text{O}$		ortorombik, a = 9.9 Å, b = 14.1 Å, c = 14.0 Å	8, 4	0.45
Kansrinit	$\text{Na}_6\text{Ca}[\text{CO}_3(\text{AlSiO}_4)_6].2\text{H}_2\text{O}$		hegzagonal, a = 12.5 Å, c = 5.3 Å	4-2, 6, 4	1

Tablo 2.3. Bazı doğal zeolit türlerinin fiziksel özellikleri [11]

Zeolit Türü	Renk	Parlaklık	Saydamlık	Klivaj	Kırılma	Sertlik (Mohs)	Çizgi	Spesifik Ağırlık (gr/cm ³)
Analsim	Beyaz veya hafif yeşilimsi, sarımsı, kırmızımsı gri	Camsı	Yarı saydam	Yok	Pürüzlü	5-5.5	Beyaz	3.2
Gimelinit	Beyaz, pembe, sarımsı, kırmızımsı	Camsı	Yarı saydam	Yok	Pürüzlü	4.5	Beyaz	2.0-2.1
Natrolit	Beyaz, hafif sarımsı veya kahverengimsi	Bazı kompakt kütleler üzerinde donuk camsı	Yarı saydam	Prizmatik iki boyutta mükemmel. Küçük kristal boyutundan dolayı nadiren görünür.	Konkoidal	5-5.5	Beyaz	2.2
Skolesit	Berrak veya beyaz	İpeksi camsı	Yarı saydam	Prizmatik iki boyutta mükemmel. Küçük kristal boyutundan dolayı görmek zor.	Konkoidal	5	Beyaz	2.2
Şabazit	Beyaz, pembe, sarımsı, kırmızımsı ve kahverengi	Camsı	Yarı saydam	Rombohedronun yüzeylerine paralel üç doğrultuda zayıfça	Pürüzlü	4-5	Beyaz	2-2.2
Eriyonit	Renksiz veya beyaz	Camsı	Yarı saydam			Sertliği bilinmiyor	Beyaz	2 (çok hafif)

Tablo 2.3. (Devam)

Zeolit Türü	Renk	Parlaklık	Saydımlık	Klivaj	Kırılma	Sertlik (Mohs)	Çizgi	Spesifik Ağırlık (gr/cm³)
Hölandit	Renksiz, beyaz, gri, pembe, sarı, yeşil, kırmızı, kahverengi, siyah	Saydam yüzeyler ve en çıkıntılı iğnemsli yüzeyler üzerinde inci gibi camısı	Saydam fakat en yaygın olanı yarı saydam	Çıkıntılı iğnemsli yüzeylere paralel doğrultuda mükemmel	Pürüzlü	3.5-4 fakat klivaj yüzeyler üzerinde daha yumuşak	Beyaz	2.1-2.3
Lamontit	Renksiz, beyaz, hafif pembe, gri, sarı veya kahverengi	Donuk camısı	Donuk saydam	Kıymık oluşumlarda iki yönde mükemmel	Pürüzlü	4'den az	Beyaz	2.2
Stilbit	Pembe, beyaz, hafif sarı veya kırmızı	Klivaj yüzeyler veya iğnemsli çıkıntı yüzeylerinde incimsi camısı	Saydam, çoğunlukla yarı saydam	Çıkıntılı iğnemsli yüzeylere paralel doğrultuda mükemmel	Pürüzlü	3.5-4	Beyaz	2.2
Tomsonit	Berrak, beyaz ve sarı	Camsı	Yarı saydam	Mükemmel	Pürüzlü	5-5.5	Beyaz	2.2-2.4
Harmotom	Renksiz, beyaz, sarımsı	Camsı	Yarı saydam	Bir yönde zayıfça	Kondoidal pürüzlü	4.5	Beyaz	2.4-2.5
Filipsit	Beyaz, sarımsı	Camsı	Yarı saydam	Bir yönde kusurlu	Pürüzlü	4-4.5	Beyaz	2.2

2.5. Doğal Zeolitlerin Özellikleri

Zeolitler, adsorpsiyon kapasiteleri, katalitik özellikleri, iyon değiştirme kabiliyetleri ve moleküler tutma yetenekleri gibi değerli özelliklerinden dolayı yıllardır mühendislik alanında büyük ilgi odağı olmuş ve çeşitli alanlarda kullanılmışlardır [21, 24-26].

2.5.1. Adsorpsiyon özelliği

Doğal zeolitlerin çeşitli gazları ve nemi adsorplayabilme özelliği, yapısında bulunan, büyüklüğü ve şekli zeolit türüne göre değişen kanallardan kaynaklanmaktadır. Düşük kısmi basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitesine sahip olan zeolitlerin, diğer adsorplayıcılara oranla daha avantajlı olmalarının nedeni, kristal yapılarında bulunan gözenek ve kanallardaki belirlilik ve düzenliliğidir. Üniform bir gözenek boyut ve şekline sahip oldukları için sadece bu gözeneklerden geçebilecek büyüklük ve şekildeki moleküller adsorplanır. Dolayısıyla zeolitler, molekülleri boyut ve şekillerine göre ayırma özelliklerinden dolayı “moleküler elek” olarak ifade edilirler.

Boşluk ve kanallarındaki güçlü elektrostatik alandan dolayı su gibi polar molekülleri önemli ölçüde çekme eğilimi gösteren doğal zeolitler, kristal yapıları ve nem çekme özellikleri bozulmadan adsorpladıkları suyu geri verebilmektedir (desorpsiyon). Bu özellikleri nedeni ile, özellikle aktive edilmiş doğal zeolitler nem çekici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [25, 27-29].

2.5.2. İyon değiştirme özelliği

Bölüm 2.3’de açıklandığı gibi, zeolit yapısında yer değiştirilebilir atomlar bulunmaktadır. Bu yer değiştirilebilir atomlar zeolit yapısı bozulmadan sıvı ortamlar içerisindeki başka iyonlarla kolaylıkla yer değiştirebilmektedir. Bu atomların yer değiştirmesine “iyon değiştirme” veya “katyon değiştirme” denir. İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom, sıvı ortam içerisindeki bir tek değerlikli atomla yer değiştirebilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom sıvı içerisindeki iki tane tek

değerlikteki atomla yer değiştirebilir. İyon değiştiriminin miktarı “iyon değiştirme kapasitesi” ile ifade edilir.

İyon değiştirme özelliği:

- Katyon boyutu ve cinsine,
- Sıcaklığa,
- Katyonların konsantrasyonuna,
- Sıvı ortamın özelliğine,
- Zeolitin yapısal özelliklerine ve saflığına bağlıdır [30-33].

2.5.3. Katalist özelliği

Zeolitler son derece aktif katalistlerdir. Gözenek yapılarındaki belirlilik, düzenlilik, geniş yüzey alanları ve düşük akış direncinden dolayı katalitik uygulamalarda yaygın olarak tercih edilirler. Bu uygulamalarda daha ziyade sentetik zeolitler veya modifiye edilmiş zeolitler kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanılmasını kısıtlayan en büyük neden ise diğer minerallerle birlikte bulunmasıdır.

Son yıllarda özellikle egzost gazlarının zararlı emisyonlarının azaltılması ve çevre kirliliğinin önlenmesi hususunda zeolitlerin katalistik özelliklerinden geniş ölçüde yararlanılmaktadır [34-37].

2.6. Dünyada Mevcut Zeolit Rezervleri

Dünyada zeolit oluşumları 1950’lerden sonra saptanmaya başlanmış ve hemen hemen tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır. Dünya zeolit oluşumları kıtalara göre Tablo 2.4–7’de verilmiştir.

Tablo 2.4. Avrupa kıtası zeolit oluşumları [28]

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN YATAĞI *
Belçika	Lamontit	
Bulgaristan	Klinoptilolit, mordenit, analsim, natrolit	2
Çekoslovakya	Klinoptilolit	1
Danimarka	Klinoptilolit	
Finlandiya	Lamontit	
Fransa	Klinoptilolit	
Almanya	Şabazit	2
İngiltere	Analsim, klinoptilolit	
Macaristan	Lamontit, klinoptilolit, mordenit	3
İtalya	Şabazit, filipsit, analsim	6
Polonya	Klinoptilolit	2
Romanya	Klinoptilolit	2
Eski Rusya	Klinoptilolit, mordenit, şabazit, analsim, lamontit	5
İspanya	Klinoptilolit, mordenit	
İsviçre	Klinoptilolit, lamontit	
Yugoslavya	Klinoptilolit, analsim, mordenit, eriyonit	7

* İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden yatağı sayısı

Tablo 2.5. Afrika kıtası zeolit oluşumları [28]

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN YATAĞI *
Angola	Klinoptilolit	
Botswana	Klinoptilolit	
Kongo	Analsim	1
Mısır	Hölandit	
Kenya	Filipsit, eriyonit	2
Kuzey Afrika	Analsim, mordenit, klinoptilolit	2
Güney Afrika	Klinoptilolit, analsim	2
Tanzanya	Eriyonit, şabazit, filipsit, analsim, klinoptilolit	3

* İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden yatağı sayısı

Tablo 2.6. Asya ve Avustralya kıtası zeolit oluşumları [28]

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN YATAĞI *
İran	Klinoptilolit	1
İsrail	Klinoptilolit	
Pakistan	Analsim	
Avustralya	Klinoptilolit, analsim	
Çin	Klinoptilolit	2
Formoza	Klinoptilolit, lamontit, analsim	1
Japonya	Klinoptilolit, mordenit, analsim, lamontit	6
Kore	Klinoptilolit	2
Yeni Zelanda	Analsim, klinoptilolit, mordenit, lamontit, eriyonit	5
Okyanusya	Lamontit, klinoptilolit	

* İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden yatağı sayısı

Tablo 2.7. Amerika ve Antarktika kıtası zeolit oluşumları [28]

ÜLKE	TÜRÜ	MADEN YATAĞI *
Arjantin	Klinoptilolit, analsim, lamontit	2
Şili	Klinoptilolit	
ABD	Klinoptilolit, şabazit, eriyonit, mordenit	19
Kanada	Lamontit, klinoptilolit	
Küba	Klinoptilolit, mordenit	3
Guatemala	Klinoptilolit	1
Meksika	Klinoptilolit, mordenit, analsim, eriyonit, filipsit	3
Panama	Klinoptilolit	
Batı Hint Adaları	Warakit, klinoptilolit	
Antarktika	Lamontit, filipsit	

* İşletilen veya büyüklük ve kalite açısından işletilebilir nitelikte olan maden yatağı sayısı

Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumların mineralojik-kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkanosedimanter bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar ton'lar ile ifade edilebilen yayımlara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir. Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler sanki dünya ülkeleri arasında en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedir. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski SSCB, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın önemli rezervlere de sahip olduğu söylenebilir [28, 38]. Doğal zeolit üretiminde faaliyet gösterdikleri belirlenebilen şirketler Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8. Dünyada zeolit üretimi yapan bazı önemli şirketler [28, 39]

ŞİRKETLER

Double Eagle Petroleum and Mining,
 GSA Resources (Tucson, Arizona),
 UOP (Mobile, Alabama),
 American Resource (Ash Meadows, Nevada),
 Non-Scents (Houston, Texas),
 Steelhead Speciality Minerals (Dunn Siding-Kaliforniya),
 Teaque Mineral Products (Adrian, Oregon),
 US Zeolites (Fort Collins, Kolorado),
 Zeotech (Tilden, Texas)
 Portley Perlite Mining Co. Ltd.
 Akzo Nobel Catalysts
 Alsi-Penta Zeolithe GmbH
 Zeiklite Chemical Mining Co. Ltd.,
 Sun Zeolite Inc. Co. Ltd.,
 Hamamichi Kohsan Co. Ltd.,
 Asahi Kasei Kogyo Co. Ltd.,
 Euro-Zeolit
 Cycletrol Industries
 İncal Mineral
 İranzeolite
 St. Cloud Mining Company
 Tricat Zeolite GmbH
 Zeolyst International
 Zeo. Inc.
 Zeodet

2.7. Türkiye’de Mevcut Zeolit Rezervleri

Ülkemiz, doğal zeolitler açısından oldukça ideal jeolojik ortamlara sahiptir. Ancak zeolitle ilk kez 1971 yılında tanışmış (Gölpazarı-Göynük civarındaki analsim oluşumları), 1980’li yıllardan itibaren artan ilgi ile değişik sektörler zeoliti kullanmaya başlamıştır. Ancak zeolitler yanlış anlamaya maruz kalmış ünü nedeniyle ülkemizde hak ettiği değeri bulamamıştır.

Volkano tortul oluşumların gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup, diğer türlere çok az rastlanmıştır. Türkiye’de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Bu sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir. Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye’nin en önemli zeolit yatakları yer almaktadır. Bu yatakların kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerve sahip olduğu (1995 yılında) düşünülmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup, ülkemiz genelinde toplam rezervin 50 milyar ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda, volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır. Ancak, Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tüf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç’de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama % 80 civarındadır [28].

Gördes-Dedetepe klinoptilolitli tüfleri, Enli Madencilik Şirketi tarafından 25 kg’lık paketlerde ve çeşitli boyutlarda, 2.000 ton/ay mertebesinde ihraç edilmektedir. Türkiye’deki doğal zeolit yatakları, mineral türleri ile birlikte Tablo 2.9’da verilmiştir [28, 40].

Zeolit madeni genel olarak yatay bir şekilde yataklanmıştır. Şu an bilinen yatakların hemen hepsinde çok az bir örtü vardır veya hiç yoktur. Bu nedenle tamamı açık ocak işletme yöntemiyle çıkarılmaktadır. Uygun alanlarda patlatma yapılması üretim

maliyetini çok aşağılara çekmektedir. Ocakta üretilen zeolit kayaları kaba bir triyaj ile kalite açısından ayrıldıktan sonra kırma-eleme tesisinden geçirilerek kullanım alanlarına göre boyutlandırılıp, paketlenmektedir. Üretim yöntemleri tüm dünyada hemen hemen aynıdır. Ülkemizdeki ve dünyadaki üretim yöntemleri arasındaki tek fark tesis büyüklükleri ve ülkemizdeki tesislerde halen kurutma ünitelerinin olmamasıdır [41].

Tablo 2.9. Yörelere göre Türkiye'deki zeolit minerali bileşimleri [42-47]

YÖRELER	MİNERAL BİLEŞİMLERİ
Manisa, Gördes	Hölandit, kuvars, muskovit, eriyonit, mordenit, klinoptilolit, analsim
Manisa, Yağmurlu	Klinoptilolit, hölandit, mikroklin, kalsit, kuvars
Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit, analsim, hölandit, kuvars, muskovit, şabazit, dakiardit, eriyonit, mordenit
Kütahya, Emet	Klinoptilolit, analsim
Kütahya, Gediz	Analsim, klinoptilolit
Kütahya, Şaphane	Klinoptilolit
Kütahya, Demirci	Klinoptilolit, kuvars, feldispat, biyotit
Eskişehir, Kırka	Hölandit, klinoptilolit, filipsit
Bursa, Mustafa Kemal Paşa	Hölandit, klinoptilolit
Edirne, Keşan-Enez	Mordenit, klinoptilolit
Edirne, Keşan-Uzunköprü	Klinoptilolit
Çanakkale, Gelibolu	Klinoptilolit
İstanbul, Şile	Mordenit
Yalova, Karamürsel	Klinoptilolit
Ankara, Beypazarı	Analsim, klinoptilolit, şabazit, wairakit
Ankara, Polatlı-Ayaş	Analsim
Ankara, Nallıhan- Çayırhan	Analsim, klinoptilolit, hölandit
Ankara-Kalecik	Analsim
Ankara-Elmadağ-Bağlum	Eriyonit
Çankırı-Çorum-Şabanözü	Analsim
İzmir, Urla	Analsim
İzmir, Foça	Klinoptilolit, hölandit, mikroklin, şabazit, eriyonit, mordenit
İzmir, Çeşme	Klinoptilolit, hölandit, şabazit, eriyonit, mordenit
Nevşehir, Ürgüp	Analsim, klinoptilolit, şabazit, eriyonit, mordenit
Kayseri, Tuzköy	Klinoptilolit, şabazit, eriyonit
Afyon, Sandıklı	Analsim, klinoptilolit, şabazit
Isparta, Gölcük	Eriyonit, mordenit, klinoptilolit, hölandit

Türkiye'deki yatakların büyüklüğü, kalitesi, işletilebilirliği ve kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır. Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmekte ise de ülkemizde henüz çok yavaştır.

Türkiye'de zeolit sektöründe bir kamu ve 4 özel şirket zeolit üretimi ile uğraşmaktadır. Bu şirketlerden kamu sektör temsilcisi ETİ Holding, zeoliti bor üretimi sırasında örtü olarak kaldırdığı malzeme içinden üretmektedir. Özel sektör temsilcilerinden ikisi doğrudan zeolit üretimi ve pazarlaması ile uğraşmakta diğer iki şirket ise üretime yeni başlamak üzeredir. Sektördeki kuruluşların kapasiteleri ve coğrafi dağılımları Tablo 2.10'da verilmiştir. Türkiye Şişecam Fabrikaları A.Ş.'nin ise bir sentetik zeolit fabrikası kurma aşamasında olduğu bazı dergilerde (Industrial Minerals) yayınlanmış olmasına rağmen, halen böyle bir fabrikanın varlığı belirlenememiştir.

Türkiye'de üretilen zeolit ürünler için halen uygulanmakta olan TSE, DIN ve SAE gibi bir standart yoktur. ISO-9000 ve ISO-14000'ye uyum konusunda TSE tarafından bir çalışma yapılmadığı belirlenmiştir. Şu an için zeolitlerden sadece klinoptilolit için hayvan yemi katkısı olarak Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı'ndan verilmiş bir izin vardır.

Tablo 2.10. Türkiye zeolit sektöründeki önemli kuruluşlar [41, 48, 49]

Kuruluşun Adı	Yeri	Mülkiyeti	Üretim Konusu
ETİ Holding	Bigadiç	Kamu	Bor madeni üretimi
ENLİ Madencilik A.Ş.	Gördes	Özel	Zeolit üretimi
İNCAL A.Ş.	Gördes	Özel	Zeolit üretimi
AGRONAT Ltd.	Gördes	Özel	Zeolit üretimi
Orhan ÖZYÜNCÜ	Gördes	Özel	Zeolit üretimi
TEKNOMİN Mineral A.Ş.	Gördes	Özel	Zeolit üretimi
ROTA Madencilik A.Ş.	Gördes	Özel	Zeolit üretimi

2.8. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler, iyon değiştirme, katalitik, adsorbsiyon özellikleri, moleküler elek yapısı ve hafiflikleri nedeniyle sergiledikleri yüksek performanstan dolayı günümüzde pek çok sektörde kullanılmaktadır. En yaygın kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

A. Tarım ve Hayvancılık Sektörü:

- kültür balıkçılığı ve havuzların işletilmesi,
- hayvan yemi katkısı olarak,
- hububat ambarlarında nem ve haşere kontrolü için,
- toprağın katyon değiştirme kabiliyetini arttırmada,
- toprağın su ve hava geğirgenliğini arttırmada,
- gübrenin ve besin maddelerinin suyla yıkanıp uzaklaşmasını engellemede,
- büyük ve küçükbaş hayvan ağıllarının temiz ve sağlıklı tutulması,
- potasyum ve amonyum kullanım verimini arttırmada,
- hayvanların bulunduğu ortamdan idrar ve dışkıdan kaynaklanan amonyak kokusunu gidermede,
- toprak pH'ını düzenlemede,
- bitki köklerinin güçlenmesinde ve
- yemden faydalanma oranını arttırmada kullanılmaktadır [13, 28, 47, 50].

B. Çevre Kirliliği Kontrolü:

- havadaki virüs, bakteri, sigara dumanı, polen ve tozların izole edilmesinde,
- atık suların temizlenmesinde,
- radyoaktif atıkların temizlenmesinde,
- pH'ı 3-8 olan sulardan arsenik uzaklaştırılmasında,
- şehir ve endüstri atıklarının tutulmasında,
- baca gazlarının temizlenmesinde,
- fosfor, azot, sülfür gibi elementlerin bağlanarak tutulmasında,
- petrol sızıntılarının temizlenmesinde,
- ortamın oksijence zenginleştirilmesinde,

- egzost gazlarının artırılmasında,
- kokuların giderilmesi, küflenmelerin ve sineklenmelerin önlenmesinde kullanılır [51-53].

C. Enerji Sektörü:

- güneş enerjisinin depolanmasında,
- doğal gazların saflaştırılmasında,
- kömür yataklarında havadaki metanın ve patlayıcı azot oksitlerin temizlenmesi ve oksijence zenginleştirilmesinde,
- küçük yapıların ısıtılması ve soğutulmasında güneş enerji transferinde ısı değiştirici olarak kullanımında,
- çok derinde bulunan ve kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesinde kömür yeraltında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolit, kömürün yakılabilmesi için gerekli oksijen temininde ve yanma sırasında oluşan SO₂, NO_x ve HC'ların temizlenmesinde kullanılır [47, 54, 55].

D. Kimya Sektörü :

- deterjan katkı maddesi olarak,
- kozmetik ürünlerin bileşiminde,
- flüorürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak,
- gıda sanayinde katkı maddesi olarak,
- boya sektöründe, epoksi ve polyesterlerde dolgu maddesi olarak,
- tıbbi radyoaktiflerin saklanması,
- pozzolan çimento ve beton üretiminde,
- kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak kullanılır. Klinoptilolit katkılı kağıt normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup kolay kesilebilmekte, mürekkebi daha az dağıtmaktadır, ayrıca daha hafiftir,
- fotoğrafçılıkta,
- ilaçların ve kolay bozulabilen kimyasalların paketlenmesinde ve ambalajlamada ve
- tıpta farmakolojik uygulamalarda ve kanser tedavisinde kullanılmaktadır [1, 18, 41, 47, 56, 57].

2.9. Klinoptilolit

En çok kullanılan zeolit türlerinden olan klinoptilolit bu projede kullanılan zeolit türü olması sebebiyle bu bölümde detaylı olarak tanıtılacaktır.

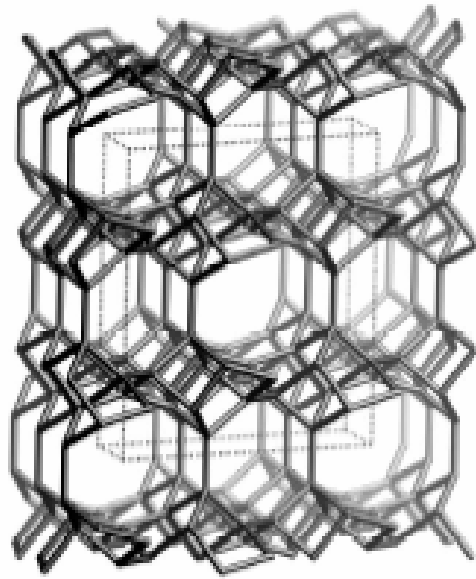
Çeşitli endüstriyel uygulamalarda oldukça sık kullanılan klinoptilolit, asidik camsı tüflerden oluşan sedimanter zeolit türlerinden biridir. Çoğunlukla diyajenetik olarak ve tuzlu su reaksiyonlarıyla andasit ve riyolit'in volkanik camlarından meydana gelmiştir. Göllerde borat mineralleri ile ve derin deniz sedimentlerinde filipsitin değişimiyle de oluşabilir. Genellikle, montmorillonit, mordenit, seladonit, α -kristabolit, feldspar ve kuvars gibi minerallerle birlikte bulunur [58, 59]. Şekil 2.7'de klinoptilolit mineralinin kristal görünümü yer almaktadır.



Şekil 2.7. Klinoptilolit mineralinin kristal görünümü [11]

Hölanditle aynı alumino-silikat çatıya sahip olan klinoptilolit yapısı levha benzeridir (Şekil 2.8). Her oksijen atomunun bir silikon yada alüminyum iyonlarıyla bağlandığı yerler doğru bir tectosilikat olmamasına rağmen onların gene de levha benzeri yapısal organizasyonu vardır. Levhalar her biri diğerinden oldukça ayrı birkaç bağla birleştirilmiştir ve Şekil 2.9'da görüldüğü gibi, değişik 8 veya 10 kenarlı halkalar içerirler. Bu halkaların birlikte yığılmasıyla kristal yapıdaki kanallar oluşur.

Bu kanalların boyutu, onların içinden geçebilen molekül veya iyonların boyutunu kontrol eder. Bu yüzden klinoptilolit gibi zeolitler bazı iyonların içinden geçmesine izin verir ve böylece bazılarının tutulmasını sağlayarak kimyasal bir elek gibi davranırlar [11,19,50,60]. Höländitle klinoptilolit arasındaki fark Si/Al oranından kaynaklanmaktadır. Bu oran klinoptilolit için 4'den daha yüksek, höländit için ise daha düşüktür [61].



İdeal hücre sabitleri;

Monoklinik yapı

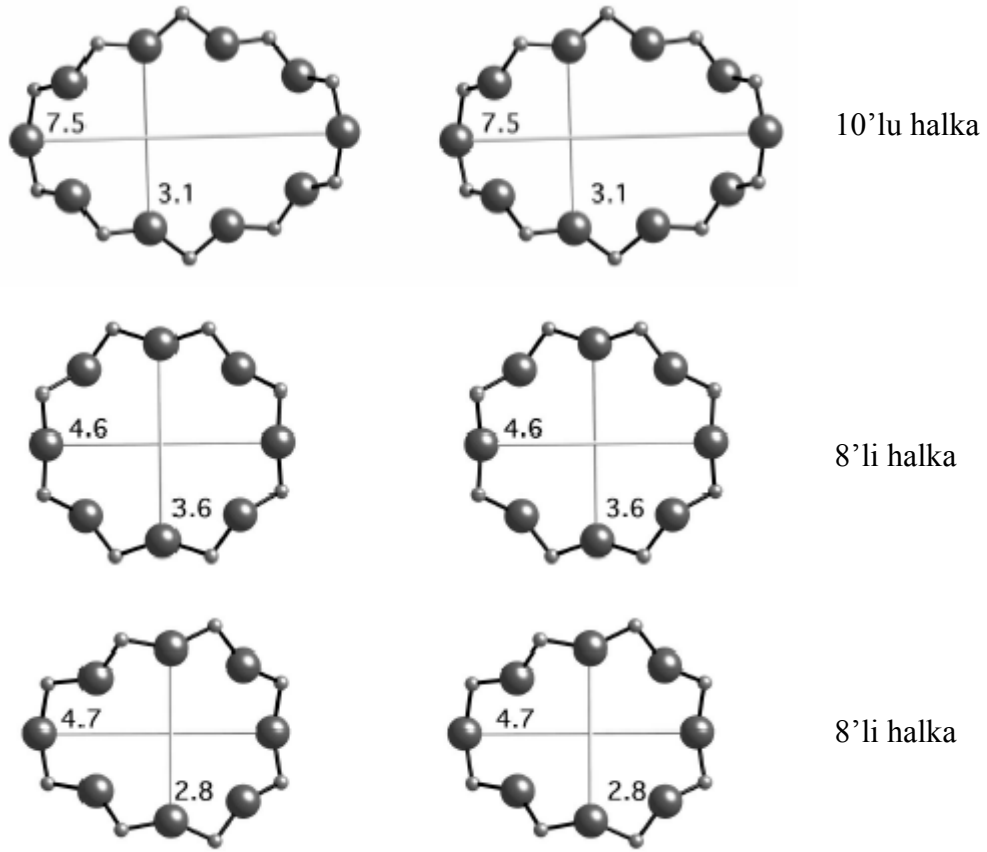
$$a = 17.5 \text{ \AA},$$

$$b = 17.6 \text{ \AA},$$

$$c = 7.4 \text{ \AA},$$

$$\beta = 116.1 \text{ \AA}$$

Şekil 2.8. Klinoptilolit çatı yapısı [19]



Şekil 2.9. Klinoptilolitteki halka yapıları [19]

Klinoptilolit'in ideal kimyasal formülü [21]:



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 [59].

Geniş por boyutu, sıcaklığa son derece dayanımı, kimyasal nötral temel yapısıyla pek çok uygulamalar için oldukça ideal olan klinoptilolit fiziksel özellikleri Tablo 2.11’de yer almaktadır.

Tablo 2.11. Klinoptilolit fiziksel karakteristikleri [11]

Renk	: Beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı, soluk kahve veya renksiz olabilir.
Parlaklık	: Kırık yüzeyleri ve belirgin pinacoid yüzeyleri inci gibi parlar.
Saydamlık	: Kristaller saydam veya yarısaydam olabilirler.
Kristal sistemi	: Monoklinikdir.
Kristal şekli	: İyi monoklinik yapıda blok veya düz kristaller içerir. Hölanditten daha düzdür. İnce iğnemsî halde de bulunabilir.
Klivaj	: Belirgin pinakoit yüzeye paralel bir yönde mükemmeldir.
Kırılma	: Pürüzlüdür.
Sertlik	: 3.5-4 Mohs’tur. Klivaj yüzeyler üzerinde daha yumuşak olabilirler.
Termal dayanıklılık	: 700°C’ye kadar dayanabilir.
Spesifik ağırlık	: Yaklaşık 2.2’dir. Oldukça hafiftir.
En iyi özelliği	: Kristal şekli, hafif yoğunluğu, su absorpsiyonu, ısı toleransıdır.

Klinoptilolit yüksek amonyum seçiciliği sayesinde gübre tasarrufu sağlamakta, nem adsorplama özelliğinden dolayı gübrelere depolamayı kolaylaştırmakta, mantar gibi bir takım hastalıkları önlemektedir. İyon değiştirme kapasitesi sayesinde radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilerek bitki tarafından Sr⁹⁰ alınmasını azaltmaktadır. Yemlere ilave edilen klinoptilolit sayesinde hayvanların hem daha az hastalandıkları hem de daha kilo aldıkları görülmüştür. Göl ve

göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır [48].

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90} , Cs^{137} , Co^{60} ve Ca^{45} gibi izotoplar zeolitler sayesinde tutulabilmektedir. Radyoaktif atıklar zeolitlerle birlikte toprağa gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit tercih edilmektedir [48].

Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşikleri (özellikle amonyum) ve metal iyonlarının (Pb, Cd, Fe ve Cu) temizlenmesinde klinoptilolitten geniş ölçüde yararlanılmaktadır.

Yine klinoptilolit ve mordenitin, petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2 , SO_2 ve diğer kirlenici gazları temizlenmede çok iyi sonuçlar verdiği yapılan araştırmalarla tespit edilmiştir.

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su alıp verme özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi diğer bir deyişle zeolitlerden güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir [48].

BÖLÜM 3. PORSELENLER

3.1. Giriş

Seramik malzemeler, metal ve ametal elementlerin birbirlerine birinci derecede iyonik ve/veya kovalent bağlarla bağlandığı inorganik metal dışı malzemelerdir. Seramik malzemelerin kimyasal bileşimi, basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir.

Özellikleri atomlar arası bağlara göre değişen seramik malzemeler genel olarak, düşük tokluk ve süneklikte olup sert ve kırılğan malzemelerdir. Serbest elektronları olmadığından elektrik ve ısıyı iyi yalıtlar. Güçlü atom bağları nedeniyle ergime sıcaklıkları yüksek ve çok ağır ortamlarda bile kimyasal olarak kararlıdır. Bu özellikleri seramik malzemeleri birçok mühendislik tasarımı için de vazgeçilmez kılar.

Mühendislik uygulamalarında kullanılan seramik malzemeler genellikle iki grupta toplanır: geleneksel seramik malzemeler ve mühendislik seramik malzemeleri. Geleneksel seramiklere örnek olarak tuğla, fayans ve porselenler verilebilir. Mühendislik seramikleri ise saf Al_2O_3 , SiC ve Si_3N_4 gibi bileşiklerden oluşur [62].

3.2. Porselenin Tanımı

Porselen sözcüğü, porselene benzeyen bir cins midyenin İtalyanca adı olan porcella kelimesinden türetilmiştir. Bilindiği kadarıyla ilk kez bu kelimeyi Çin'den getirilen bu ürünler için Marco Polo kullanmıştır [63].

Porselen, seramikçilerin elde ettiği en başarılı ürünlerden olup, mukavemetin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğinin de sağlandığı, sırlı veya sırsız, teknik veya sanatsal

amaçlı kullanılabilen bir seramik malzemedir [64]. Birleşik bir bütün gibi görünmesine rağmen, içyapısında bileşik bir gövde oluşturmaması nedeniyle porselen deyiminin kesin bilimsel bir tanımını yapmak zordur. En iyisi porseleni bisküvi (gövde) ve sır olmak üzere iki kısımdan oluşan bir kitle olarak tanımlamaktır.

Bisküvi; şekillendirilmiş, kurutulmuş veya pişirilmiş ancak henüz sırlanmamış seramik ürünlere verilen addır. Bitmiş üründeki çeşitli maddeler, cam veya camla birleştirilmiş diğer kristaller ancak pişirilerek birleşmektedirler [63].

Porselenin sırrı, bileşimi açısından cama benzemektedir. Gövde veya pişirilmiş şekliyle daha anlamlı bir deyim olarak bisküvi yaklaşık %70-80 oranlarında içine başka çok küçük kristaller eklenmiş olan camdan oluşmaktadır. Sözü edilen cam benzeri hamuru, aynı zamanda porselenin transparan (ışık geçirgenliği) olmasının da nedenidir. Porseleni seramik veya toprak esaslı eşyalardan ayıran özellikleri arasında ışık geçirgenliği, düşük porozitesi, %1'den az olan su emme özelliği, sertliği ve mukavemeti sayılabilir.

Porseleni en emin ve en çabuk tanıma yöntemi transparanlık özelliği veya ışığa tutulduğu zaman şeffaflaşmasıdır. Diğer özellikleri ise, yüzeyinin belirgin göze batan parlaklığı, vurulduğunda kulağa gelen hoş çınlama sesi, bugün moda akımları ve teknik gelişim sayesinde mavi beyazdan belirgin bir fildişi rengine kadar değişebilen çok çeşitli tonlardaki temiz rengidir. Porselen kırıldığında kırık yüzey düzgün, sık dokulu ve su geçirmezdir [65].

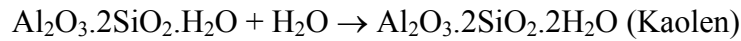
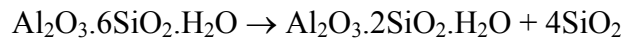
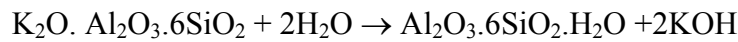
3.3. Porselen Hammaddeleri

Kaolen, feldspat ve kuvars porselen hamuru üretiminde kullanılan temel hammaddelerdir. Porselen çok beyaz ve transparan bir malzeme olduğundan Fe_2O_3 oranı çok düşük olmalı, beyaz pişen ve kaolinit oranı yüksek olan plastik kaolenler kullanılmalıdır. Ayrıca kaolen içerisinde kükürt bulunması çok büyük bir dezavantajdır. Kükürdün bünyeden gaz şeklinde uzaklaşması porselen bünyeyi şişirmekte ve pişmiş porselende hava kabarcıkları oluşturmaktadır [63].

3.3.1. Kaolen

Kaolen hammaddesini oluşturan en önemli mineral kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) olup, alüminyum hidrosilikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killeri bulunmaktadır. Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olan kristaller kaolinit grubu olarak ifade edilirler.

Granitik veya volkanik kayalarda bulunan feldspatların kaolinit mineraline dönüşmesiyle kaolinler meydana gelmektedir. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözümlenir tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içerikli sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoleniti oluşturur. Kaolinit oluşum aşamaları aşağıdaki gibidir.



Bu oluşum modeline göre dönüşüme uğrayan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur [66]. Genellikle kaolinler demir, kuvars, titanyum gibi kirleticilerle birlikte bulunurlar [67].

Kile göre daha saf bir kaolinit olan kaolenin bünyesinde, killerde olduğu kadar çok yabancı organik ve inorganik maddeler bulunmaz. Bu nedenle daha yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır ve pişme renkleri daha beyazdır. Kaolin kristal suyunu 300-450°C arasında kaybeder. Sinterleşme noktası 1410°C ve ergime noktası 1730°C civarındadır. İri taneli kaolenler kütlelerin porozitesini artırır, kuru küçülmeyi düşürürler. Dolayısıyla pişme sonrası boyut ve hacim küçülmesi de düşer. Küçük

tanelilerde ise durum aksidir. Plastik madde olmalarına rağmen plastikliği ve bağlanması fazla değildir [68].

3.3.2. Feldspat

Kil ve kaolenlerin ana kayası olan feldspatlar kimyasal olarak alkali alümina silikatlardır. Kil ve kaolenlere göre ergime derecesi daha düşük olan feldspat, bünyesindeki alkali (Na_2O , K_2O) oranına bağlı olarak seramik malzeme üretiminde sinterleşme ve camlaşmayı kolaylaştırır. Feldspatlar sert mineraller olup, üretim prosesi içinde öğütülmeleri gerekir.

Çeşitli feldspat türleri:

Kalifeldspat (Potasyum feldspat), ortoklaz : $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Natronfeldspat (Sodyum feldspat), albit : $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Kalkfeldspat (Kalsiyum feldspat), anortit : $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

şeklinde sıralanabilir. Seramik sanayinde daha ziyade ortoklaz ve albit kullanılmaktadır. Feldspatlar, saf sodyum ve potasyum feldspatı olarak pek bulunmaz. Potasyum feldspatında bir miktar sodyum, sodyum feldspatında da bir miktar potasyum vardır. Ayrıca feldspat içinde bir miktar kuvars ve kaolin de bulunmaktadır.

Potasyum feldspatlarının sinterleşme aralığı sodyum feldspatlara göre daha geniştir. Yumuşamaya başlangıç sıcaklığı yaklaşık 1150°C , ergime sıcaklığı ise 1280°C ' dir. Aradaki 130°C ' lik fark nedeniyle potasyum feldspat, yüksek viskoziteye sahip eriyik oluşturur ve porselen gibi deforme olma noktasına kadar pişirilip camlaşan seramik ürünlerde deformasyona karşı mukavemet sağladığından tercih edilir [66, 69].

Akışkanlaştırıcı olarak kullanılan feldspat fazlalaştıkça kaolenin ergime noktası, aynı zamanda mukavemeti de düşer. Kuvarsın zararlı tesirlerini (termal genleşme

katsayısını düşürmek) azaltmak için ilave edilmekte olup, pahalı olduğu için az ilave edilir [68].

Dünyada feldspat üretiminin %60'ı cam, %35'i porselen yapımı ve sır maddesi olarak seramik sanayinde ve %5'i ise kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Seramik sanayinde ergitici olarak kullanılan feldspat porselenlere %25-40, sofraya eşyalarına %18-30, eletro-porselenlere %20-28, kimyasal teknik porselenlere %17-30, fayanslara %13-35 ve sır malzemelerine %30-50 oranında ilave edilir [69].

Feldspat 1100°C'den itibaren ergimeye başlayarak sıvı fazı oluşturur ve vitrifikasyon sonucu kaolen ve kuvars taneciklerinin etrafını çevreleyerek kendi ergirken aynı zamanda eritmeye de başlar. Ürün bileşiminde feldspat oranının artması sıvı faz ve cam faz miktarının artması demektir. Dolayısıyla su emme ve porozite değerleri azalır. Ancak camlaşma ve sinterleşme yüke dayanımı olumsuz etkilemekte, bu yüzden ürünün deformasyon miktarı artmaktadır [70].

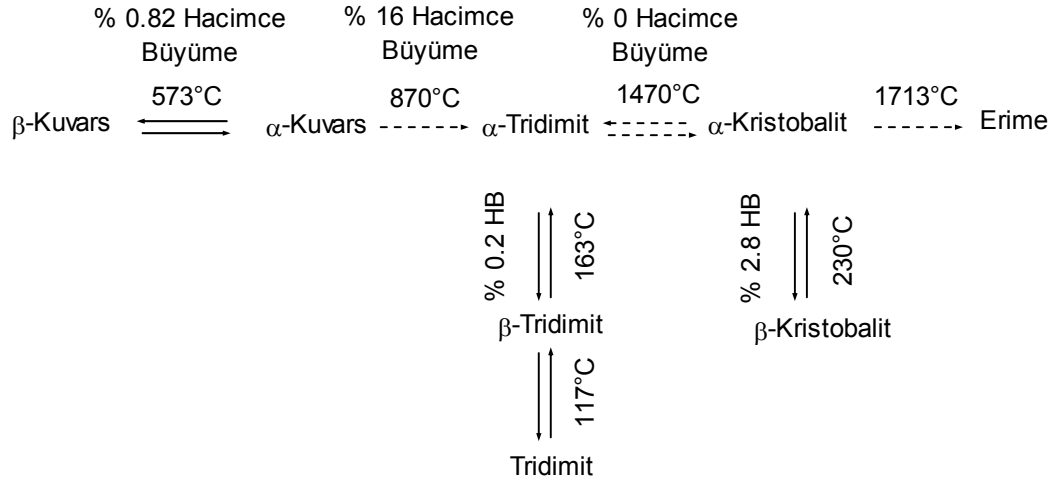
3.3.3. Kuvars

Diğer seramik hammaddelerine göre, dünyada en fazla ve en saf olarak bulunan kuvars %99,5 SiO₂, % 0,5 Fe ve Ti ile karışık haldedir. Sert bir mineral olan kuvarsın tabiatta, kristal (ametist, kuvars kumu) ve amorf (sileks, flint, diatomit) halleri mevcuttur. Bunların öğütülerek kullanılması gerekir. Bu nedenle ekonomik olması açısından en fazla tercih edilen kuvars kumudur.

Kuvars kristalleri tabiatta kuvars, kristobalit, tridimit şeklinde bulunmaktadır. Bu üç kristal şekli, sıcaklık değişimiyle birlikte birbirlerine veya daha farklı olan kristal yapılarına dönüşebilmektedir.

Sıcaklık artışıyla birlikte seramik hammaddelerinin hepsi hacimce küçülürken, kuvars bu kristal değişimleri sayesinde hacimce büyür. Kuvarsın bu özelliğinden dolayı, hammaddesinin %95'i kuvars olan silika tuğlaların, bileşiminde silika bulunduran seramik çamurun ve sırrın pişirimi sırasında ani yüksek sıcaklık

değişiminden kaçınılmalıdır. Eğer kritik olan bu geçiş sıcaklığı gereken ısıtma hızında olmazsa sır ve kütlede çatlama ve patlamalar meydana gelir [66]. Sıcaklık artışına göre kuvars kristallerinde meydana gelen değişimler Şekil 3.1’de görülmektedir [71].



Şekil 3.1. Kuvars allotroplarının gösterimi [71]

Kuvars miktarının artmasıyla seramik malzemenin sertliği artar. 1713°C ' de kuvars ergir, camlaşır ve termal genişleme katsayısı çok düşer [68].

3.4. Porselen Türleri

Kaolen-feldspat-kuvars üçlü sisteminde porseleni sınırlayan bölgeyi, porselenin özelliklerini ve türlerini ilk kez 1928 yılında Gilchrest ve Klinefelter açıklamışlardır [71]. Şekil 3.2'deki üçlü diyagramda, sınırları çizilmiş olan A, B ve C bölgeleri, pişmiş porselen çamurunda çamurun bileşimine bağlı olarak ortaya çıkan üç önemli özelliği göstermektedir. Bölgelere göre porselen özellikleri şöyle sıralanabilir.

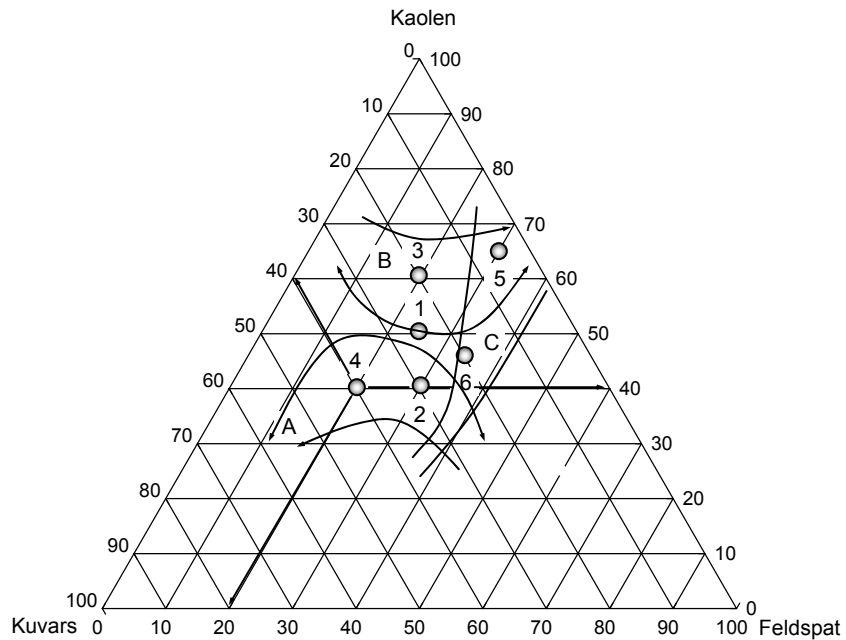
A- Yüksek mekanik direnç,

B- Sıcaklık değişikliklerine karşı yüksek direnç ve

C- Yüksek elektrik direnci

Bileşimlerine göre porselen türleri ise şöyle sınıflandırılabilir:

1. Sert porselen,
2. Yumuşak porselen,
3. Teknik porselen,
4. Mekanik dirençli elektro-porselen,
5. Yalıtma güçlü elektro-porselen ve
6. Sağlık gereçleri porseleni [71].



Şekil 3.2. Kaolen-feldspat-kuvars üçlü denge diyagramında Gilchrest ve Klinefelter porselen alanları sınıflandırması [71]

Ancak değişik literatürlerde değişik sınıflandırmalar yapılarak değişik porselen türlerinden bahsedilmiştir. Oysa içerik açısından bu sınıflandırmalar birbirinden çok farklı değildir.

Geleneksel seramik ürünlerin en önemli ve en değerlisi olan porselen, temel olarak üretim teknolojisi açısından sınıflandırılacak olursa sert ve yumuşak porselen olarak

iki ana gruba ayrılır. Yumuşak porselenler yüksek akışkanlaştırıcı içerdiklerinden dolayı düşük sıcaklıklarda pişirilirlir. Plastikliklerinin az, kırılmalıklarının yüksek olması düşük kil içeriğinden kaynaklanır. Sert porselenler ise kabarcıklanmanın önlenmesi ve daha beyaz bir bünye elde edilmesi için redükleyici atmosfer şartlarında, 1400°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda pişirilmektedir [64]. Her iki tip porselende kaolen-feldspat-kuvars üçlü sisteminin içinde yer alır.

3.4.1. Sert porselen

Sert porselenler, son derece beyaz, tam anlamıyla vitrifiye olmuş, yarı saydam ve büyük bir oranda potas alumina silikatları içeren seramik bünyelerdir [68]. %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldspat karışımından oluşan 900°C’de bisküvi pişirimi yapılan, tam şeffaf toprak alkali içeren, bir ham sır ile sırlandıktan sonra 1400-1500°C’ de redüktif atmosferde pişirilen bir porselen türüdür. Söz konusu sıcaklıkta sır ile sır altındaki porselen gövde bir bütün haline gelerek birleşmekte ve gerek gövde gerekse sır olağanüstü yüzey sertliği ve dayanıklılık gibi özellikler kazanmaktadır [63].

Sert porselen sır ve bisküvisi (gövdesi) çeşitli metal oksitler ilavesiyle boyanabilir. Böylece fildişi porselen, kobalt porseleni (mavi boyalı), seladon porseleni (yeşilimsi boyalı), pembe porselen ve hatta siyah porselen elde edilebilir. Sert porselenin yüksek sır pişirimi sıcaklığı sır altı dekorlama şansını kısıtlamaktadır. Çoğunlukla mutfak eşyaları, teknik ve elektro-porselen ürünler sert porselen grubunda yer alır [65].

3.4.2. Yumuşak porselen

Yarı saydam, vitrifiye olmuş ve genel olarak beyaz renkte birbirinden farklı birçok bünyeyi içine alan ve 1320°C’nin altında vitrifiye olan porselenlere yumuşak porselen denir [68]. Bu porselen türünde bisküvi pişirimi 1200-1280°C’de oksidif atmosferde yapılır. Çoğu bisküvi pişiriminde tamamen camlaşır ve sır pişirimi daha düşük bir sıcaklıkta yapılır. Yumuşak porselenler harmanlarında kullanılan hammaddelere göre çeşitli alt sınıflara ayrılırlar. Bu alt sınıflar:

Seğer Porseleni : Bu yumuşak porselen türü, pişirme metodu ile diğerlerinden ayrılır. Sert porselen gibi pişirilen seğıer porseleninin bisküvi pişirimi 900°C' de yapılır. Sır pişirimi ise redüktif atmosferde 1250-1300°C'de yapılır.

Frit Porseleni : Düşük sıcaklıkta pişirilmiş, yüksek derecede yarı saydam porselendir. Yüksek derecede yarı saydam özellikleri harmanlarındaki yüksek frit miktarından kaynaklanmaktadır. Diğer hammaddeler ise düşük miktarlarda kil, kuvars ve bazen de mermer veya tebeşirdir [68].

Diş Porseleni : Büyük bir oranda feldspat (%50-80), çok az miktarda kuvars (%10-30) ve kaolen içeren bir harmandan elde edilen ve kendiliğinden sırlanan porselenlerdir. Camsı bir doğası olan diş porseleni büyük bir oranda amorf bir yapıya sahipken az da olsa atomik bir düzenlilik sergiler [72].

Kemik Porseleni : “Fosfat porseleni” olarak tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü oluşturmaktadır. Kemikler su buharı ile yağlarından arındırılır, yıkanır ve beyaz bir kül oluncaya kadar kalsine edilirler. Kemik porseleninin çamurunda %20-45 kaolen, %7-30 pegmatit veya cornish stone adını alan CaF_2 içeren bir tür feldspat ve %30-60 oranında kemik külü bulunur. Kemik porseleninin en büyük özelliğı çok saydam ve beyaz oluşudur [71].

3.5. Porselenlerin Özellikleri

Porselenler birçok üstün niteliğe sahip olan malzemelerdir. Bu nitelikler:

- beyazlık,
- yarı saydamlık,
- dekoratif kalite,
- gaz ve sıvıları geçirmeme,
- sertlik,
- ısıya mukavemet,
- mekanik mukavemet,
- termal şoka mukavemet,

- dielektrik mukavemeti ve
- asitlere karşı yüksek korozyon direnci (HF asit hariç diğer asitlere karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak sürekli fosforik asit ve alkalilere maruz kalan porselenlerin sırsız olması gerekir.)

olarak sıralanabilir.

Kullanım amaçlarına göre bu özelliklerden bir veya birkaçına daha fazla önem verilmek suretiyle porselenler üretilebilir. Mesela sofralar ve süs eşyaları daha ziyade yumuşak porselenden üretilir. Dolayısıyla bu ürünlerde beyazlık, saydamlık ve dekoratif kalite ön plandadır. İzolatörler, kimyasal porselenler, laboratuvar porselenleri, çeşitli sanayi porselenleri ve mutfak eşyaları ise sert porselenden üretilir. Yani porselen hangi amaç için üretiliyorsa o özellik dikkate alınarak üretim yapılmalıdır. Tablo 3.1’de en iyi sert porselene ait spesifikasyonlar verilmiştir [68]. Tablo 3.2’de ise KALEPORSELEN Elektroteknik Sanayi A.Ş.’ne ait elektro-porselen ürünlerin teknik özellikleri yer almaktadır.

Tablo 3.1. En iyi sert porselene ait spesifikasyonlar [68]

Özgül ağırlık (gr/cm ³)	2.3-2.5
Su emme (%)	Azami 0.5
Basma mukavemeti (kg/cm ²)	4500-5000
Eğme mukavemeti (kg/cm ²)	700-900
Çekme mukavemeti (kg/cm ²)	250-350
Isı kapasitesi (20-400°C arasında) (kcal/kg/°C)	0.22
Termal genişleme katsayısı (kcal/m/°C.saad)	0.9
Sertlik (Mohs)	7
Elastik modül (kg/cm ²)	6000-8000

Tablo 3.2. Kaleporselen Elektroteknik A.Ş.'ne ait elektroporselen ürünlerin teknik özellikleri [73]

Yoğunluk (gr/cm ³)	2.2
Su emme (%)	<1.1
Basma mukavemeti (N/mm ²)	250
Eğme mukavemeti (N/mm ²)	30
Isıl iletkenlik (W/mK)	1.2-1.6
Maksimum kullanım sıcaklığı (yüksüz) (°C)	1250
Termal genleşme katsayısı (20-1000°C arasında)(1/K)	4-5 x 10 ⁻⁶
Sertlik (Mohs)	7
Elastik modül (N/mm ²)	50 x 10 ³

BÖLÜM 4. SERAMİKLERDE ŞEKİLLENDİRME VE SİNERLEME MEKANİZMALARI

4.1. Giriş

Metalik malzemelerde olduğu gibi seramik malzemelerde de yüksek kaliteye sahip çeşitli boyutta şekilli parçalar üretilebilmek mümkündür. Şekilli parçalar üretebilmek için takip edilen prosedür; toz üretimi ve tozların hazırlanması, şekillendirilmesi ve sinterlenmesi olarak sıralanabilir. Seramik bir malzeme olan porselenler de gerek geleneksel seramikler gerekse ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde kullanılan tüm üretim yöntemleri ile üretilebilmektedir. Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemler detaylı olarak anlatılacak diğerlerinden ise kısaca bahsedilecektir.

4.2. Seramik Tozlarının Üretimi ve Hazırlanması

Seramik tozlarının özellikleri, seramik üretiminin en kritik faktörlerinden biridir. Tozların üretim yöntemlerini bilmek, gerek başlangıç tozlarının gerekse son ürünün özelliklerini anlamak açısından son derece önemlidir. Mükemmel bir tozun saf, homojen, mikron altı boyutta ve dar bir tane boyut dağılımı aralığında olması gerekir. Bu nitelikteki tozlarla geleneksel ve teknik seramikler kusursuz olarak üretilebilmektedir. Tüm malzemeleri toz haline getirmek mümkünse de toz üretimi için seçilen yöntem ve üretim süreçleri malzemenin bazı spesifik özelliklerine bağlıdır. Toz üretiminde yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler şöyle sıralanabilir;

- kimyasal tepkimelerle toz üretimi,
- sol-jel yöntemi ile toz üretimi,
- atomizasyon yöntemi ile toz üretimi,

- mekanik alaşımlama ile toz üretimi ve
- mekanik öğütme ile toz üretimi.

Çalışmalarımız esnasında mekanik öğütme yöntemi kullanıldığı için sadece buna değinilecektir.

Öğütme, gevrek ve kırılğan esaslı malzemelere, sert metal veya seramik bilyelerin çarpması sonucu darbe etkileri altında ufalanarak toz haline gelmesidir. Bu yöntem, toz üretim yöntemleri içerisinde en eski ve en klasik olanıdır. Mekanik öğütme sırasında üretilen tozun yapısına ve özelliklerine etki eden parametreler; kullanılan bilyeler ve astar türü, toz ağırlık oranı, öğütme süresi, öğütme atmosferi ve öğütme esnasında kullanılan katı/sıvı oranı olarak ifade edilebilir.

Öğütme işlemi sırasında toz parçacıklarının üzerine darbe, aşındırma, kesme ve basma kuvvetleri uygulanır. Klasik öğütme süreçlerinde toz boyutunun ufaltılması, boyut homojenizasyonunun sağlanması, birden fazla toz parçacıklarının birlikte öğütülerek homojen karışması sağlanır. Öğütme işlemi için düşük enerjili tambur değirmenler veya titreşimli değirmenler kullanılır [74].

Kusursuz bir ürün için üniform olarak tozların hazırlanması gerekir. Yukarıda bahsedilen üretim yöntemleriyle elde edilmiş tozlar, şekillendirme prosesine bağlı olarak seçilen bir takım katkı maddeleri ilavesiyle şekillendirmeye hazırlanmış olur. Bu katkı maddeleri;

- pişmemiş yaş haldeki ürüne mukavemet kazandırmak amacı ile ilave edilen bağlayıcılar,
- presleme esnasında tozlar arasındaki sürtünmeyi azaltmak amacıyla ilave edilen yağlayıcılar,
- sinterlemede densifikasyonu arttırmak amacı ile ilave edilen katkı maddeleri ve
- plastisiteyi arttırmak ve ıslatma özelliklerini iyileştirmek için ilave edilen katkı maddeleri olarak sıralanabilir.

Bağlayıcılar organik ve inorganik esaslı bağlayıcılar olmak üzere iki türdür. Organik bağlayıcılara örnek olarak balmumu ve reçine gösterilebilir. Bu maddeler suda çözünmedikleri için ıslak proseslerle şekillendirme için uygun değildir. Ergime ve enjeksiyonla şekillendirmede kullanılırlar. Organik bağlayıcılar şekillendirme esnasında yanarak ortamdan uzaklaşırken inorganik bağlayıcılar yapıda kalarak seramiğin bir bileşeni haline gelirler [75].

4.3. Toz Şekillendirme Yöntemleri

Sinterleme için bir tozun hazırlanması, normal olarak komşu parçacıkları sıkı biçimde temas ettirmek ve yüzey filmlerini ortadan kaldırmak amacıyla seramik tozların şekillendirilmesini içerir. Seramiklerinin şekillendirilmesinde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Kullanılacak şekillendirme yönteminin seçiminde, üretilecek parçanın boyutları, miktarı ve fiziksel özellikleri göz önüne alınmalıdır. Genel olarak seramik parçaların şekillendirilmesinde kullanılan yöntemler; slip ve şerit-döküm, kuru ve sıcak presleme, soğuk ve sıcakta izostatik presleme, ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama olarak sıralanabilir.

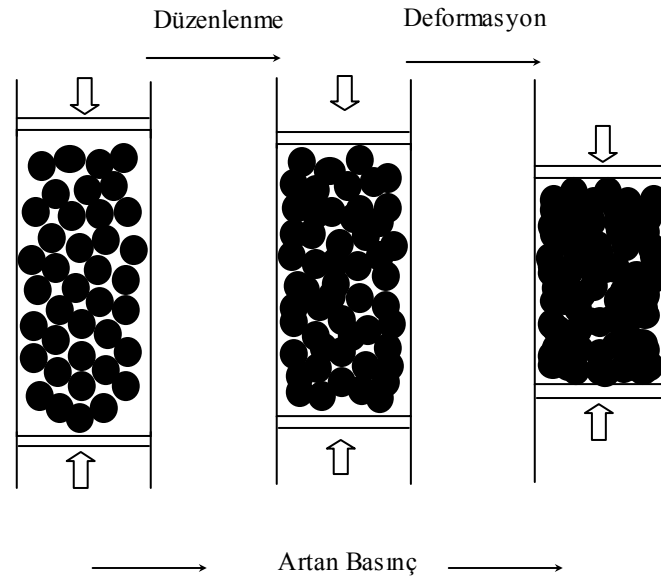
Slip Döküm : Hazırlanan çamur, alçı kalıplara dökülür. Çamurdaki su, gözenekli alçı kalıp tarafından emilir. Bu yöntem, basit bir yöntem olup esas olarak her boyut ve şekildeki parça üretimi için elverişlidir. Ancak pişme esnasında çekme miktarı tipik olarak %25-30 mertebesindedir. Bu durum ise nihai ürünün boyut tahmininde güçlük yaratır. Ayrıca, birkaç aşama gerektiren yavaş bir proses olması kullanımını sınırlar. Bu yöntemle üretilen seramik malzemelere seramik potalar, banyo gereçleri ve seramik sanat eserleri örnek olarak gösterilebilir.

Enjeksiyonla Kalıpta Şekillendirme : Bu yöntem, sürekli üretim halinde kullanılır. Üretimin hızı yüksek olup maliyeti düşüktür. Bu proseste toz boyutu mikron veya mikronun altında olup, tozlara çeşitli termoplastik reçine ve plastisiteyi arttırıcı katkı maddeleri ilave edilir.

Ekstrüzyonla Şekillendirme : Bu yöntemde seramik tozları, yeterli plastisiteyi sağlamak amacıyla %25-30 mertebesinde organik bağlayıcı ile karıştırılır ve rutubet kontrol edilerek arzu edilen boyutlarda ekstrüzyona tabi tutulur. Genellikle tüp, çubuk, tuğla, fayans gibi sabit geometri ve kesite sahip ürünlerin imali için tercih edilir.

Şerit Döküm : Şerit döküm yöntemi, inorganik seramik malzemenin sıvı içerisinde dağıldığı seramik çamurunun hazırlanması ile başlar. Burada sıvı faz, solvent içerisinde seyreltilmiş halde organik bağlayıcılar ile plastisiteyi modifiye eden katkı maddelerini içermektedir. Hazırlanan çamur, düz bir yüzeye yayılır ve solventin bünyeden uçurularak uzaklaşması sağlanır. Böylece kurutulan malzeme inorganik seramiği ve geçici plastik bağlayıcıyı içerir. Kurutulan şerit, yüzeyden sıyrılabilir, kağıt veya deri gibi ele alınabilir [75].

Kuru Presleme : Bu yöntemde Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, tek eksen boyunca uygulanan basınç sonucu kalıbı dolduran tozlar preslenerek şekillendirilir. Toz, kalıba doldurulduktan sonra üst baskı plakası ile basma gerçekleşir ve kompakt alt pistonun hareketi ile çıkarılır. Seri üretim sırasında basma işlemi bir sonraki toz harmanı için yeniden tekrarlanır. Basma işlemi sırasında kullanılan kalıplar basit geometrik şekillerde olabileceği gibi karmaşık da olabilirler. Basma sırasında kalıbın aşınması problemi kalıba yağlayıcılar sürerek giderilebilir. Yağlamanın bir başka amacı da parçanın kalıptan kolay çıkmasını sağlamaktır. Bu yöntemde, seramik tozlarının özelliklerine ve şekline göre harmana uygun bir bağlayıcı (polivinil alkol gibi), yağlayıcı (stearik asit, çinko stearat gibi) veya plastikleştiriciler (polietilen glikol, su gibi) ilave edilebilir. Tek yönlü preslemede uygulanan basınç arttıkça toz kütlelerinin yoğunluğu artar ve gözeneklilik oranı düşer [74].



Şekil 4.1. Tek yönlü kuru preslemenin şematik gösterimi [74]

İzostatik Presleme : Bu yöntemde tozlar, kuru preslemede olduğu gibi hazırlanır ve sıvı geçirmeyen lastik kalıba konur. Sistemin havası boşaltılır. Kalıbı çevreleyen sıvı, 400 MN m⁻² kadar bir basınç altında sıkıştırılır. Bu şekilde yağ (pişmemiş) yoğunluk %50 mertebesine ulaşır ve pişme ile de bu değer teorik yoğunluğa ulaşabilir. Basit geometrideki parçalar daha sonra atölyede nihai şekillendirmeye tabi tutulur.

Sıcakta Presleme : Seramik ürünlerdeki yoğunluğu arttırmak için genellikle sıcak preslemeye başvurulur. Sıcak presleme iki şekilde uygulanabilir. Bunlardan birincisi, kuru preslemeye benzer. Ancak, presleme fırın içerisinde yapılır. Bu yöntemde tozlar tek yönde sıkıştırılır. Diğer yöntem ise “sıcak izostatik presleme (HIP)” olup, önemi gün geçtikçe artmaktadır. Klasik yöntemlerle poroziteyi ortadan kaldırabilmek için gereğinden yüksek sıcaklık ve basınç altında uzun süre malzemeyi tutmak gerekmektedir. Oysa işlemin daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede tamamlanması, hem mikroyapının ince kalması açısından hem de enerji tasarrufu açısından önem taşımaktadır [75].

4.4. Sinterleme İşlemi

Seramiklerin üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden biri olan sinterleme, seramik tozlarının ergime noktalarının altındaki bir sıcaklıkta uygun bir atmosferde bağlanma sürecidir. Sinterleme ile diğer yöntemlerle (döküm gibi) üretilen malzemelerin özelliklerine sahip, yoğun yapılı malzeme oluşturacak şekilde birleşme sağlanır. Önce partiküller şekillendirilir daha sonra sinterlenir. Sinterleme boyunca mevcut fazların bazılarının dönüşümü veya ayrışmasından dolayı bir takım değişiklikler meydana gelir [76,77]. Bu değişiklikler, malzemenin pek çok özelliklerinin değişimine neden olur. Mesela seramik malzemelerde mukavemet, ısı iletkenlik, yoğunluk, saydamlık ve yarı saydamlık gibi fiziksel özelliklerde iyileşme görülür [78, 79].

Sinterleme hızı ve elde edilen ürünün özellikleri; tozun tabiatı ve geometrisi, presleme koşulları, empüritelere, yapılan ilaveler, sinterleme süresi, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme atmosferi ile ilişkilidir.

Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle çekme kuvvetlerinin aktiviteleri artarken, sinterlemeyi zorlaştıran tesirler de ortadan kalkar. Düşük sıcaklıkta toz partiküllerinin yeteri kadar plastik olmamaları, yüzeylerinde gaz ve oksit tabakalarının mevcudiyeti, partiküller arasındaki temasın mükemmel olmaması, presleme esnasında toz içinde zararlı gazlar bulunması sinterlemenin yüksek sıcaklıkta yapılmasını zorunlu kılar.

Sinterleme sıcaklığı, iki tozun bir araya gelerek birleşmesini sağlayan en düşük sıcaklık olan Tamman Sıcaklığı ($0.53 \times T_{ergime}$) ile tozların ergime sıcaklığı arasındadır [76, 79]. Eğer tozları bir arada bağlamak üzere yeterli sıcaklık seçilirse sinterleme gerçekleşir.

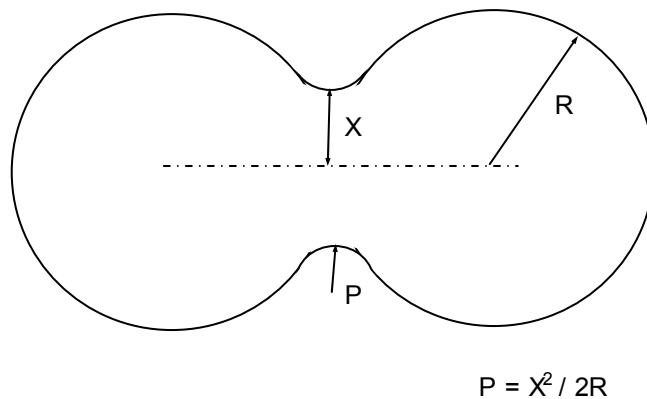
SiC, Si₃N₄ gibi oksit olmayan seramiklerde sinterleme atmosferi de elde edilecek ürünün özelliklerini etkileyen temel faktörlerden biri olacaktır. Mesela, sinterlenecek malzemeleri sinterleme boyunca oksidasyondan korumak gerekebilir, presleme sırasında kullanılan yağlayıcı ve bağlayıcıların uzaklaştırılması konusunda yardıma

ihtiyaç olabilir veya mevcut oksitlerin azalması konusunda redükleyici bir atmosfer kullanılarak hem ileri bir oksidasyon oluşumu önlenir hem de mevcut oksitler azaltılır [80].

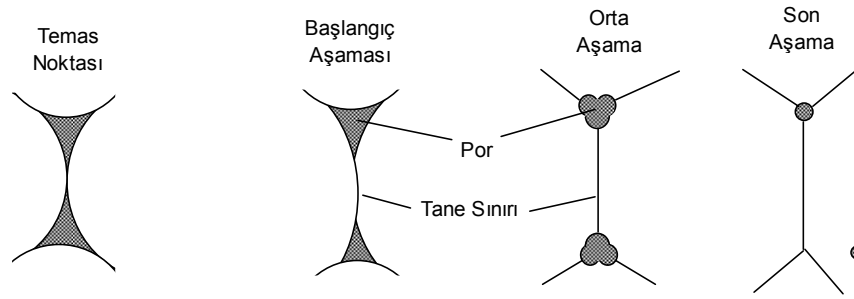
4.4.1. Sinterleme mekanizmaları

Sinterleme mekanizması üç aşamada gerçekleşir. Birincisi yüzey kabalığının giderildiği başlangıç aşaması, ikincisi parçacıkların bir araya gelerek kaynadığı orta aşama (adhezyon aşaması ki bu aşama Tamman sıcaklığında gerçekleşir) ve üçüncüsü boşluk ve porların giderildiği boşluksuzlaşma aşaması yani son aşamadır. Bütün bunlar kristallerin temas noktaları ve toplam kütledeki madde taşınımı ve yeniden kristalleşme süreçleri sonunda gerçekleşir [76].

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, temas halinde olan iki küresel tane arasında bağlar aynı derecede büyür ve mikroyapı da Şekil 4.3’de görüldüğü gibi değişir. Paketlenmemiş tozlar için boyun boyut oranı (X/R) 0.3’den daha düşük olduğu zaman sinterlemenin durumu başlangıç aşamasında demektir. Bu aşama boyunca, kinetikler partiküller arası boyuna yakın keskin eğrilik derecesiyle gerçekleştirilir. Por şekli çok düzgün olmasına rağmen por yapısı açıktır ve tamamen birbirine bağlanmıştır. İlk aşama sinterlemesi için itici kuvvet, kütle akışına yol gösteren boyundaki eğrilik derecesidir.



Şekil 4.2. İki küresel partikül için sinterleme profili [80]



Şekil 4.3. Temas noktasından başlayan sinterleme boyunca partiküller arası bağın gelişimi ve porozitenin azalması [80]

Orta aşamada, por yapısı çok daha düzgün olup porlar küresel yapıda bir bağa sahiptir. Bu noktada hareket partiküller arası boyun büyümesinden tane por yapısına kayar. Orta aşamada, kompaktın üstün özelliklerinin gelişimi oluşur. İtici kuvvet, yüzey ve tane sınır enerjisinin her ikisini birden içeren yüzeyler arası enerjidir. Orta aşamanın sonunda tane büyümesi yaygındır. Sonuç olarak ya por hareketi yada por izolasyonu oluşabilir. Yüksek sinterleme hızında sinterleme işlemine devam ederken tane sınırları çok büyük bir rol oynar ve tane büyümesi, por izolasyonu gibi uygun olmayan sonuçlar meydana gelir.

Por yapısının çekilmesiyle yaklaşık % 8 poroziteli, dengesiz silindirler oluşur. Bu noktada, silindirik porlar tane büyümesini yavaşlatmada etkin olmayan küresel porlar içerisine çöker. Pek çok durumda mikroyapı, tane sınırlarından ayrılmış porlar sergiler. Porların tane içlerinde hapis olması (izolasyonu) yoğunlaşma hızını oldukça düşürür. Küreler içerisinde izole edilmiş porlar, sinterlemenin son aşamasının başlangıcında bulunduğu ifadesidir. Son aşamada kinetik çok yavaştır. İtici kuvvet por-katı yüzeyler arası alanın azaltılmasıdır. Son aşamada, por içerisinde bir gaz bulunması yoğunlaşma miktarını sınırlayacaktır [80].

Sinterleme aşamaları arasında çok açık farklar yoktur. Genelde başlangıç aşaması, geniş eğrisel dereceli bir mikroyapıyla ilişkilidir. Gerek boyun ebat oranı gerekse çekilmenin her ikisi de küçüktür ve tane boyutu partikül boyutundan daha azdır. Orta aşamada porlar daha düz fakat birleşme tamamen bitmemiştir. Teorik yoğunluk yaklaşık %92'den daha azdır. Orta aşamanın sonunda tane büyümesi meydana gelebilir. Sinterlemenin son aşamasında porlar küresel ve kapalıdır. Son aşamada yoğunluk, teorik yoğunluğun %92'sini geçer ve tane büyümesi meyli başlayabilir.

4.4.2. Sinterlemede taşınım mekanizmaları

Taşınım mekanizmaları, itici kuvvetlere karşı oluşan kütle akış şekilleridir. Yüzey taşınımı ve hacimsel (bulk) taşınım olmak üzere iki farklı türü vardır. Yüzey taşınımı, partikül yerleşiminde bir değişiklik olmaksızın boyun büyümesini içerir. Yüzey taşınım kontrollü sinterleme, partikül yüzeyinde başlayıp biten kütle akışının sonucudur. Yüzey taşınım kontrollü sinterlemede, büyük özellik gelişimi mümkün olmasına rağmen net boyutsal değişim yoktur ve yoğunluk sabittir. Yüzey taşınım kontrollü sinterleme boyunca, yüzey difüzyonu ve buharlaşma-yoğunlaşma en önemli iki faktördür. Yüzey kaynaklarından empüritelere latis difüzyonu mümkün olmasına rağmen sık görülmez. Yüzey taşınım kontrollü sinterlemeye zıt olarak, hacimsel taşınım (bulk taşınım) kontrollü sinterlemede net bir boyutsal değişim söz konusudur. Yoğunlaşma, boyun bölgesinde birikimle partikül içinde başlar. Hacimsel taşınım mekanizmaları hacim difüzyonu, tane sınır difüzyonu, plastik akış ve viskoz akış (amorfor katılar için) içerir. Plastik akış en önemsiz olanıdır. Sinterleme boyunca karşılaşılan yüzey gerilimleri yeni dislokasyonlar oluşturmak için yetersizdir. Ancak TEM çalışmaları ile, ince tozların ısıtılması boyunca boyun bölgesinde dislokasyon hareketlerinin olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden plastik akışın sadece ısıtma boyunca aktif bir geçiş prosesi olduğu düşünülmektedir. Her iki taşınım mekanizmasında da boyun büyümesinden dolayı kompakt yüzey alanı kaybı olmasına rağmen, temel fark sinterleme boyunca oluşan yoğunluktur [80].

4.4.3. Sinterleme türleri

Sinterleme türleri, sinterleme esnasında sıvı bir faz meydana gelmeyen sistemler (katı faz sinterlemesi) ve sinterleme esnasında sıvı bir faz meydana gelen sistemler olarak ikiye ayrılır.

4.4.3.1. Katı-faz sinterlemesi

Bileşenlerin ergime sıcaklıkları birbirinden çok farklı olmayan sistemlerde görülen sinterleme türüdür. Bu tür sistemlerde seçilen sinterleme sıcaklığı tüm bileşenlerin ergime sıcaklığından daha düşük olmalıdır.

Boyun alanı ve partikül yüzeyi arasındaki kimyasal potansiyel veya serbest enerjideki fark malzeme transferine sebep olan itici bir kuvvet oluşturur. Buhar basıncı düşükse malzeme transferi katı hal prosesleriyle daha kolay oluşur. Buhar taşınımına ilaveten, kütle, partikül yüzeyinden, partikül hacminden veya partiküller arasındaki tane sınırlarından yüzey, latis veya tane sınır difüzyonu vasıtasıyla hareket edebilir. Her biri sistemin serbest enerjisinin düşmesine paralel bir yöntem olduğu için relatif hızlarına bağlı olarak özel bir sistemde bu proseslerden bir veya bir kaç sinterlemeye katkıda bulunur. Kütle taşınımını sağlayan bu yollar arasında önemli fark vardır. Mesela buhar taşınımı, yüzey veya latis difüzyonuyla yüzeyden boyuna malzeme transferinde partikül merkezleri arasındaki mesafe azalmaz. Yani porozite miktarı değişmez ve malzemede çekme görülmez. Sadece partiküller arası tane sınırından veya partikül hacminden kütle transferi çekilmeye ve porların azalmasına sebep olur [77].

4.4.3.2. Sıvı-faz sinterlemesi

Bu sinterleme türünde yoğunlaşmayı sağlayan reaktif bir sıvının mevcudiyetidir. Sistemde sıvı fazın meydana gelmesine, ergime sıcaklığı en düşük olan bileşenin ergime sıcaklığının aşılması veya alçak sıcaklıkta ergiyen bir ötekiğin teşekkülü sebep olabilir. Burada bulunan sıvı katı kalmış bileşenler için birleştirici rolü oynar [79].

Bu sistemde yoğunlaşmanın gerçekleşebilmesi için;

- sıvı faz miktarının kayda değer olması,
- sıvı faz içerisinde katının çözünürlüğünün kayda değer olması ve
- sıvı tarafından katının ıslatılması gereklidir.

Sıvı faz sinterlemesinde yoğunlaşma için itici kuvvet, ince katı partiküller arasında bulunan sıvı fazın kılcal basıncıyla elde edilmektedir. Sıvı faz katı partikülleri ıslattığı zaman her bir partiküller arası alan, güçlü bir kılcal basıncın geliştiği bir kılcal damar olur [77].

Sıvı faz sinterlenmesinde oluşan sıvının miktarı ve oluştuğu bölgeler çok önemlidir ve bir sistemin sinterlenip sinterlenemeyeceğini belirler. Çok miktarda oluşan sıvı parçanın deforme olmasına veya numune dışına sıvı atılmasına neden olur. Buna karşın sıvı miktarı yetersiz ise kılcal boşluklar tam doldurulamadığından kılcal çekim güçleri oluşamaz ve tozların yeniden yerleşimi ve gözeneklerin giderilmesi gerçekleşemez. Ayrıca, sistemde sinterlenme sıcaklığında %100 sıvının görüldüğü kompozisyon aralığı da sinterlenme sonucunu belirgin bir biçimde etkiler. Her ne kadar sisteme konulan toz karışımı belirli bir kompozisyonda hazırlansa ve bunun sabit bir sıvı oranına denk geleceği düşünülse de yayılım gerçekleştikçe yapı genelinde kompozisyon değişecektir. Bu kompozisyon değişimi sırasında %100 sıvı bölgesinde geçen süre sinterlemenin başarısı açısından oldukça önemlidir. Sıvı + katı bölgesinde görülen sıvının akışkanlığının düşük oluşu, bu sıvının sinterlemede %100 sıvı kadar etkili olmamasına sebep olmaktadır [81].

4.4.3.3. Buhar-faz sinterlemesi

Buhar faz sinterlemesi 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 boyun bölgesinde eğrilik çapı negatif olup, buhar basıncı düşüktür. Bu proseste porların morfolojisi değişebilir fakat densifikasyon gerçekleşmez [75].

4.4.3.4. Reaktif-sıvı sinterlemesi

Bu sinterleme türü sıvı faz sinterlemesine benzer. Fakat sıvı ya bileşimini değiştirir yada ayrışarak kaybolur. Bu proses, sinterleme sıcaklığında katı fazın sıvı içerisinde sınırlı miktarda çözünebildiği sistemlere uygulanabilir. Bu proseste sıvı fazdaki negatif eğrilik yarıçapı, katı tozlara kıyasla negatif basınç yaratır ve tozları birarada tutar. Bu arada boyun bölgesinde oluşan basma kuvvetleri sıvı içerisinde katının çözünürlüğünü artırır. Böylece tozlar arasındaki malzeme çözünerek birbirine kenetlenir.

4.4.4. Sinterleme problemleri

Sinterleme ile üretim esnasında malzemenin yetersiz desteklenmesi, aşırı pişirilmesi, bağlayıcıların yanarak uzaklaşması, ayrışma reaksiyonları meydana gelmesi ve polimorfik dönüşümlerin görülmesi gibi sebeplerden dolayı bazı problemlerle karşılaşmaktadır.

Genellikle malzemenin yetersiz desteklenmesinden dolayı sinterleme sırasında malzemede çökme görülür. Bu probleme çare olarak fırın içinde bir takım tedbirler alınabilir ve malzemenin pişme esnasında fırındaki konumu değiştirilebilir. Çökmeye aynı zamanda yaş malzemenin yoğunluğunun yer yer değişik olması da neden olabilir. Bu durumda heterojenliğin daha önceki kademelerde ortadan kalkması sağlanmalıdır.

Malzemeyi fırın içerisinde gerektiğinden fazla tutma yani aşırı pişirme, tane büyümesine, fırındaki konstrüksiyon veya diğer ürünlerle reaksiyona girmeye, şişme veya çökmeye neden olur. Aşırı pişme, aynı zamanda enerji sarfiyatına sebebiyet verir. Ayrışma reaksiyonları, tuzların, nitratların ve hidratların kullanılması halinde meydana gelir. Karbonatların ayrışması 1000°C, sülfatların ayrışması ise 1200°C'de gerçekleştiğinden bu sıcaklıkların altındaki sinterlemelerde kullanımları sorun yaratmaz. Polimorfik dönüşümler ise özellikle soğuma esnasında problem yaratan istenmeyen durumlardır [75].

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

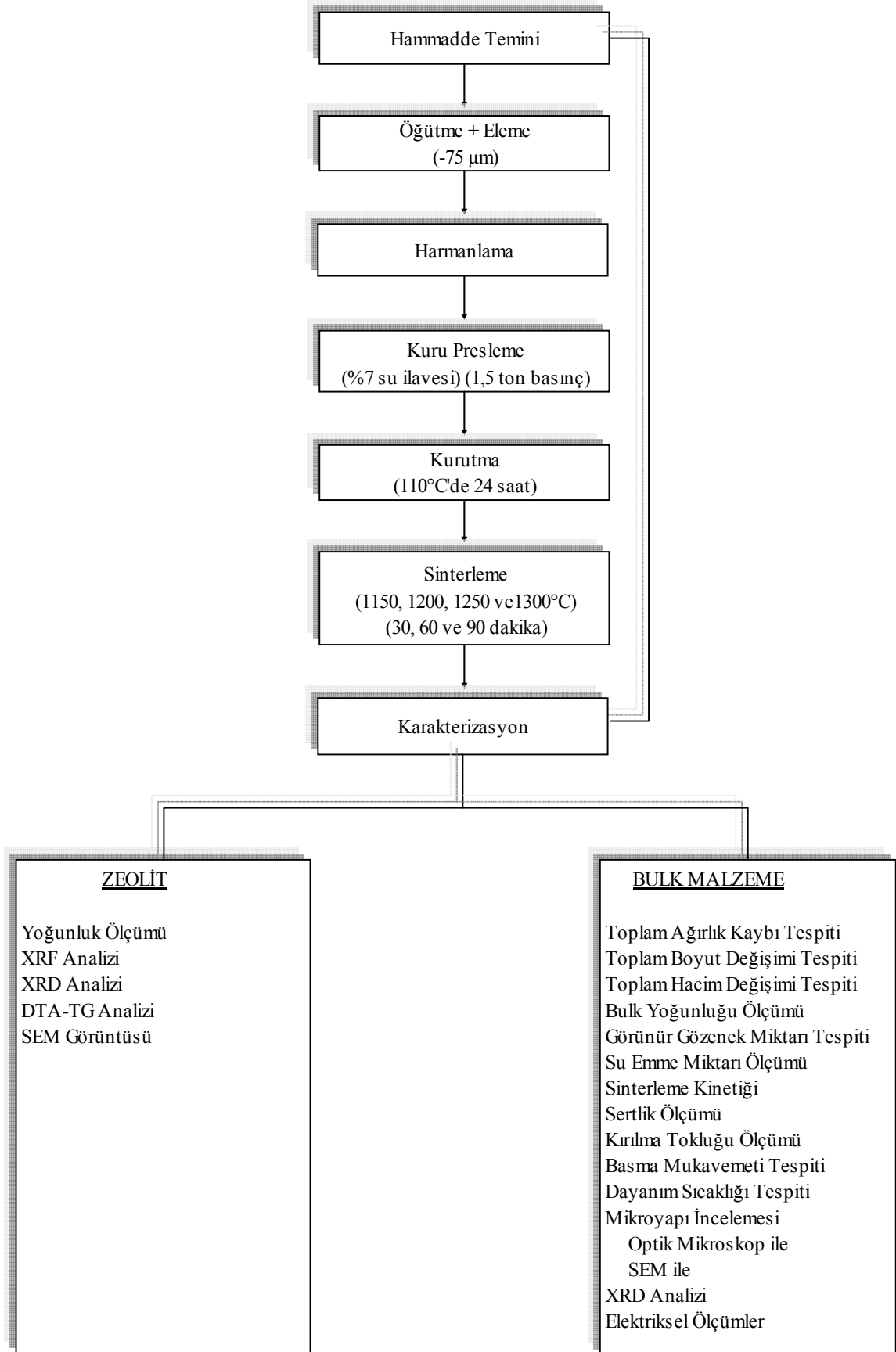
5.1. Çalışmanın Amacı

Ülkemizde büyük rezervler halinde bulunan, işletilmesi kolay, ucuz olan ve son yılların önemli hammaddeleri arasında yer alan alumina silikat esaslı doğal zeolitlerin sert porselen üretiminde kuvars yerine kullanılması hedeflenmiştir. Bu çalışmada kuvars yerine kullanılan zeolitin, porselen mikroyapısına, özelliklerine ve sinterleme davranışlarına olan etkileri detaylı olarak incelenmiştir.

5.2. Deney Programı

Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası Şekil 5.1’de görülmektedir. Çalışmalarda kullanılan zeolitler, Türkiye’de zeolit üretimi yapan şirketlerden biri olan ETİBANK’ dan, diğer hammaddeler (kaolen, feldspat ve kuvars) ise Adapazarı-Hendek arasında bulunan ÇELVİT firmasından temin edilmiştir.

Öğütme gerektiren hammaddeler bilyeli değirmende kuru olarak öğütülmüş, daha sonra 75 µm’luk elek ile elenerek elek altı hammaddeler kullanılmıştır. Eleme sonrası hammaddeler 1/10000’lik hassasiyette bir teraziyle tartılarak harmanlar oluşturulmuştur. Harmanların homojen karışımını sağlamak amacıyla, her bir harman 4 saat süreyle bilyeli değirmende kuru olarak karıştırılmış ve daha sonra ayrı bileşimler halinde torbalara konarak kodlama yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan reçete ve kodlama sistemi Tablo 5.1’de görülmektedir.

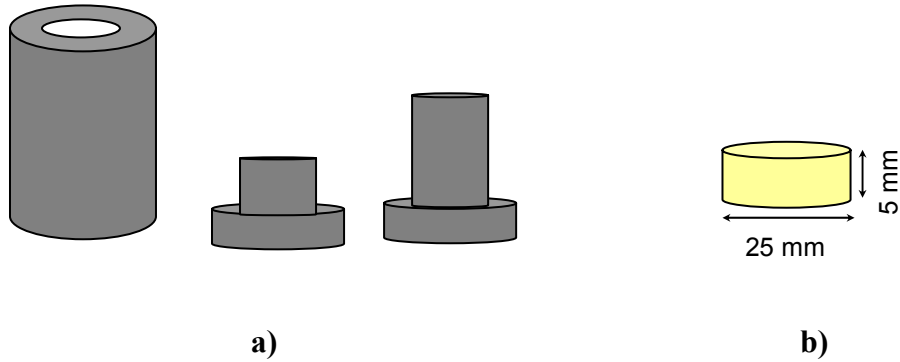


Şekil 5.1. Deneysel çalışmalarda takip edilen işlem sırası

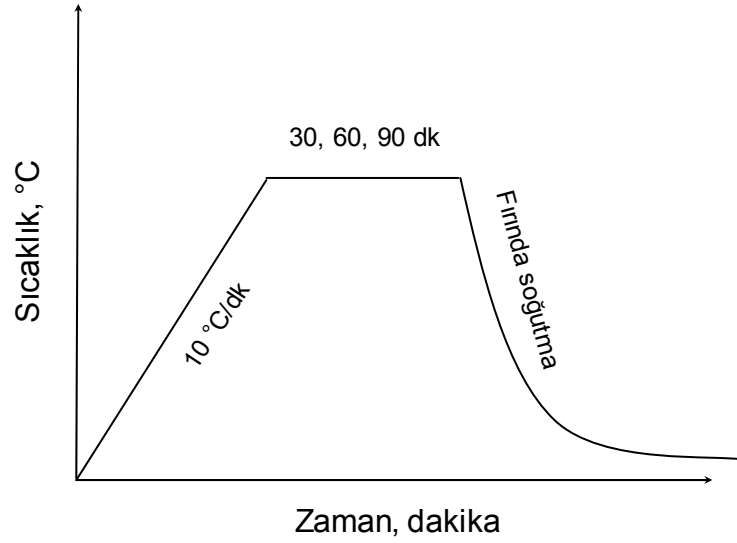
Tablo 5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan porselen reçeteleri

Kodlama	Hammaddeler (% Ağ.)			
	Kaolen (Grolleg)	Feldspat (Ortoklaz)	Kuvars	Zeolit
Z0	45	30	25	0
Z5	45	30	20	5
Z15	45	30	10	15
Z25	45	30	0	25

Kodlama sonrası harmanlar % 7 su ilave edilerek 1.5 tonluk bir basınçla, 0.2 mm/sn'lik bir basma hızıyla tek yönlü preslenip şekillendirilmiştir. Şekil 5.2'de şekillendirme işleminde kullanılan çelik kalıplar ve şekillendirilmiş numunelerin şematik gösterimi yer almaktadır. Şekillendirme sonrası ağırlığı tartılan ve dijital kumpasla ebatları ölçülen numuneler Nüve marka etüvde 110°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Etüvden alınan numuneler üzerinde tekrar ağırlık ve ebat ölçümleri yapıldıktan sonra Heraus marka, elektrikle ısıtılan SiC dirençli fırında 10°C/dk ısıtma hızıyla 1150, 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerde basınçsız olarak normal atmosferik şartlarda sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sinterleme sonrası numunelerin ağırlığı tartılmış ve boyutları ölçülmüştür. Sinterleme işlemini özetleyen şematik gösterim Şekil 5.3'de görülmektedir.



Şekil 5.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan a) çelik kalıp ve b) üretilen numunelerin şematik gösterimi



Şekil 5.3. Sinterleme işleminin şematik gösterimi

5.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışmaları iki aşamadan oluşmaktadır. Önce kullanılan zeolitin hammadde olarak karakterizasyonu, daha sonra sinterlenen numunelere uygulanan karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.3.1. Zeolitin karakterizasyonu

5.3.1.1. 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 kurutulmuş 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.

$$\text{Özgül Ağırlık} = \frac{W_2 - W_1}{(W_4 - W_1) - (W_3 - W_2)} \quad (1)$$

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).

5.3.1.2. 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 [82]. 75 µm altındaki doğal zeolit, feldspat, kaolen ve kuvarsın kimyasal analizleri, 4 kW'lık Shimadzu marka bir XRF analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

5.3.1.3. 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 [83]. Çalışmalarımızda, 75 µm altı zeolit tozlarının XRD analizleri RİGAKU 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.

5.3.1.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetri (TG) analizi

Diferansiyel termal analiz, incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen egzotermik ve endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaydetmekten ibaret olan bir analiz yöntemidir [84]. 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 α -Al₂O₃ gibi maddeler kullanılır. Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının 0'ın altında veya üstünde olması, numune içinde oluşan ısıl reaksiyonun endotermik veya ekzotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Bu pikler aynı zamanda entalpideki değişimlerin de bir göstergesidir.

Termogravimetri analizi ise numunenin belirli bir ısı rejimiyle ısıtıldığında, bünyesinde oluşan reaksiyon sonucu, kaybolacak fiziksel veya kimyasal su miktarının veya gaz çıkışı dolayısıyla oluşacak kayıpların gravimetrik olarak saptanması için kullanılan bir analiz yöntemi olup, ağırlıktaki değişimlerin bir göstergesidir [83].

75 μ m'den küçük zeolit tozları, Labsys™ TG-DTA16 marka bir cihaz kullanılarak platin bir pota içerisinde, azot (N₂) atmosferinde oda sıcaklığından 1200°C sıcaklığa kadar ısıtılmış, ısıtma programı boyunca entalpi ve ağırlık kaybı değişimleri termografikler olarak kaydedilmiştir.

5.3.1.5. 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. Bu çalışmalar Jeol JSM 5600 marka bir taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonu

5.3.2.1. Toplu ağırlık kaybı, toplu pişme ve hacimsel küçülmenin hesaplanması

Numunelerde meydana gelen toplu ağırlık kaybı, toplu pişme küçülmesi ve toplu hacimsel küçülme aşağıdaki formüller yardımıyla hesaplanmıştır. Ölçümler ve hesaplamalar 10'ar numune üzerinden yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır [85, 86]. Ölçümlerde dijital kumpas ve 1/10000 hassasiyette terazi kullanılmıştır.

$$\text{Toplu Ağırlık Kaybı (\%)} = \frac{W_0 - W_p}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

W_0 = Presleme sonrası numune ağırlığı (gr),

W_p = Sinterleme sonrası numune ağırlığıdır (gr).

$$\text{Toplu Pişme Küçülmesi (\%)} = \frac{h_0 - h_p}{h_0} \times 100 \quad (3)$$

h_0 = Presleme sonrası numune yüksekliği (mm),

h_p = Sinterleme sonrası numune yüksekliği (mm),

$$\text{Toplu Hacimsel Küçülme (\%)} = \frac{V_0 - V_p}{V_0} \times 100 \quad (4)$$

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

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

5.3.2.2. Bulk yoğunluk ve görünür gözenek miktarının tespiti

Etüvde 110°C 'de 3 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 ıslak bir bezle hafifçe silinerek ağırlığı (W_c) ölçülmüştür. Bu tartımlar sonucunda aşağıdaki formüllerden yararlanılarak numunelerin bulk yoğunluğu (d_b) ve görünür gözenek yüzdesi bulunmuştur [85, 87].

$$\text{Bulk Yoğunluk } (d_b) = \frac{W_a}{W_c - W_b} x d_s \quad (5)$$

$$\text{Görünür Gözenek } (\%) = \frac{W_c - W_a}{W_c - W_b} x 100 \quad (6)$$

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.

5.3.2.3. Su emme testi

110°C'de 24 saat süreyle etüvde kurutulan numuneler oda sıcaklığına soğutularak tartılmış (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 [85]. Ölçümler 3'er numune üzerinde yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır.

$$\text{Su Emme } (\%) = \frac{W_d - W_k}{W_k} x 100 \quad (7)$$

5.3.2.4. Sinterleme kinetiği çalışmaları

Numunelerin başlangıç yoğunlukları presleme sonrası elde edilen verilerden yararlanılarak ve aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$d = m / V \quad (8)$$

Daha sonra 1150, 1200 ve 1250°C'de 5, 10, 20, 30, 60 ve 90 dakikalık sinterleme süreleri sonrası bulk yoğunlukları ölçülmüştür. Ölçümler 3'er numune üzerinde yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır.

Sinterleme kinetiği çalışmaları için aşağıdaki ampirik denklem kullanılmıştır.

$$D = K \log t + C \quad (9)$$

Burada D yoğunluk, C tozların karakteristiğini gösteren bir sabit, K reaksiyon hız sabiti ve t sinterleme süresidir. Çeşitli kompaktlar için bulk yoğunluk ve $\log t$ arasında grafikler çizilmiş ve bu çizimlerden reaksiyon hız sabit değerleri (K) hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjisi ise Arrhenius Denklemi kullanılarak $\log K - 1/T$ arasındaki çizimlerden faydalanılarak hesaplanmıştır.

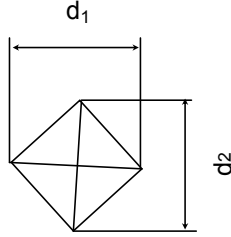
$$K = A \exp.(-Q/RT) \quad (10)$$

Burada K hız sabiti ($\text{gr}/\text{cm}^3\text{sn}$), Q aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R gaz sabiti ($8,314 \text{ J}/\text{mol}^\circ\text{K}$), T sıcaklık ($^\circ\text{K}$) ve A sabittir [88, 89].

5.3.2.5. Sertlik değerleri ölçümü

Metalografik olarak hazırlanan numunelerin sertlik değerleri Future-Tech. FM 700 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 10 sn süreyle 50 gr yük uygulanmıştır ve sertlik değerleri aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Ölçümler her numunenin 3 farklı bölgesinden alınarak gerçekleştirilmiş ve daha sonra aritmetik ortalamaları alınmıştır.



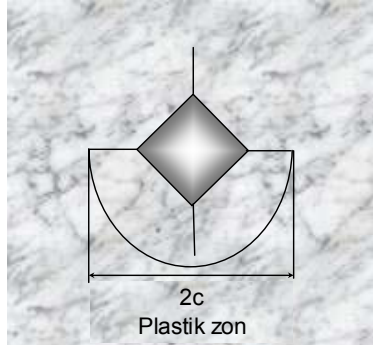
$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (11)$$

Burada d izin taban köşegen uzunluğu (mm) ve P ise kg olarak uygulanan yükür [90, 91].

5.3.2.6. Kırılma tokluğu ölçümü

Malzeme sertliği ile mekanik özellikleri arasında paralel bir ilişkinin bulunması, uygulanması kolay olan sertlik-iz alma (indentasyon) yönteminin kırılma tokluğunu belirlemede yaygın olarak kullanılmasına neden olmuştur. Vickers batıcı uç ile yük altında iz oluşturulurken çatlak da oluşturulmakta ve bu çatlak ölçümünden yararlanılarak kırılma tokluğu tespit edilmektedir [92].

Kırılma tokluğu ölçümleri, sinterlenen malzemelerin bileşimlerine, sinterleme sıcaklığı ve sürelerine bağlı olarak Future-Tech. FM 700 marka mikrosertlik cihazında ideal çatlak oluşturacak şekilde deneme yoluyla bulunan 100 gr - 1 kg arasındaki yükler uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan izlerin köşegenleri boyunca oluşan radyal çatlakların boyları ölçülerek eşitlik (12) yardımıyla kırılma tokluğu değerleri (K_c) hesaplanmıştır [93]. Şekil 5.4'de kırılma tokluğu için oluşturulan izin şematik gösterimi yer almaktadır.



$$K_c = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (12)$$

Şekil 5.4. Kırılma tokluğu için oluşturulan izin şematik gösterimi

Burada K_c , kırılma tokluğu ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), P uygulanan yük ve c ise plastik deformasyona uğramış bölgenin uzunluğunun yarısıdır [94].

5.3.2.7. Basma mukavemeti testi

Seramik malzemelere uygulanan en önemli testlerden biri olan basma deneyi için çapı ve yüksekliği birbirine eşit olan, 1250°C 'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimine ait 4'er tane numune hazırlanmıştır. Numunelere, kırılıncaya kadar sürekli artan yük altında $0,2 \text{ mm/sn}$ 'lik bir hızla basma uygulanmış ve dayanabilecekleri maksimum yük tespit edilmiştir. Daha sonra aşağıdaki formül yardımıyla basma mukavemetleri hesaplanmıştır.

$$\sigma_b = P_k / A_o \quad (13)$$

Burada σ_b basma mukavemeti (MPa), P_k kırılma anındaki yük (N) ve A_o ise numunelerin basınç uygulanan yüzeyinin alanıdır (mm^2) [95].

5.3.2.8. Şekil değiştirmeksizin dayanılabilen sıcaklığın tespiti

1250°C 'de 60 dakika süreyle sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin yük uygulanmadan şekil değiştirmeksizin dayanabilecekleri sıcaklığı tespit etmek için yapılan bu deneysel çalışmalarda ikişer numune kullanılmıştır. Kullanılan her bir numunenin çapı ve yüksekliği üzerinde ölçümlerin sürekli aynı yerden yapılabilmesi

için bıçakla üçer iz oluşturulmuştur. İlk önce, fırın içerisindeki numuneler 10°C/dakika ısıtma hızıyla 1250°C'ye kadar ısıtılmış bu sıcaklıkta 1 saat tutulduktan sonra fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan numunelerin çap ve yükseklikleri daha önce belirlenen izlerden ölçülmüştür. Daha sonra numuneler 1260, 1270, 1280, 1290 ve 1300°C sıcaklıklarda aynı işlemlere tabii tutulmuş ve ölçümlerin hesaplamaları yapılarak aritmetik ortalamalar alındıktan sonra şekil değiştirmeden dayanabilecekleri sıcaklık tespit edilmiştir.

5.3.2.9. Mikroyapının optik mikroskop ve SEM ile incelenmesi

Üretilen numunelerin mikroyapılarının optik mikroskop ve 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, 1200 ve 2400 nolu SiC zımparalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki parlatma kademesinde parlatıcı olarak alumina solüsyon kullanılmış ve parlatma sonrası numuneler % 10'luk HF asit çözeltisi ile kademeli olarak dağlanmış. Numunelerin optik mikroskop ile incelenmesi NİKON ECLIPSE L 150 marka bir cihazla gerçekleştirilmiş, optik mikrograflar aynı cihaza monte edilmiş Coolpix E 5400 marka bir fotoğraf makinesi ile çekilmiştir. SEM incelemeleri ise Jeol JSM 5600 marka bir taramalı elektron mikroskobu yardımı ile yapılmıştır.

5.3.2.10. X-ışınları difraksiyon analizi

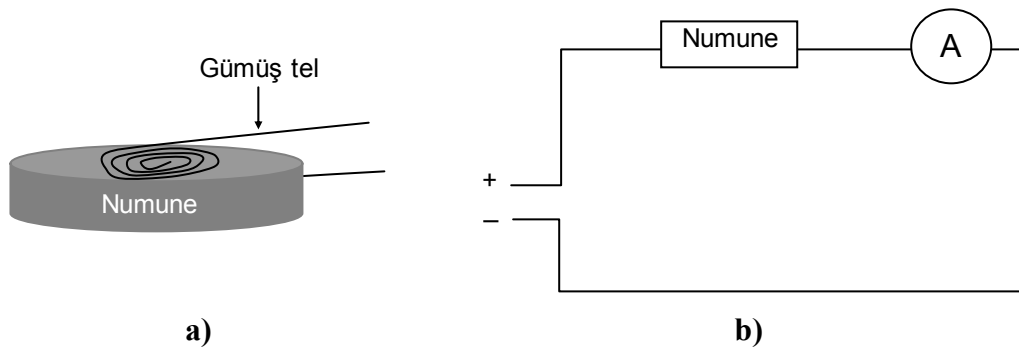
1150, 1200, 1250 ve 1300°C'de 30, 60 ve 90 dakikalık sürelerle sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerine ait sinterlenmiş numuneler %100'ü 75 µm'luk elekten geçecek şekilde öğütülerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra bu tozların XRD analizleri Jeol MDI/JADE6 marka bir cihazla CuKα ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.3.2.11. Elektriksel ölçümler

1200 ve 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenen numunelere 50, 200, 400 ve 600°C sıcaklıklarda akım-voltaj (I-V) testleri uygulanmıştır. Bu testlerde, sinterlenen numunelerin her iki yüzeyine gümüş pasta ile gümüş teller (0,05 mm çapında) yapıştırılmıştır. Protherm marka bir fırın içerisine yerleştirilen numunelerin yüzeylerinde bulunan teller arasındaki iletkenliği önlemek amacıyla teller kuvars boru içerisinden geçirilerek elektrometreye bağlanmıştır. I-V testlerinde kullanılan numuneler ve test düzeneği Şekil 5.5’de görülmektedir. Bu düzende, Keithley Marka 6512 Model bir elektrometre (maksimum 250 V), CHY 17 marka bir multimetre (maksimum 600 V) ve Leybold marka bir DC güç kaynağı kullanılmıştır. Deney düzeneği oluşturulduktan sonra 50, 200, 400 ve 600°C sıcaklıklarda numunelere 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 ve 200 V’luk gerilim uygulanmış ve bu voltajlarda geçen akımlar elektrometreden okunmuştur. Daha sonra I-V değişim grafikleri çizilerek bu grafiklerin eğimlerinden direnç bulunmuş ve aşağıdaki formülden yararlanılarak numunelerin öz dirençleri hesaplanmıştır.

$$\rho = R \frac{A}{\ell} \quad (14)$$

Burada ρ : elektrik öz direnci (ohm.m), R : numunenin direnci Ω (ohm), A : yüzey alanı (m^2), ℓ ise numune kalınlığıdır (m) [62].



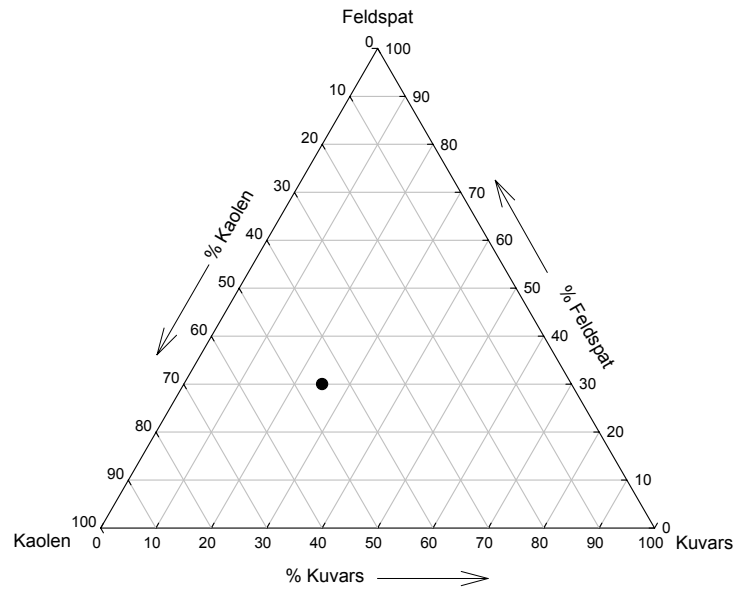
Şekil 5.5. Elektriksel ölçümlerde kullanılan a) numunenin, b) deney düzeneğinin şematik gösterimi

BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR

6.1. Zeolitin Karakterizasyonu

6.1.1. Yoğunluk tespiti

Deneysel çalışmalarda %45 kaolen + %30 feldspat + %25 kuvars bileşimi temel bileşim olarak esas alınmıştır. Seçilen bu temel bileşim Şekil 6.1'de yer alan üçlü denge diyagramı üzerinde işaretlenmiştir. Hammadde olarak kuvars (SiO_2), feldspat ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$ yani ortoklaz) ve kaolen kullanılan bu bileşimde kuvarsla beraber veya kuvars yerine zeolit kullanıldığı takdirde sinterlenmiş malzeme özelliklerinin nasıl değişeceği incelenmiştir. Bilindiği gibi kuvars öğütülmesi oldukça zor, zahmetli olan ve sinterleme esnasında polimorfizm göstererek mikroyapıda çatlaklar oluşturan bir hammaddedir. Kuvarsın bu negatif etkilerinin zeolitte mevcut olan SiO_2 tarafından giderilebileceği düşünülmüştür. Aynı zamanda zeolit oldukça kolay öğütülebilen ve oldukça fazla rezervleri olan bir hammaddedir. Kuvars, feldspat ve kaolenin literatürde özgül ağırlıklarıyla ilgili bilgiler mevcuttur. Zeolitin özgül ağırlığının ise çıkarıldığı bölgeye göre değişebilme ihtimali olduğundan hammaddeler içerisinde sadece onun özgül ağırlığı ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin özgül ağırlığı piknometre yöntemiyle $2,3 \text{ gr/cm}^3$ olarak tespit edilmiştir. Oysa referans [11]'de klinoptilolitin özgül ağırlığı $2,2 \text{ gr/cm}^3$ olarak verilmekte olup, bölgeden bölgeye değişmektedir. Kullanılan hammaddelerin kimyasal formülleri, sertlikleri ve özgül ağırlıkları Tablo 6.1'de görülmektedir. Tablodaki değerler içerisinde sadece zeolitin özgül ağırlığı deneysel çalışmaların bir sonucu olup, diğerleri literatür bilgisidir [71].



Şekil 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan standart bileşimin (Z0) üçlü denge diyagramı üzerinde gösterimi

Tablo 6.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin özgül ağırlıkları [11, 71]

Hammaddeler	Formül	Sertlik (Mohs)	Özgül Ağırlık (gr/cm ³)
Kuvars	SiO ₂	7	2,65
K-Feldspat/Ortoklaz	K ₂ O.Al ₂ O ₃ .6SiO ₂	6	2,56
Kaolen	Al ₂ O ₃ .2 SiO ₂ .2H ₂ O	2-3	2,62
Zeolit /Klinoptilolit	(K ₂ Na ₂ Ca) ₃ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂].24H ₂ O	3.5-4	2,3

6.1.2. XRF analiz sonuçları

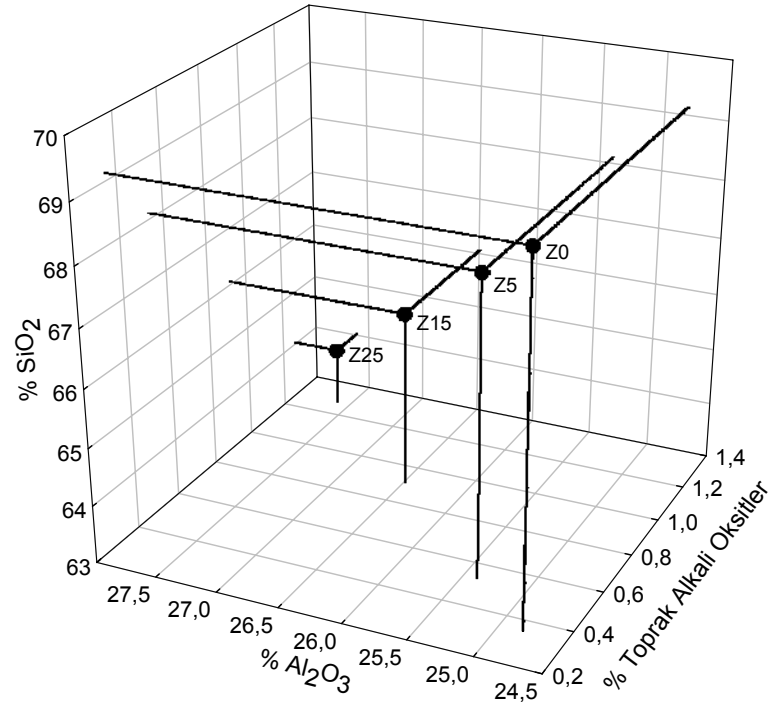
Kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimlerini tespit etmek amacıyla yapılan XRF analiz sonuçları Tablo 6.2’de görülmektedir. Deneylerde kullanılacak bileşimlere göre oluşturulan harmanların kimyasal bileşimleri ise Tablo 6.3’de yer almaktadır. Bu sonuçlara göre Şekil 6.2 ve Şekil 6.3’de görüldüğü gibi, Z0 bileşimi en fazla kuvars ve en az alumina içeren bileşimdir. Z25 ise en az kuvars ve en fazla alumina içeren bileşimdir. Ayrıca Z25’in içerdiği alkali oksit, toprak alkali oksit ve Fe₂O₃ miktarı da diğerlerine göre daha yüksektir.

Tablo 6.2. XRF analiz sonuçlarına göre hammaddelerin kimyasal bileşimi

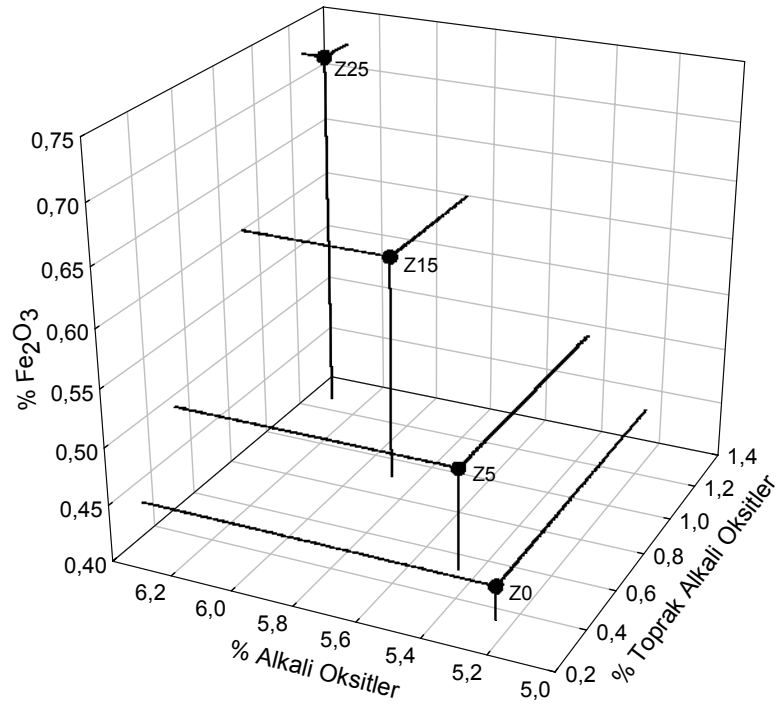
Bileşenler (%)	Hammaddeler			
	Kuvars	Feldspat (Ortoklaz)	Kaolen (Grolleg)	Zeolit
SiO ₂	99,72	65,61	54,50	79,28
Al ₂ O ₃	0,08	19,65	42,01	11,22
Na ₂ O	0,01	3,02	0,11	0,15
K ₂ O	0,06	11,09	2,10	4,22
Fe ₂ O ₃	0,05	0,12	0,85	1,20
CaO	0,05	0,37	0,07	2,52
MgO	0,01	0,12	0,34	1,22
TiO ₂	0,02	0,02	0,02	0,08
SrO	---	---	---	0,06
Rb ₂ O	---	---	---	0,03
ZnO	---	---	---	0,02

Tablo 6.3. Reçeteye göre kimyasal bileşim

Bileşenler (%)	Hammaddeler			
	Z0	Z5	Z15	Z25
SiO ₂	69,13	68,11	66,07	64,03
Al ₂ O ₃	24,82	25,39	26,49	27,61
Na ₂ O	0,96	0,97	0,98	1
K ₂ O	4,29	4,49	4,91	5,32
Fe ₂ O ₃	0,43	0,49	0,6	0,72
CaO	0,16	0,28	0,53	0,77
MgO	0,19	0,25	0,37	0,49
TiO ₂	0,02	0,02	0,03	0,04
SrO	---	0,003	0,008	0,01
Rb ₂ O	---	0,001	0,004	0,007
ZnO	---	0,001	0,004	0,008



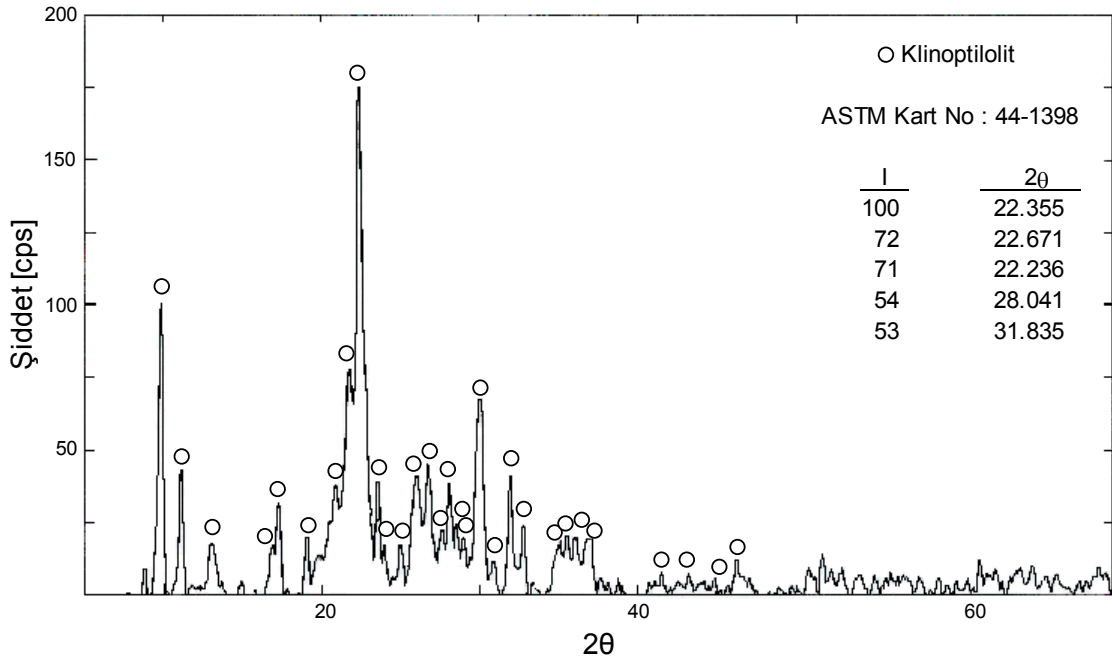
Şekil 6.2. Kullanılan bileşimlerin SiO₂, Al₂O₃ ve toprak alkali oksitleri (MgO+CaO+SrO) gösteren kimyasal kompozisyonu



Şekil 6.3. Kullanılan bileşimlerin Fe₂O₃, alkali oksitler (Na₂O+K₂O) ve toprak alkali oksitleri (MgO+CaO+SrO) gösteren kimyasal kompozisyonu

6.1.3. XRD analiz sonuçları

Bilindiği gibi tabiatta zeolit mineralinin pek çok türü vardır. Bu çalışmada kullanılan zeolitin türünü tespit etmek amacıyla yapılan XRD analiz sonuçlarına göre zeolitin klinoptilolit olduğu tespit edilmiştir. Si/Al oranı ise 4.14'tür. Tablo 6.2'den görüldüğü gibi potasyum miktarı, sodyum ve kalsiyum miktarından fazla olduğu için potasyum tipi klinoptilolit olduğu söylenebilir. Aslında zeolit yatakları genellikle başka minerallerle birlikte bulunur. Oysa Şekil 6.4'de yer alan XRD paterninden de görüldüğü gibi, sadece klinoptilolit mevcuttur. Bu da ETİBANK'dan temin edilen bu zeolitin zenginleştirilmiş olduğunun bir göstergesidir.



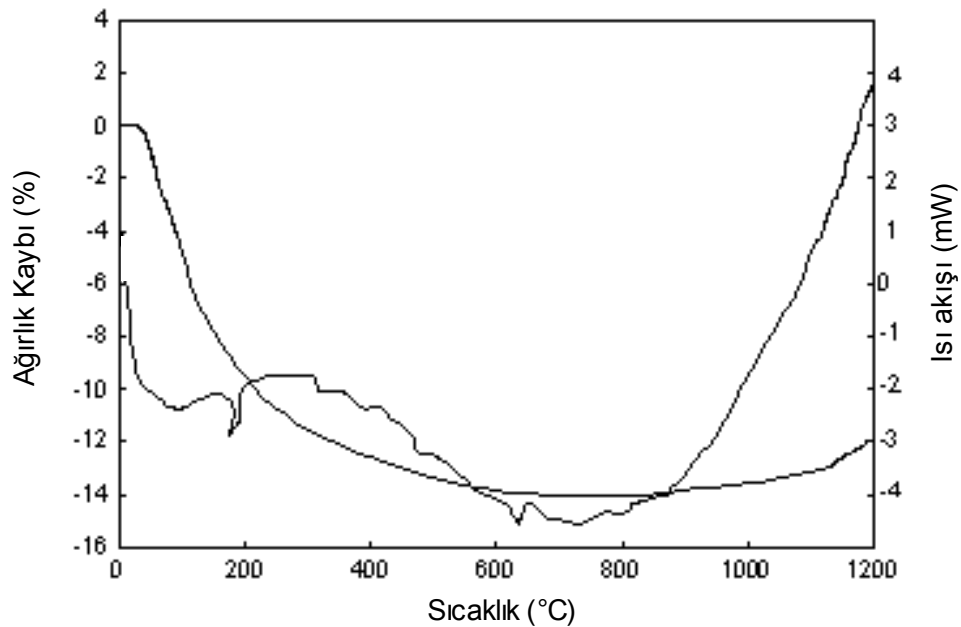
Şekil 6.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin XRD paterni

6.1.4. DTA-TG analiz sonuçları

Zeolitler kimyasal formüllerinde OH grupları olmayan fakat kristal yapılarında su molekülleri bulunan minerallerdir. Bu minerallerin pek çok türü vardır. Bu türler farklı DTA eğrileri sergiledikleri gibi, aynı tür olanlarının da farklı literatürlerde farklı DTA eğrileriyle karşılaşmak mümkündür. Genel olarak zeolitler 80-400°C

sıcaklık aralığında su kaybederler. Bazı zeolit türleri için bu sıcaklık daha da yüksektir. Ayrıca zeolitlerin yeteri kadar hızlı ısıtılmadıkları takdirde tekrar su absorplama yeteneği vardır. Geniş endotermik reaksiyon sergileyen zeolitlerde faz dönüşümleri ancak 1000°C'den sonraki sıcaklıklarda görülebilir. 1000°C'nin altında karşılaşılan ekzotermik reaksiyonlar faz dönüşümleri sonucu oluşan reaksiyonlar değil, zeolitik suyu kaybeden zeolitlerin yeniden yapılanması sonucu oluşan reaksiyonlardır [96, 97].

Bu deneysel çalışmada kullanılan zeolitin DTA ve TG eğrisi Şekil 6.5'de yer almaktadır. Görüldüğü gibi, zeolitin 10°C/dk hızla ısıtılması sırasında yapısında bir takım değişiklikler meydana gelmiştir. Malzemenin ağırlığı yaklaşık 660°C'ye kadar sürekli parabolik olarak azalmış, yaklaşık %13.745'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmiş ve 880°C'den sonra tekrar yavaş bir şekilde artmaya başlamıştır. Yaklaşık 85 ve 185°C'de iki zayıf endotermik pik ile 185 ve 1060°C arasında oldukça geniş bir endotermik pik görülmektedir. Burada düşük sıcaklıklarda görülen endotermik pikler absorplanan suyun uzaklaşmasının bir ifadesidir. Oldukça geniş olan diğer endotermik pik ise zeolitik suyun buharlaşmasıyla bozulan kristal yapının belirtisidir. 1060°C'den sonra ise ekzotermik reaksiyon oluşmaya başlamıştır.



Şekil 6.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin DTA-TG eğrisi

6.1.5. SEM görüntüsü

Şekil 6.6’da 2 mm tane boyutundaki Balıkesir-Bigadiç yöresine ait klinoptilolitin SEM görüntüsü yer almaktadır. Tane morfolojisinden, mekanik öğütme ile elde edildiği, girintili çıkıntılı düzgün olmayan gözenekli bir dış görünüme sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.6. Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin SEM görüntüsü

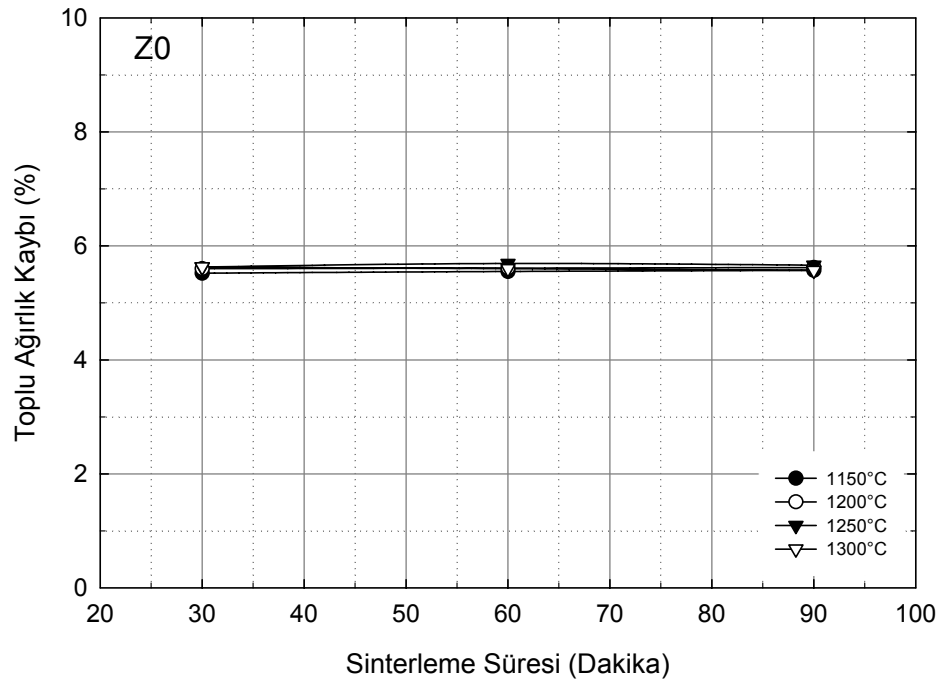
6.2. Sinterlenmiş Numunelerin Karakterizasyonu

6.2.1. Toplu ağırlık kaybının tespiti

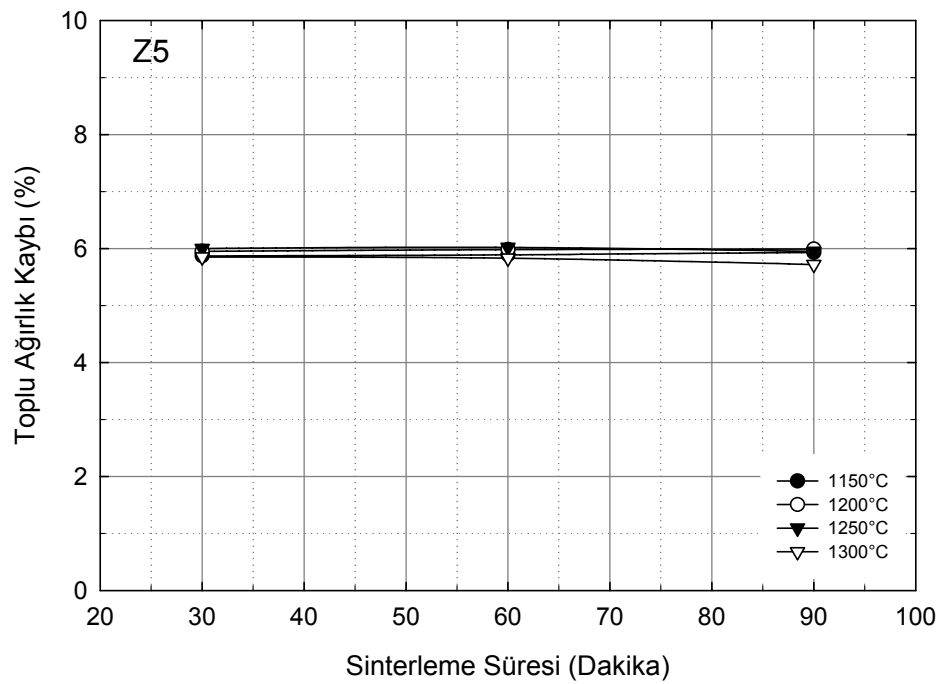
Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle üretilen malzemelerin sinterleme sonucunda ağırlık kaybında meydana gelen toplu değişimler Tablo 6.4’de yer almaktadır. Z0 bileşimi maksimum %5,69, Z5 bileşimi %6,02, Z15 bileşimi %6,75 ve Z25 bileşimi %7,89 oranında ağırlık kaybına uğramaktadır. Şekil 6.7-10’da yer alan, sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafiklerinden de görüldüğü gibi, 1150 ve 1200°C’de sinterleme süresinin artmasıyla toplu ağırlık kaybı artmakta, 1250°C, 60 dakikada maksimum olmakta, daha sonraki sıcaklık ve süre artışlarında ise önemsenmeyecek kadar azalmaktadır.

Tablo 6.4. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen toplu ağırlık kaybı değerleri

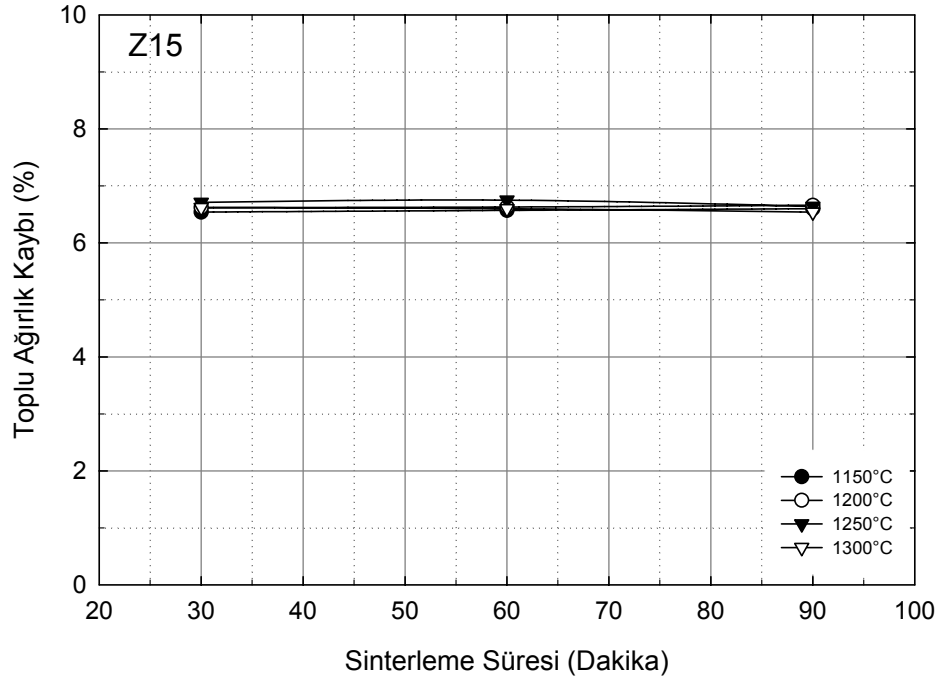
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Toplu Ağırlık Kaybı (%)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	5,52 ± 0,10	5,87 ± 0,02	6,54 ± 0,02	7,38 ± 0,03
	60	5,55 ± 0,20	5,89 ± 0,03	6,57 ± 1,35	7,40 ± 0,05
	90	5,57 ± 0,02	5,93 ± 0,02	6,60 ± 0,05	7,51 ± 0,02
1200	30	5,60 ± 0,03	5,95 ± 0,02	6,62 ± 0,05	7,56 ± 0,01
	60	5,61 ± 0,04	5,98 ± 0,04	6,63 ± 0,03	7,59 ± 0,03
	90	5,62 ± 0,02	5,99 ± 0,04	6,66 ± 0,05	7,62 ± 0,04
1250	30	5,63 ± 0,01	6,00 ± 0,03	6,71 ± 0,03	7,70 ± 0,01
	60	5,69 ± 0,04	6,02 ± 0,02	6,75 ± 0,01	7,89 ± 0,89
	90	5,66 ± 0,03	5,95 ± 0,01	6,64 ± 0,03	7,34 ± 0,04
1300	30	5,63 ± 0,01	5,85 ± 0,16	6,62 ± 0,02	7,32 ± 0,03
	60	5,60 ± 0,01	5,83 ± 0,01	6,60 ± 0,04	7,29 ± 0,06
	90	5,57 ± 0,02	5,72 ± 0,03	6,54 ± 0,03	7,25 ± 0,03



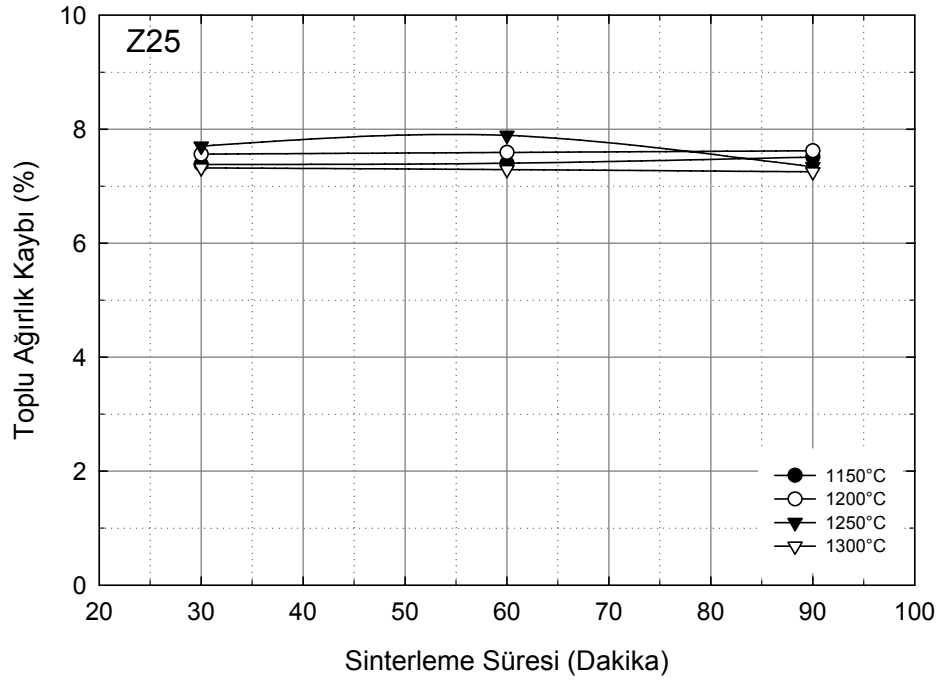
Şekil 6.7. Z0 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi



Şekil 6.8. Z5 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

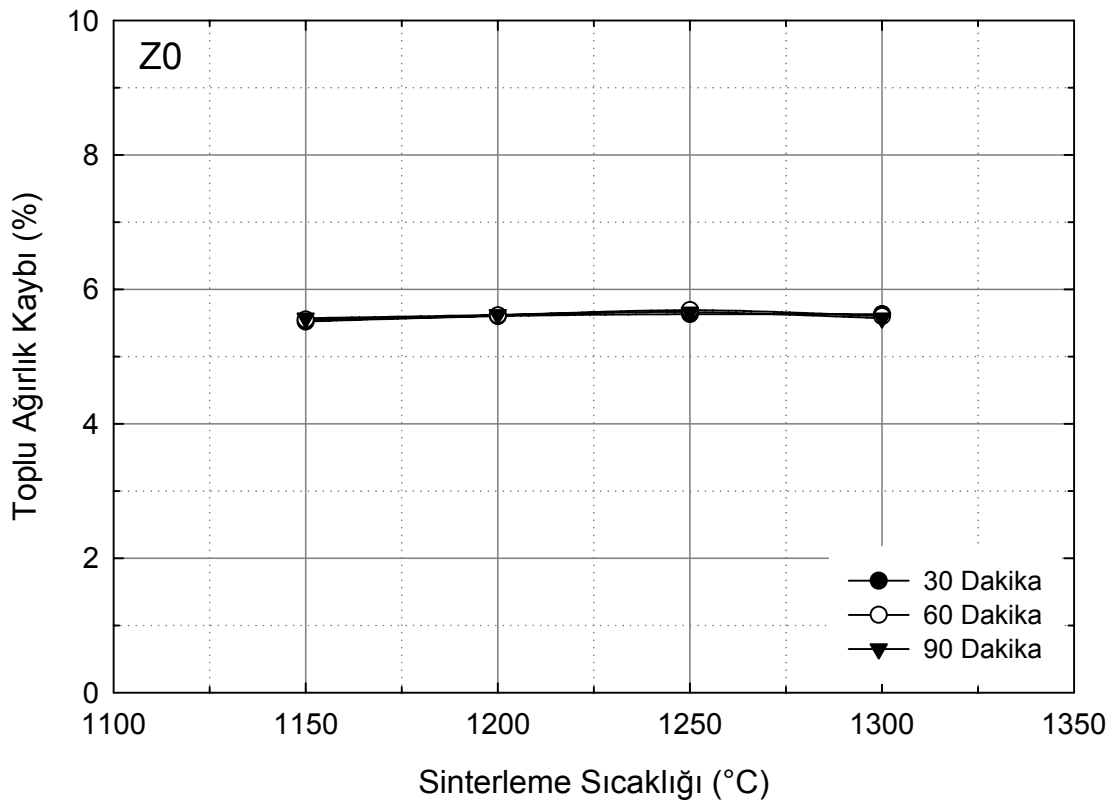


Şekil 6.9. Z15 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

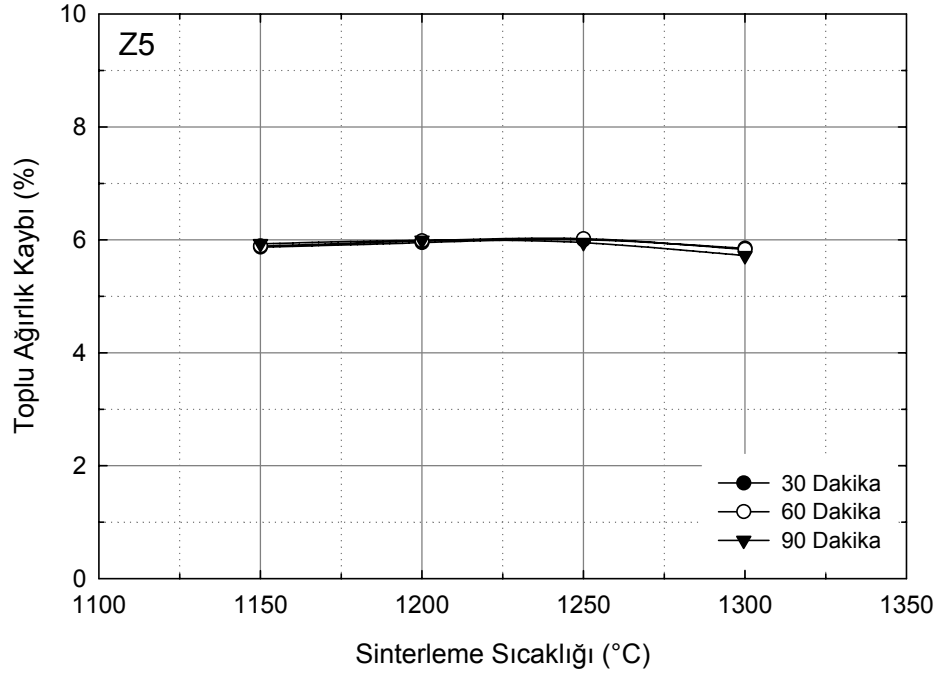


Şekil 6.10. Z25 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

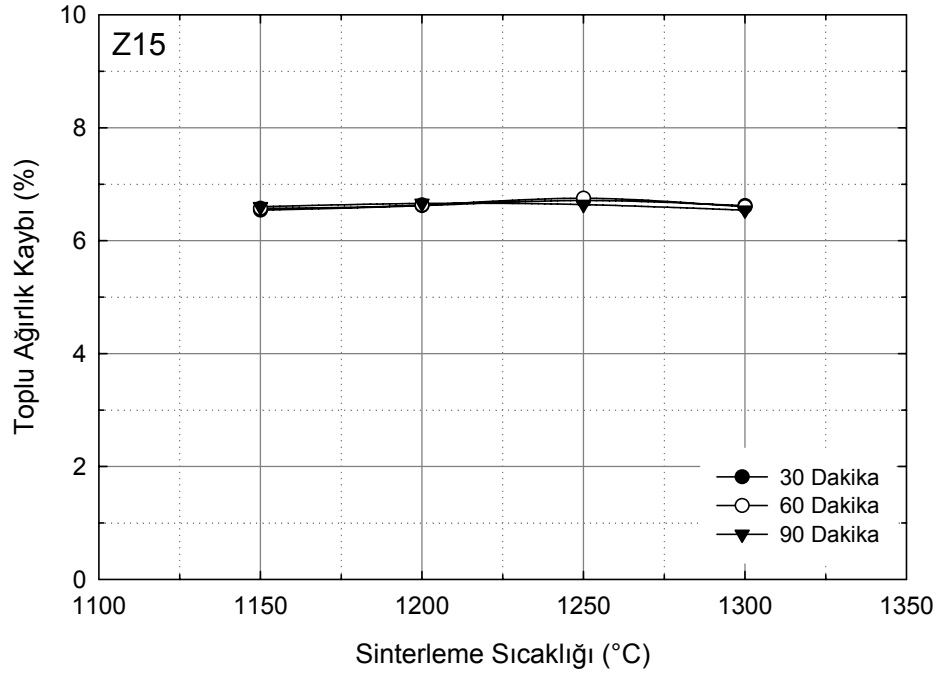
Şekil 6.11’de yer alan, Z0 bileşiminin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafiğinden de görüldüğü gibi, 1250°C’ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla birlikte artmaktadır. 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde maksimum ağırlık kaybı 30 dakika sinterleme süresinde ise minimum toplu ağırlık kaybı meydana gelmekte ve 1300°C sinterleme sıcaklığında ise toplu ağırlık kaybı düşmektedir. Şekil 6.12-14’de yer alan, sırasıyla Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı grafiklerinde ise 1250°C’ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla birlikte toplu ağırlık kaybı artmaktadır. 1250°C’de ise 60 dakika sinterleme süresinde maksimum ağırlık kaybı 90 dakika sinterleme süresinde ise minimum toplu ağırlık kaybı meydana gelmekte ve 1300°C’de sinterleme süresinin artmasıyla birlikte toplu ağırlık kaybı önemsenmeyecek kadar düşmektedir.



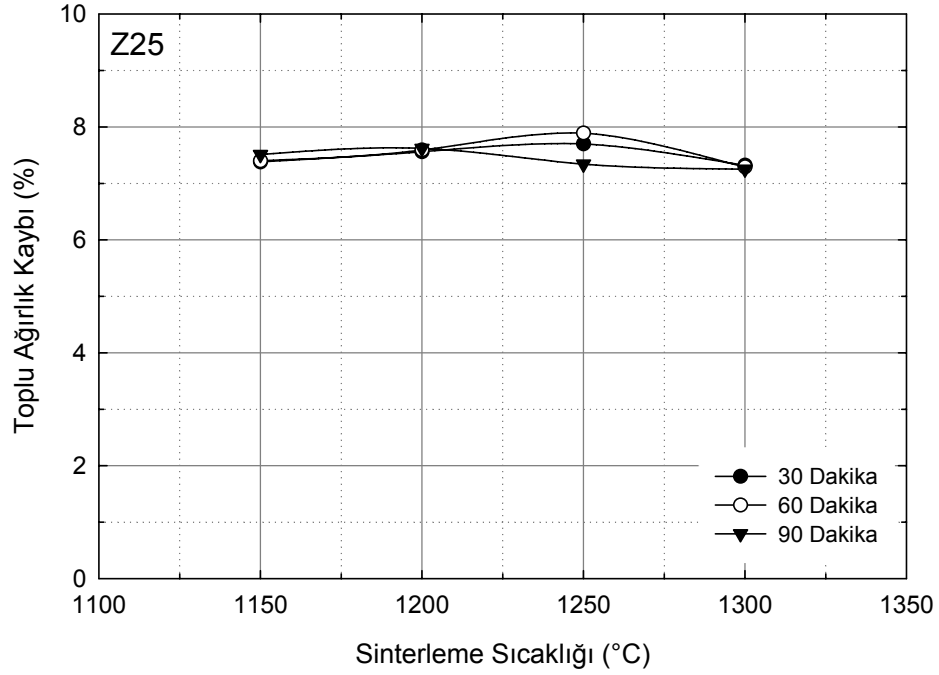
Şekil 6.11. Z0 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi



Şekil 6.12. Z5 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

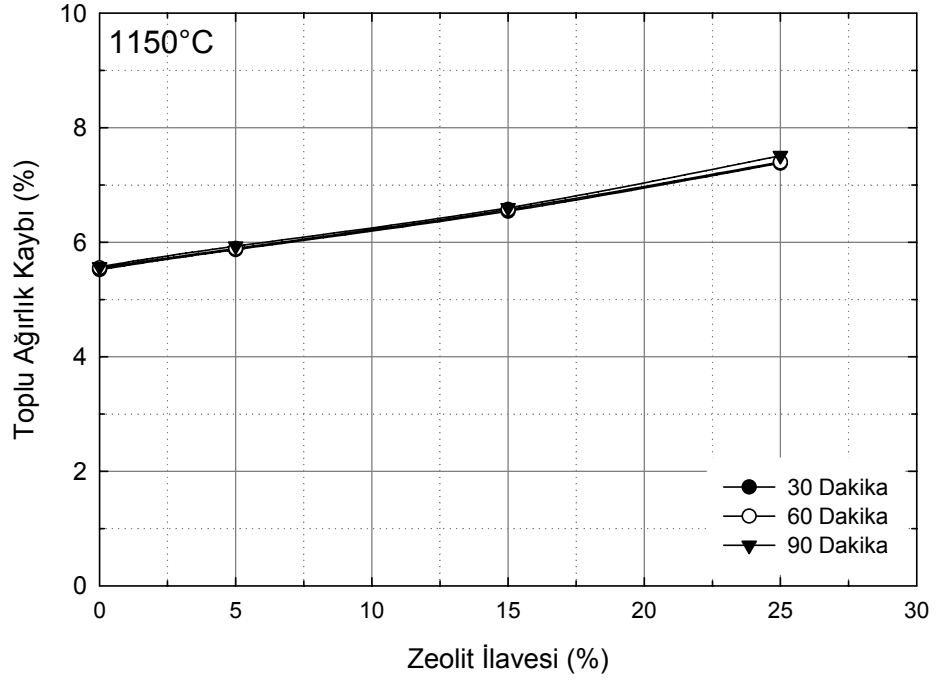


Şekil 6.13. Z15 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

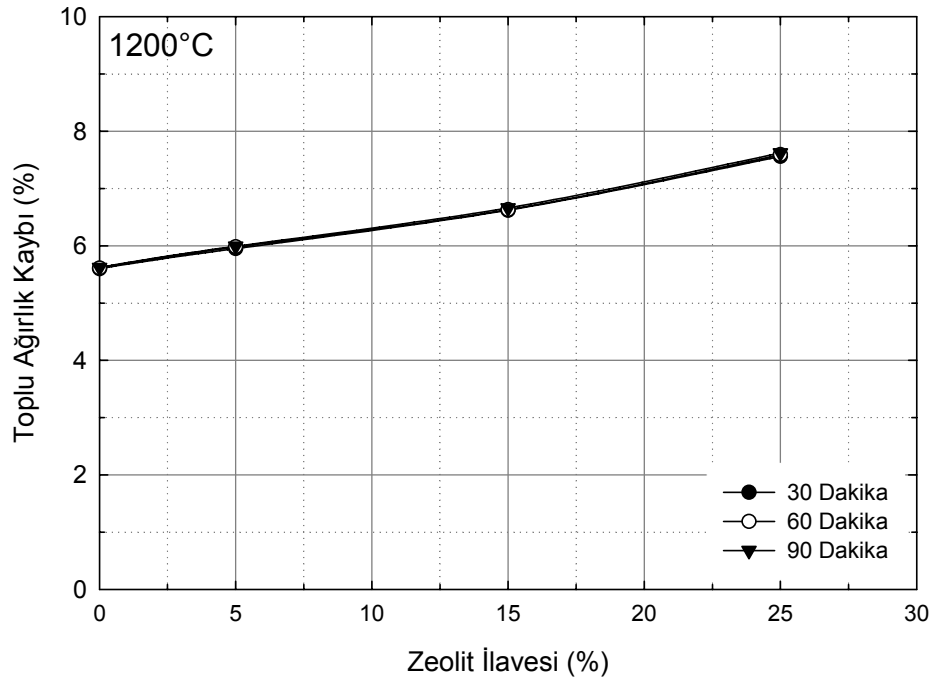


Şekil 6.14. Z25 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

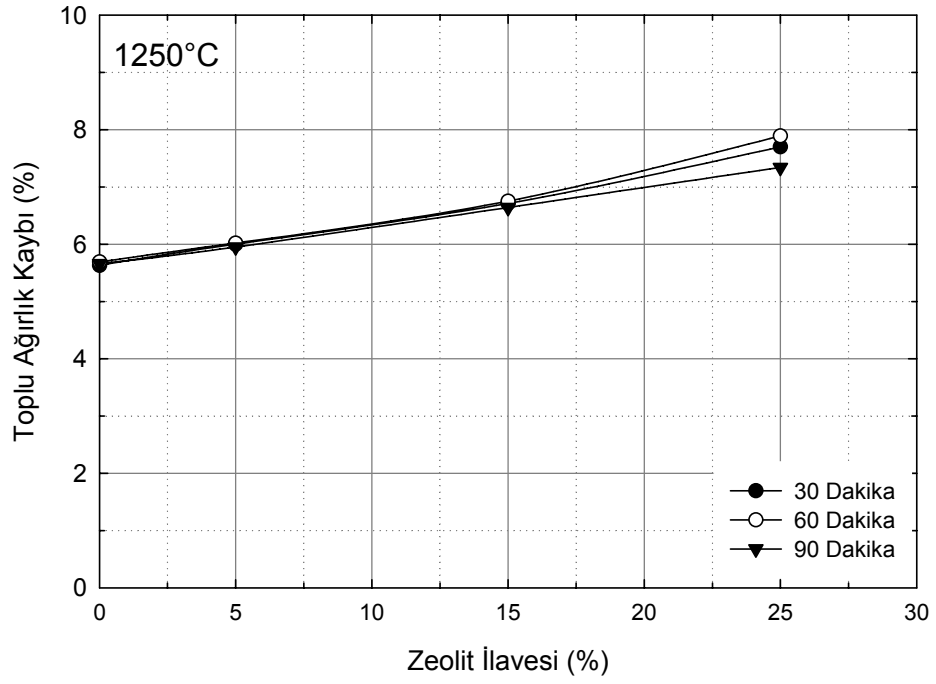
Şekil 6.15’de yer alan 1150°C’de zeolit ilavesiyle toplu ağırlık kaybı değişimi grafiğine göz atılacak olursa bu sıcaklıkta, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte toplu ağırlık kaybının arttığı görülecektir. Süreler arasındaki ağırlık kaybının da fazla olmadığı aşıkardır. 1200°C sinterleme sıcaklığında zeolit ilavesiyle toplu ağırlık kaybı değişiminin bulunduğu Şekil 6.16’da yine aynı şey görülmektedir. Bu sıcaklıkta süreler arasındaki ağırlık değişimi 1150°C sıcaklığa göre daha düşüktür. 1250°C’ de de zeolit ilavesiyle ağırlık kaybı artmakta, ancak diğer grafiklerden ve diğer bileşimlerden farklı olarak Z25 bileşiminde süreler arasındaki ağırlık kaybı farkı bariz olarak görülmektedir (Şekil 6.17). 1300°C’de ise yine zeolit ilavesiyle ağırlık kaybı artmakta, diğer grafiklere kıyasla süre arttıkça ağırlık kaybı azalmaktadır (Şekil 6.18).



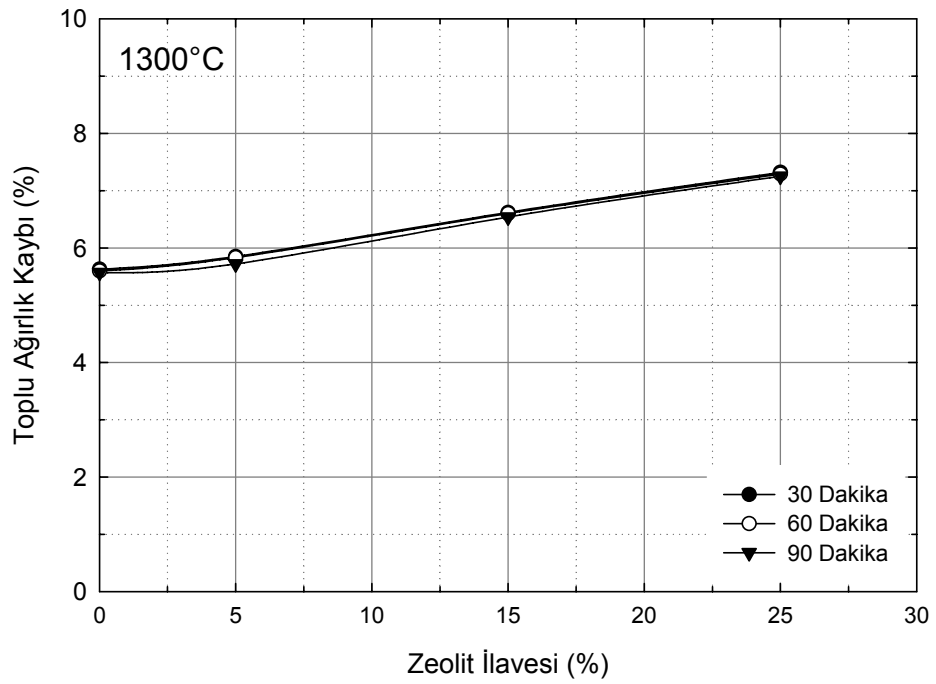
Şekil 6.15. 1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi



Şekil 6.16. 1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi



Şekil 6.17. 1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi



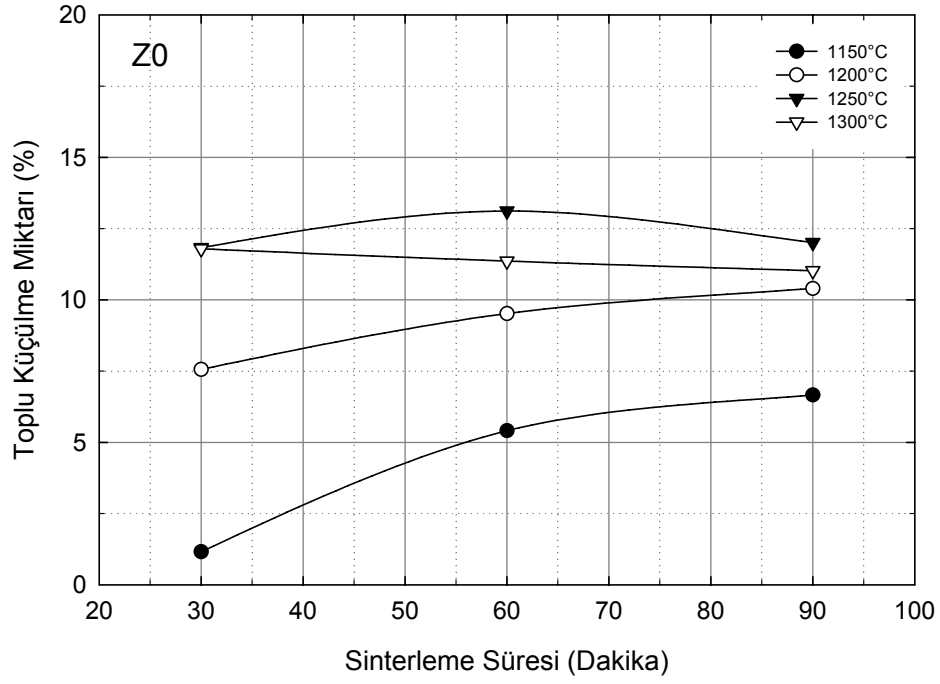
Şekil 6.18. 1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu ağırlık kaybı değişimi

6.2.2. Toplu küçülme miktarının tespiti

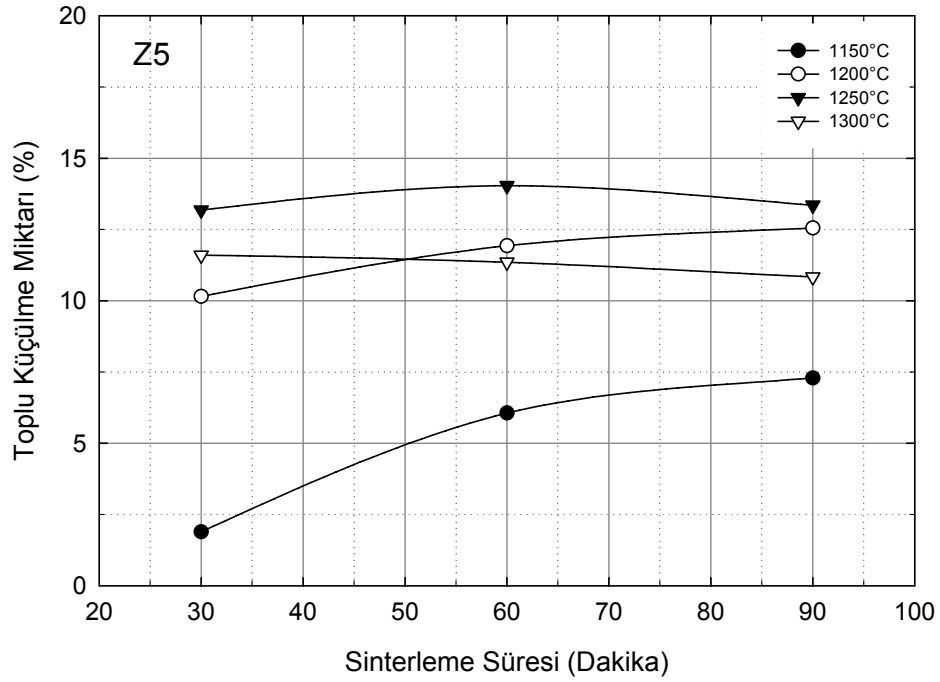
Üretilen malzemelerin sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle toplu küçülme miktarlarında meydana gelen değişiklikleri görmek amacıyla yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Tablo 6.5’de yer almaktadır. Tabloya bakıldığında Z0 bileşiminde maksimum %13,12, Z5 bileşiminde %14,04, Z15 bileşiminde %15,89 ve Z25 bileşiminde ise %17,34 oranında toplu küçülme meydana geldiği görülecektir. Şekil 6.19-21’de yer alan, sırasıyla Z0, Z5 ve Z15 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme grafiklerinden görüldüğü gibi, 1250°C’ye kadar sinterleme süresinin artmasıyla toplu küçülme artmakta, 1250°C’de 60 dakikadan sonra düşmektedir. Ancak Z25 bileşiminin yer aldığı Şekil 6.22’de durumun farklı olduğu görülmektedir. Z25 bileşiminde maksimum toplu küçülme 1200°C’de 60 dakika sinterlemeyle elde edilmektedir. Bu sıcaklıktan sonraki sıcaklıklarda artan süreyle düşmektedir.

Tablo 6.5. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen toplu küçülme miktarı değerleri

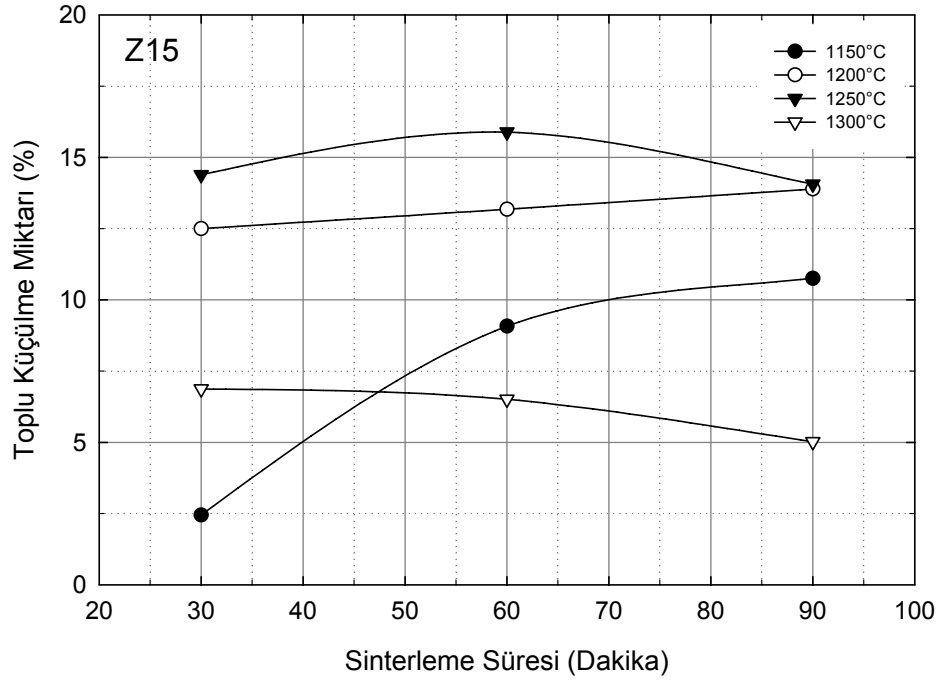
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Toplu Küçülme Miktarı (%)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	1,16 ± 1,01	1,89 ± 1,83	2,45 ± 1,17	9,77 ± 2,38
	60	5,41 ± 1,18	6,06 ± 1,45	9,08 ± 2,23	13,59 ± 2,31
	90	6,66 ± 1,48	7,29 ± 2,09	10,75 ± 1,98	15,48 ± 1,17
1200	30	7,56 ± 2,11	10,15 ± 2,04	12,5 ± 1,83	16,33 ± 1,47
	60	9,52 ± 2,22	11,93 ± 1,99	13,18 ± 0,90	17,34 ± 2,57
	90	10,4 ± 1,67	12,55 ± 1,2	13,89 ± 1,10	16,88 ± 0,84
1250	30	11,83 ± 2,12	13,18 ± 1,24	14,39 ± 0,88	16,59 ± 1,18
	60	13,12 ± 1,04	14,04 ± 0,74	15,89 ± 1,17	16,50 ± 2,1
	90	12,01 ± 1,49	13,35 ± 0,88	14,06 ± 0,80	16,23 ± 1,19
1300	30	11,79 ± 1,37	11,6 ± 1,18	6,87 ± 2,11	6,01 ± 1,84
	60	11,36 ± 2,31	11,35 ± 1,17	6,51 ± 2,37	5,78 ± 0,72
	90	11,02 ± 0,92	10,83 ± 1,01	5,02 ± 2,26	4,79 ± 2,33



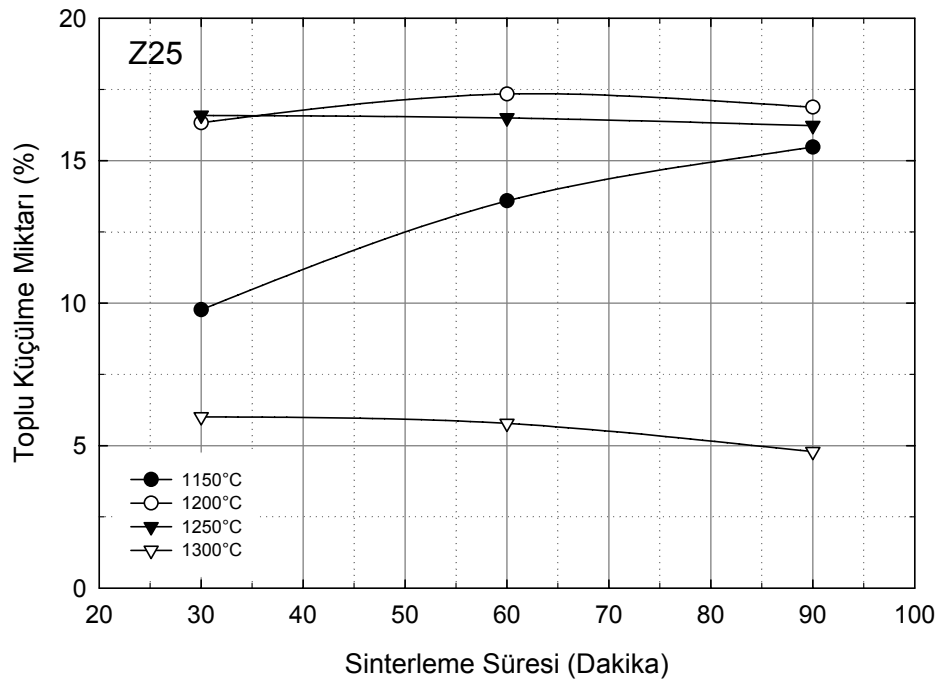
Şekil 6.19. Z0 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi



Şekil 6.20. Z5 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

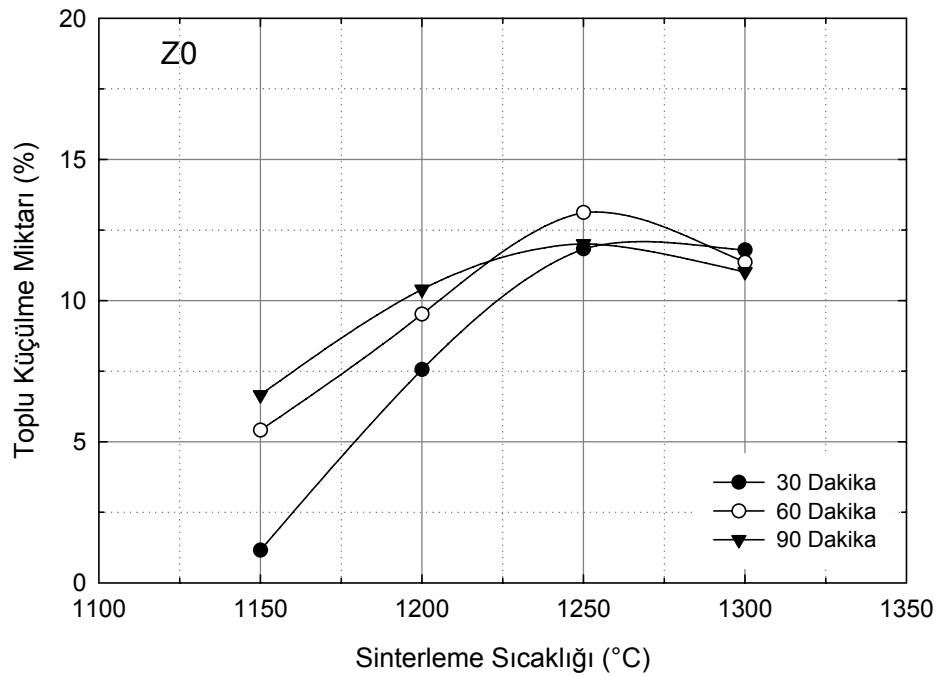


Şekil 6.21. Z15 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

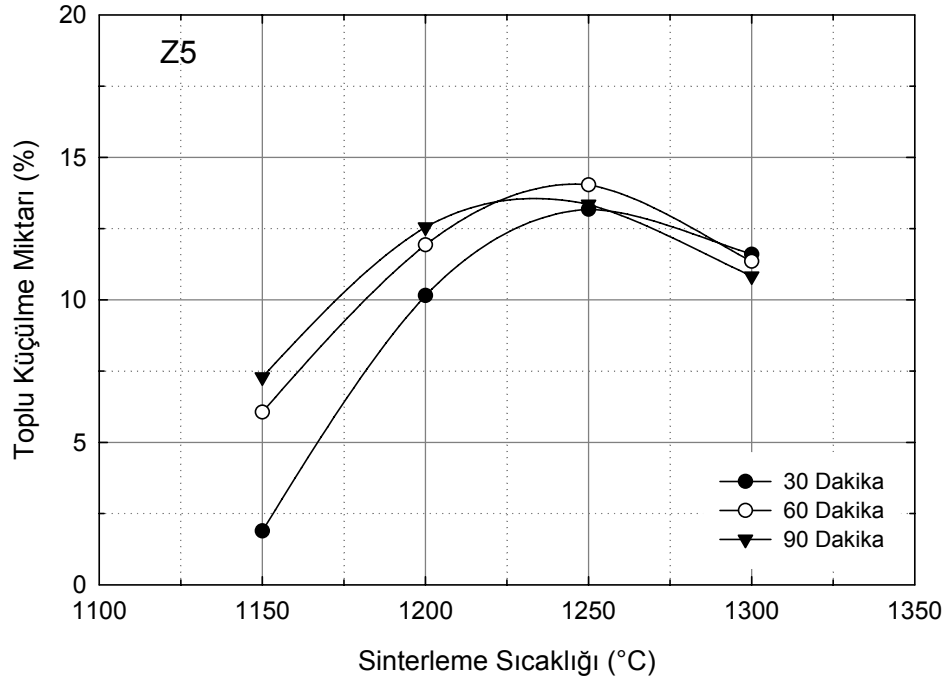


Şekil 6.22. Z25 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

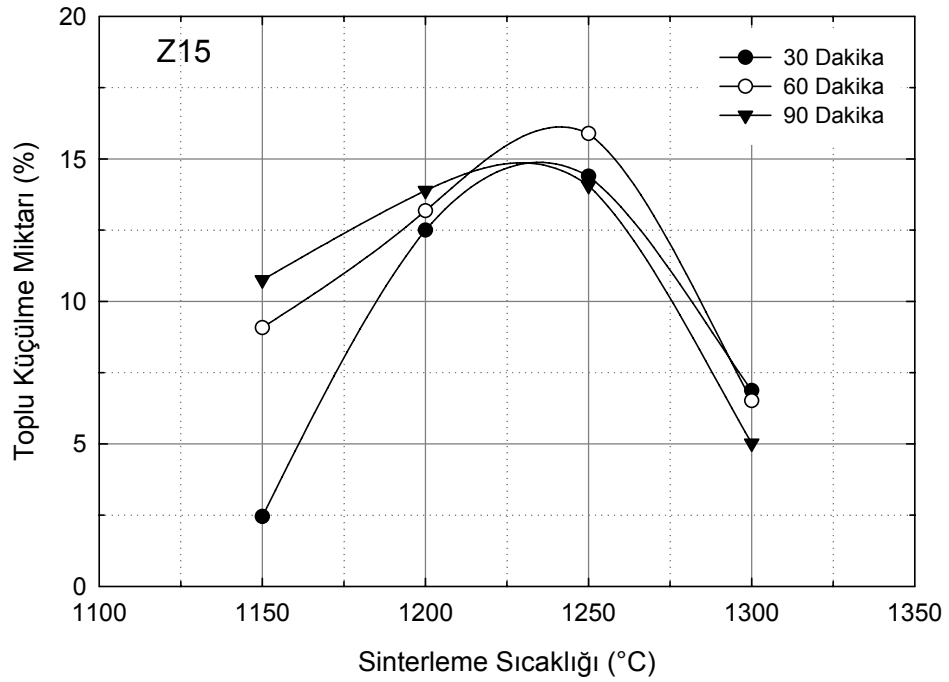
Şekil 6.23-24’de yer alan Z0 ve Z5 bileşimine ait grafiklerde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme değişimi görülmektedir. Her iki bileşimde de 1250°C’ye kadar sinterleme sıcaklığının artmasıyla toplu küçülme artmaktadır. Bu sıcakta her iki bileşimde de maksimum toplu küçülme 60 dakikada, minimum toplu küçülme ise 30 dakikada elde edilmektedir. Z15 bileşiminin sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme grafiğinde ise (Şekil 6.25) yine 1250°C’ye kadar artan sinterleme sıcaklığıyla toplu küçülme artmakta ancak diğer bileşimlerden farklı olarak bu bileşimde bu sıcaklıkta maksimum toplu küçülme 60 dakikada minimum toplu küçülme ise 90 dakikada elde edilmektedir. Şekil 6.26’da verilen Z25 bileşiminin toplu küçülme grafiğinde ise 1200°C’de 60 dakikada maksimum toplu küçülme, 30 dakikada ise minimum toplu küçülme meydana gelmektedir. Bu sinterleme sıcaklığından sonraki sıcaklıklarda toplu küçülme düşüş göstermektedir. Toplu küçülmenin düşük olmasının anlamı numunelerin kalınlığında (yüksekliğinde) ve genişliğinde artış meydana gelmesidir. Yani numunelerde sinterleme sonrası çarpılmalar oluşmaktadır.



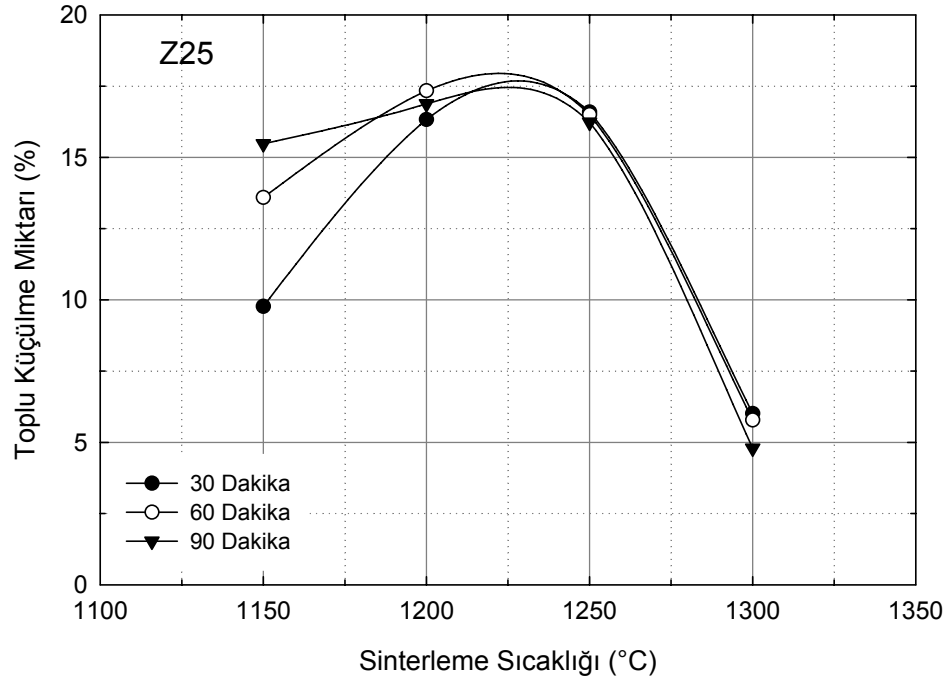
Şekil 6.23. Z0 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi



Şekil 6.24. Z5 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

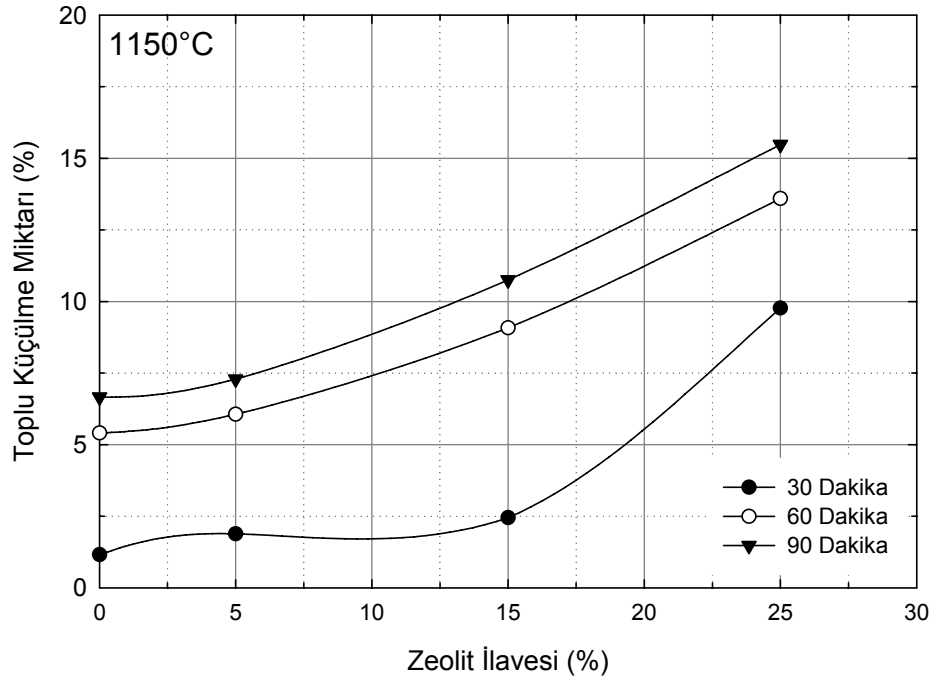


Şekil 6.25. Z15 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

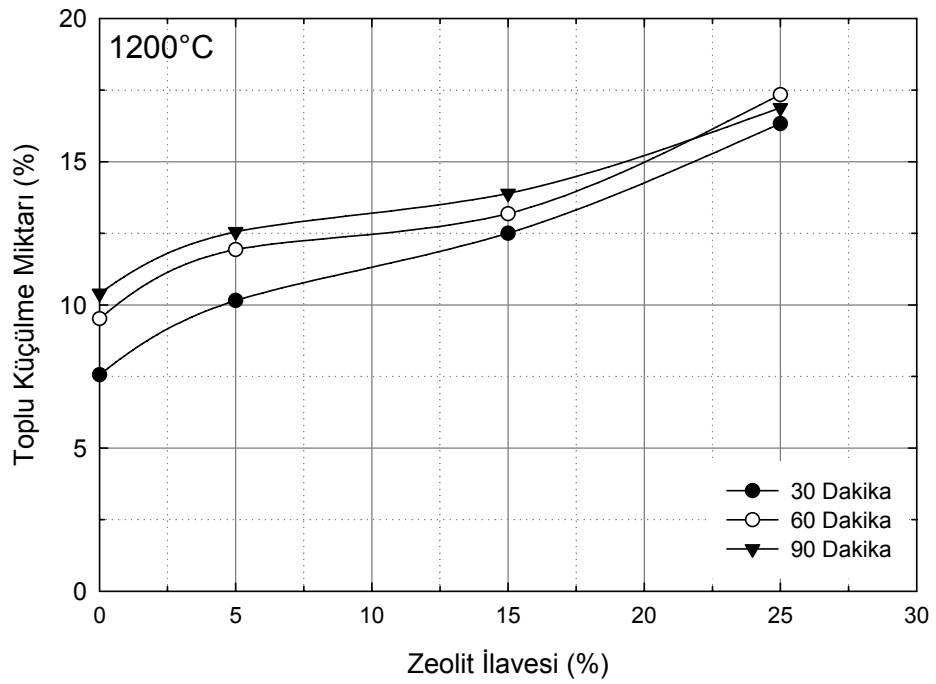


Şekil 6.26. Z25 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

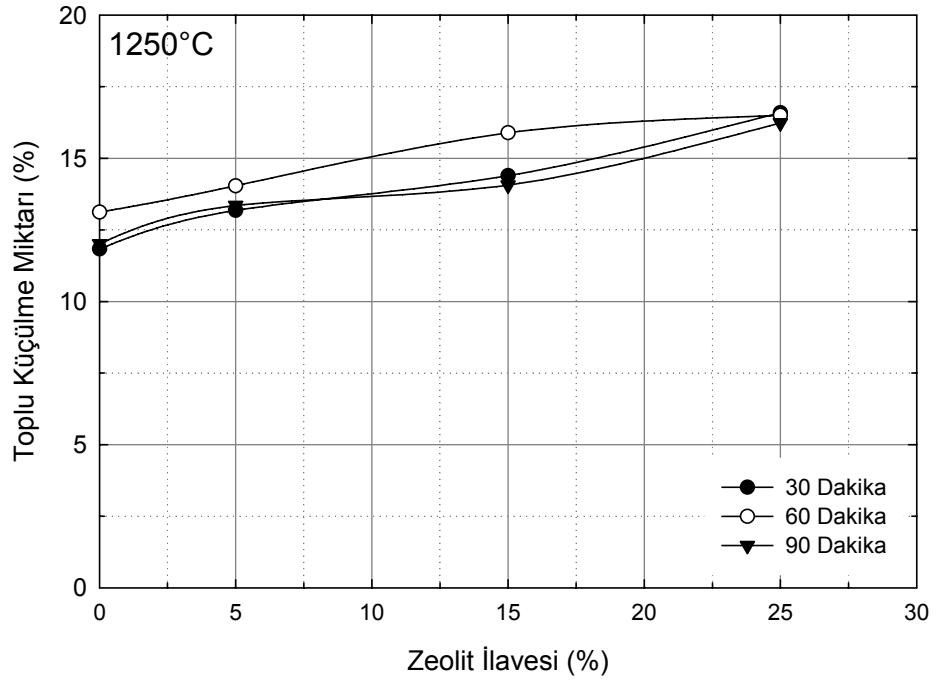
Zeolit ilavesinin etkisini görmek amacıyla çizilen grafiklerde (Şekil 6.27-30) görüldüğü gibi, 1150°C’de zeolit ilavesinin artmasıyla toplu küçülmede artma meydana geldiği ve bu sıcaklıkta 30 dakika ile diğer süreler arasında bariz bir fark olmaktadır. 60 dakika ile 90 dakika sinterleme süreleri arasındaki toplu küçülme miktarı farkı çok fazla değildir. 1200°C’de de zeolit ilavesiyle toplu küçülme miktarı artmaktadır. Z0, Z5 ve Z15 bileşimlerinde süre artışıyla toplu küçülme artmakta, Z25 bileşiminde ise diğer grafiklerden de görüldüğü gibi, maksimum toplu küçülmenin 60 dakikada gerçekleştiği açık bir şekilde görülmektedir. Tüm bileşimlerde 1250°C’de maksimum toplu küçülme 60 dakika sinterleme süresinde elde edilirken, 1300°C’de sinterleme süresinin ve zeolit ilavesinin artmasıyla toplu küçülme miktarında düşüş görülmektedir.



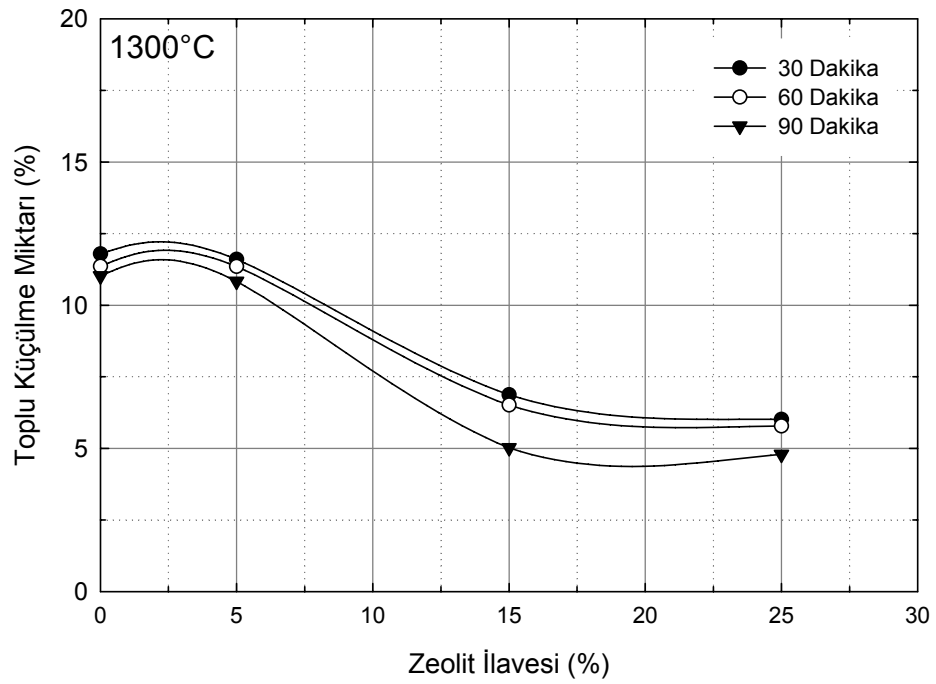
Şekil 6.27. 1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu k  c  lme miktarı değişimi



Şekil 6.28. 1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu k  c  lme miktarı değişimi

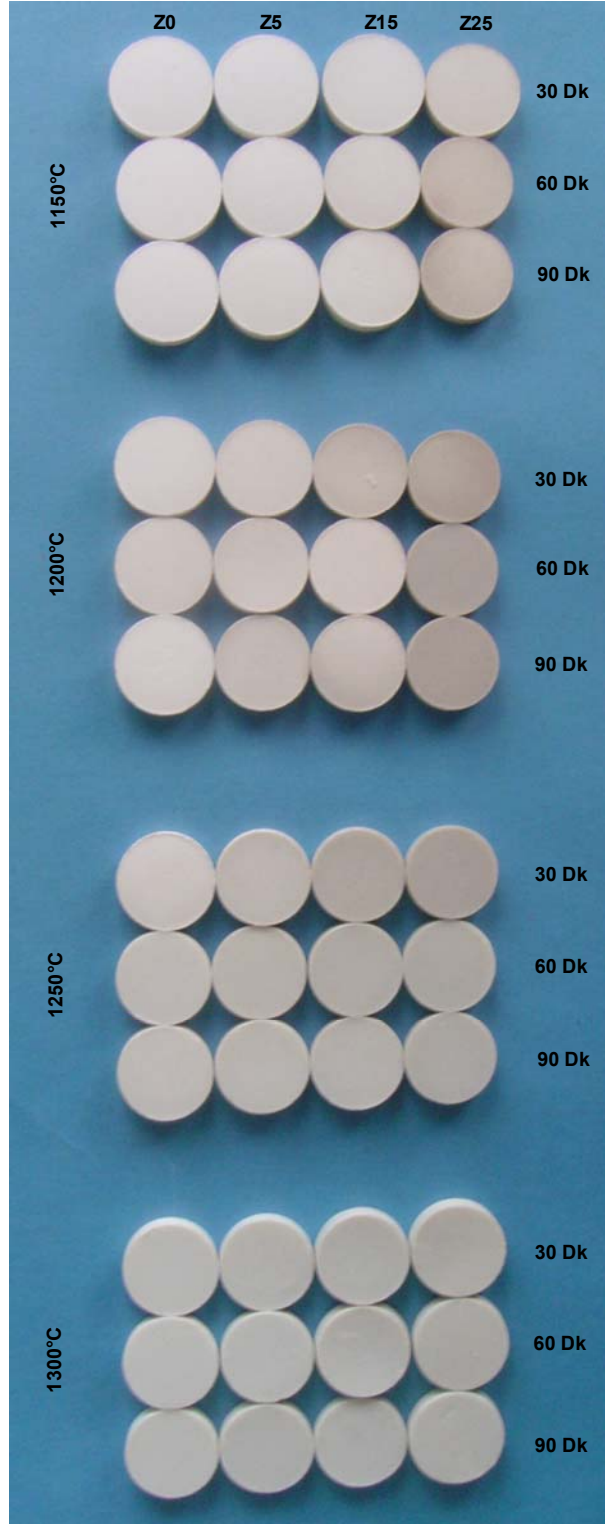


Şekil 6.29. 1250 C'de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi



Şekil 6.30. 1300 C'de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu küçülme miktarı değişimi

Sıcaklık, süre ve zeolit ilavesine bağılı olarak meydana gelen küçülmeler ve ebat farklılıkları üretilen numunelerin makro fotoğraflarının bulunduğu Şekil 6.31’de görülmekte ve yukarıdaki sonuçları doğrulamaktadır.



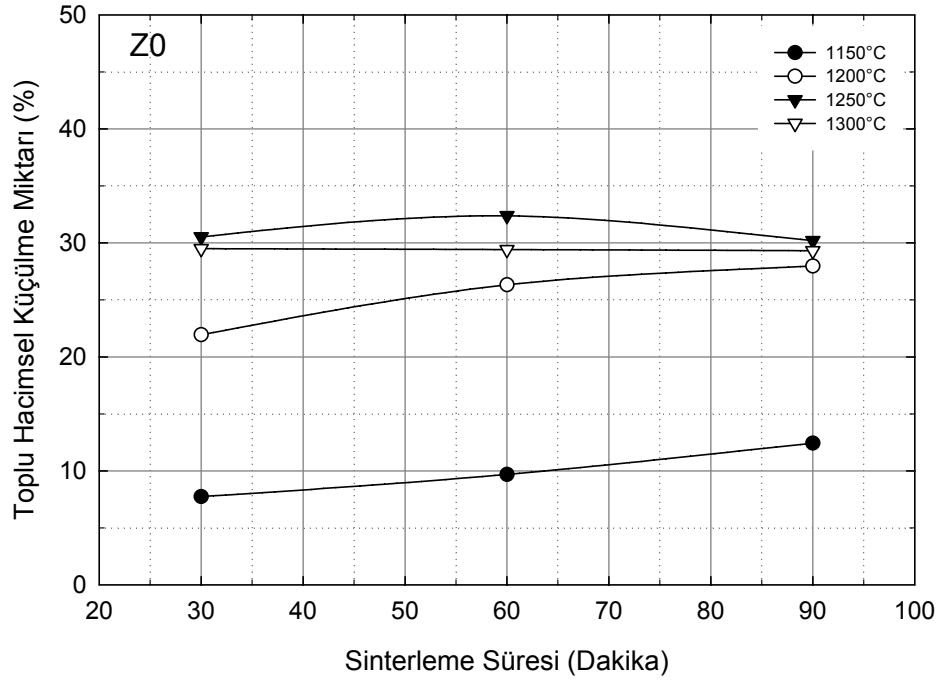
Şekil 6.31. Üretilen numunelerin sinterleme sonrası makro fotoğrafı

6.2.3. Toplu hacimsel küçülme miktarının tespiti

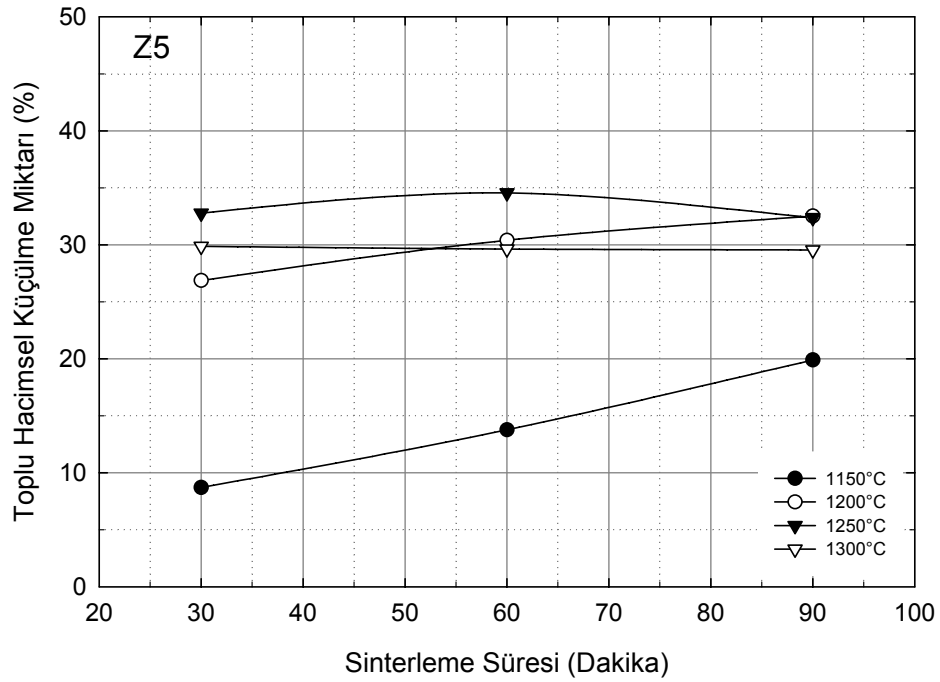
Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle üretilen malzemelerin hacimlerinde meydana gelen toplu değişimler Tablo 6.6'da yer almaktadır. Z0 bileşimi maksimum %32,38, Z5 bileşimi %34,55, Z15 bileşimi %35,47 ve Z25 bileşimi %39,46 oranında hacimsel küçülme göstermektedir. Şekil 6.32-35'de yer alan, sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme grafiklerinden görüldüğü gibi, Z0 ve Z5 bileşimlerinde 1250°C'ye kadar sinterleme süresinin artmasıyla toplu hacimsel küçülme artmakta, 1250°C'de 60 dakikadan sonra düşmektedir. Z15 ve Z25 bileşimlerinde ise 1200°C sıcaklıkta 60 dakika sinterleme süresinde maksimum hacimsel küçülme meydana gelmekte daha sonraki sıcaklıklardaki sürelerde hacimsel küçülme düşmektedir.

Tablo 6.6. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen toplu hacimsel küçülme miktarı değerleri

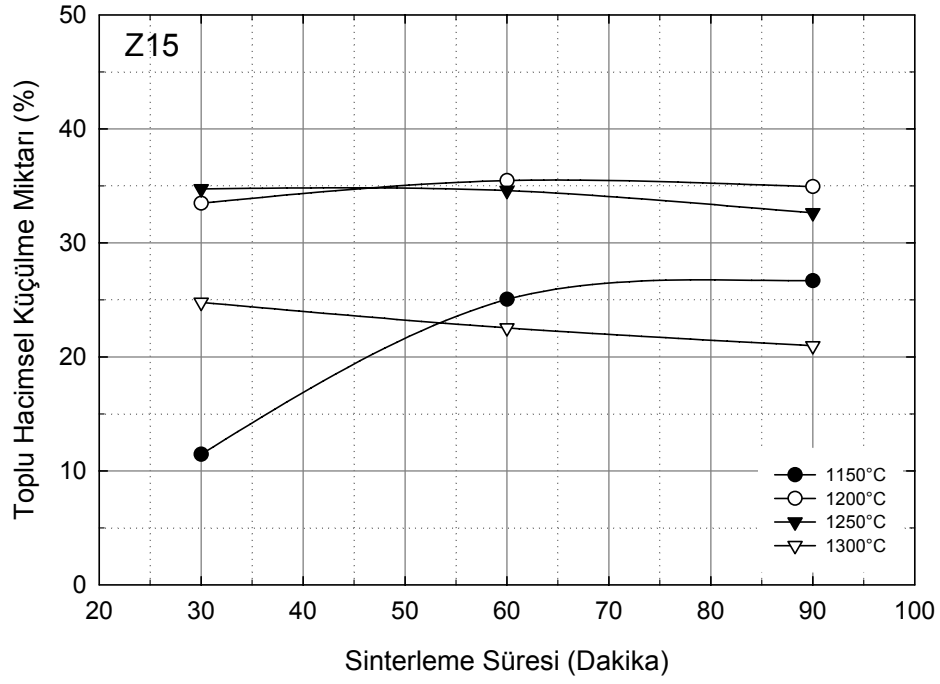
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Toplu Hacimsel Küçülme (%)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	7,73 ± 1,91	8,71 ± 2,23	11,45 ± 2,56	26,82 ± 3,72
	60	9,68 ± 3,74	13,77 ± 2,16	25,05 ± 2,63	32,06 ± 3,35
	90	12,42 ± 3,00	19,89 ± 3,63	26,68 ± 3,99	36,42 ± 1,15
1200	30	21,93 ± 3,28	26,86 ± 3,59	33,48 ± 2,35	38,23 ± 1,61
	60	26,32 ± 2,95	30,40 ± 3,12	35,47 ± 0,62	39,46 ± 1,23
	90	27,97 ± 2,12	32,52 ± 1,51	34,93 ± 1,32	37,93 ± 0,83
1250	30	30,52 ± 1,35	32,77 ± 1,03	34,74 ± 0,77	37,67 ± 1,01
	60	32,38 ± 1,16	34,55 ± 0,91	34,59 ± 1,42	37,61 ± 1,03
	90	30,20 ± 2,28	32,38 ± 0,63	32,63 ± 3,64	37,18 ± 1,39
1300	30	29,49 ± 1,71	29,86 ± 1,57	24,78 ± 2,56	23,54 ± 1,29
	60	29,41 ± 2,48	29,62 ± 3,38	22,54 ± 2,13	21,87 ± 1,48
	90	29,31 ± 0,8	29,54 ± 1,36	20,97 ± 2,20	19,90 ± 2,55



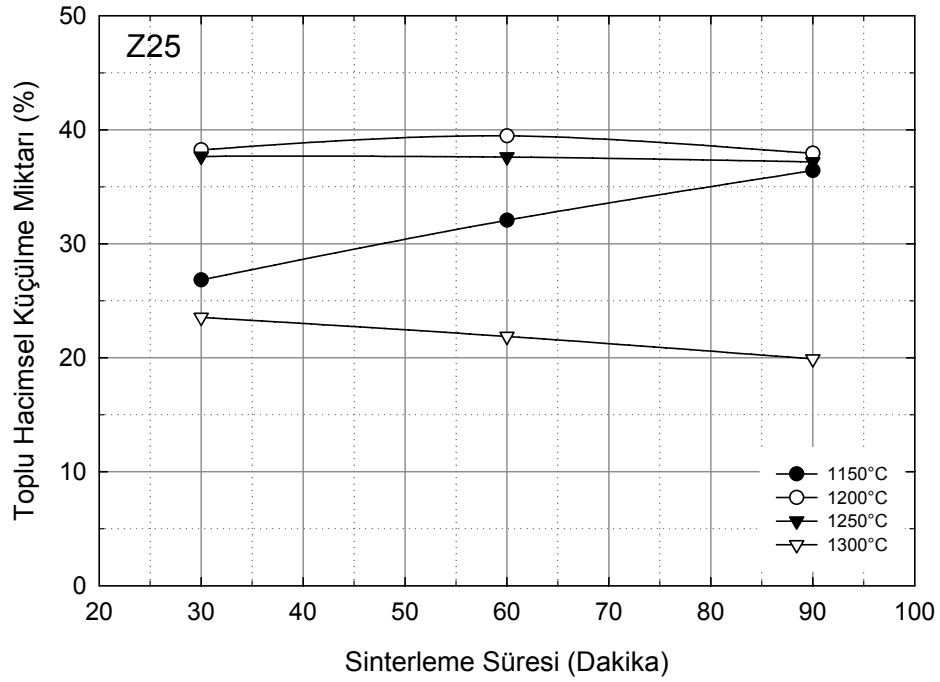
Şekil 6.32. Z0 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi



Şekil 6.33. Z5 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

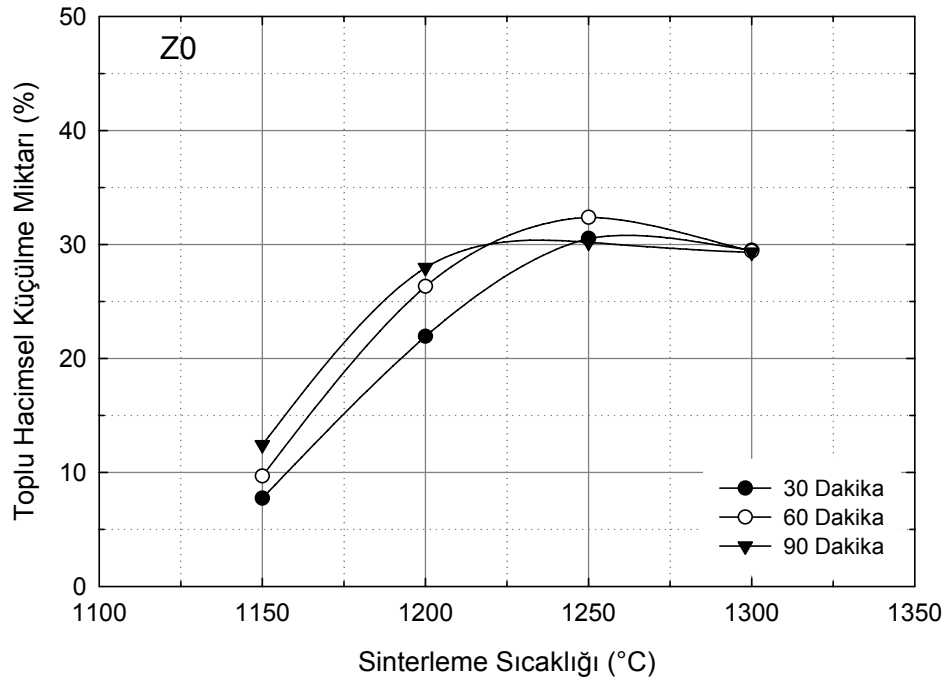


Şekil 6.34. Z15 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

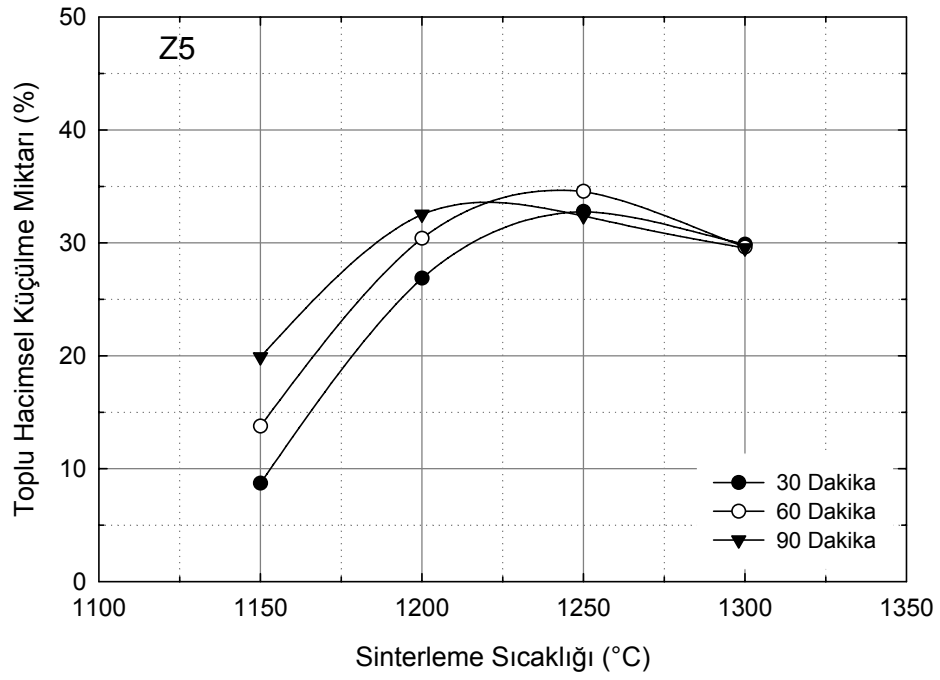


Şekil 6.35. Z25 bileşiminde sinterleme süresine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

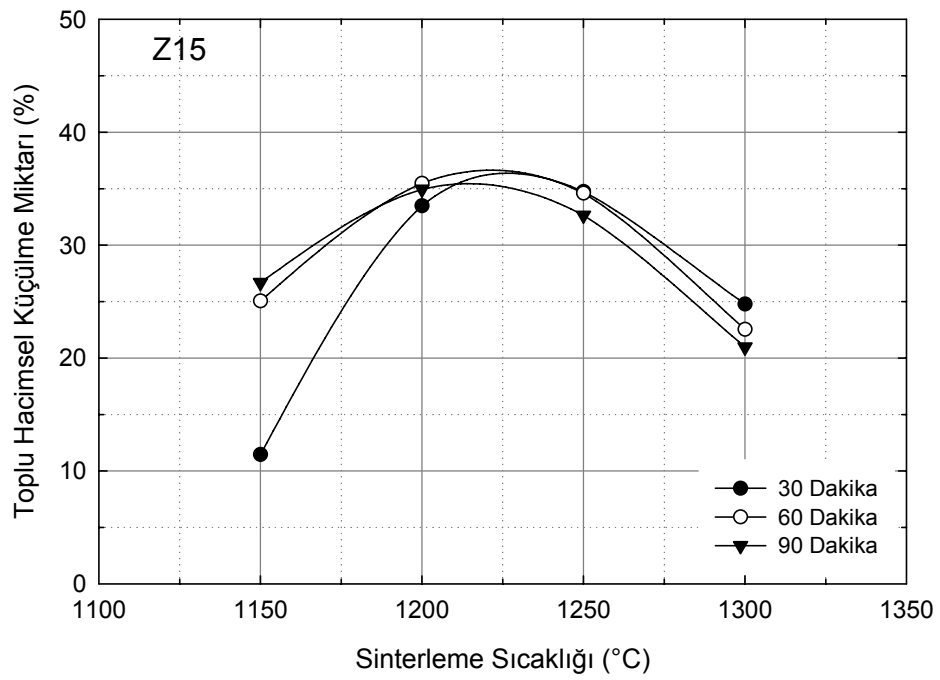
Şekil 6.36-37’de yer alan, Z0 ve Z5 bileşimlerinin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı grafiğinden görüldüğü gibi, 1250°C’ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında toplu hacimsel küçülme artmaktadır. 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde maksimum hacimsel küçülme meydana gelmekte ve 1300°C’de sinterleme süresinin artmasıyla birlikte önemsenmeyecek kadar az bir miktarda düşüş görülmektedir. Şekil 6.38-39’da yer alan, sırasıyla Z15 ve Z25 bileşimlerinin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı grafiklerinde ise 1200°C’de 60 dakika sinterleme süresinde maksimum hacimsel küçülme meydana gelmekte, bundan sonraki sıcaklıklarda sinterleme süresinin artmasıyla beraber toplu hacimsel küçülme miktarı düşmektedir.



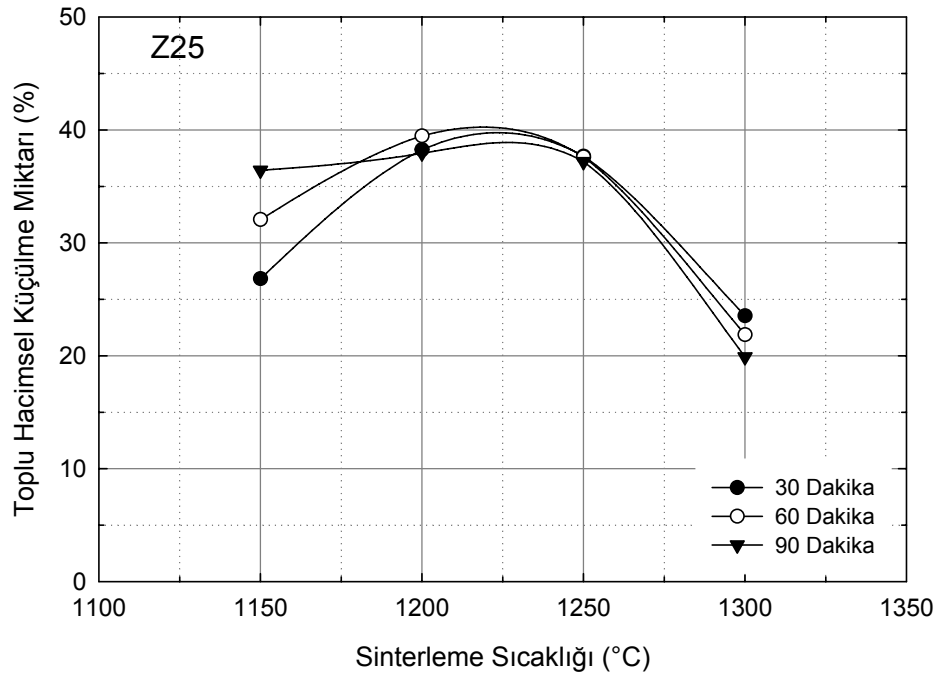
Şekil 6.36. Z0 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi



Şekil 6.37. Z5 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

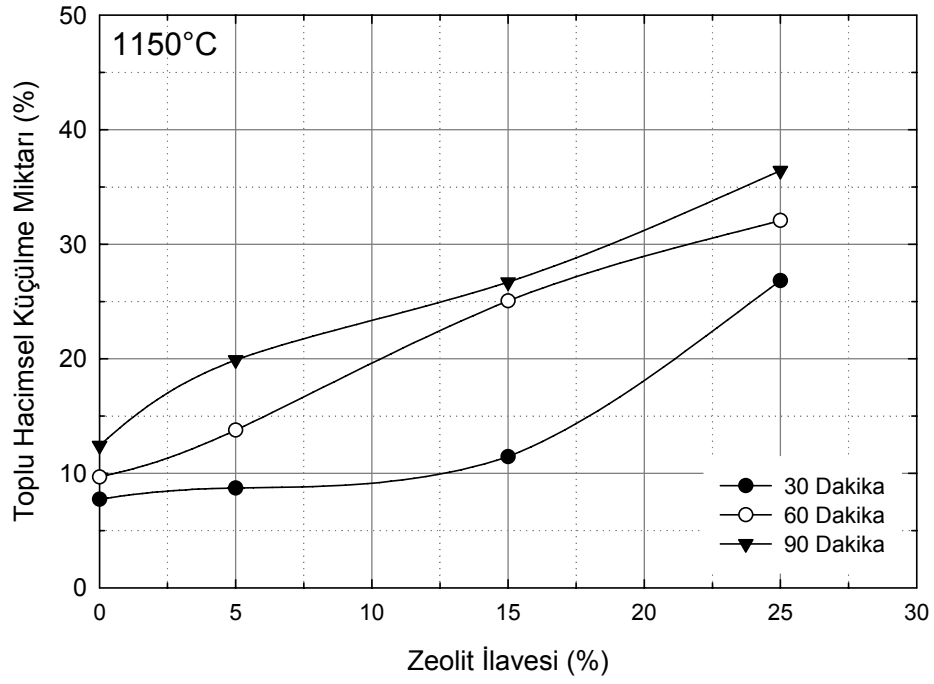


Şekil 6.38. Z15 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

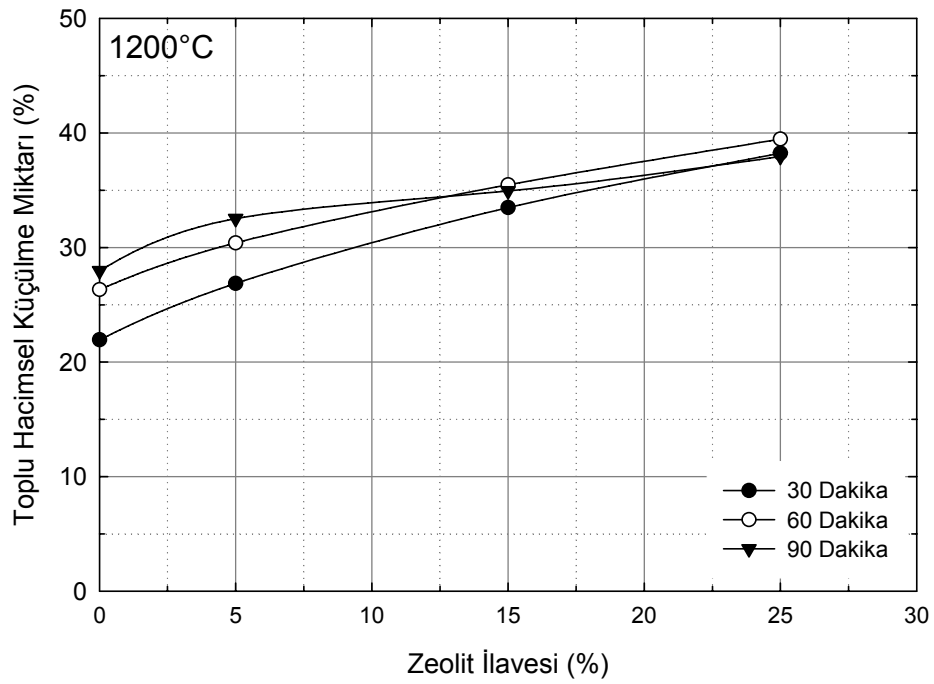


Şekil 6.39. Z25 bileşiminde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

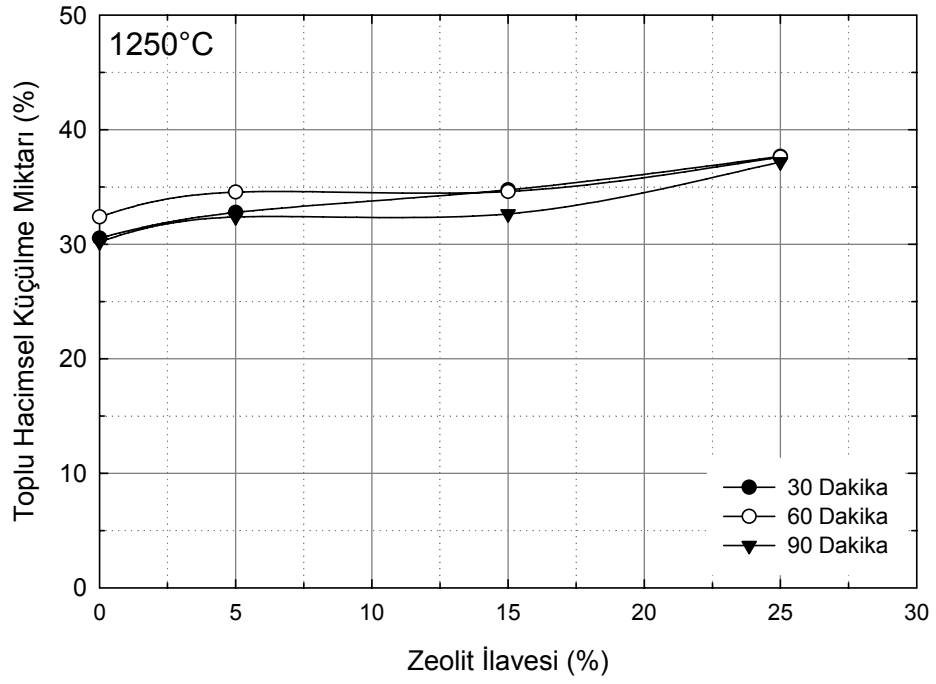
Şekil 6.40'da yer alan 1150°C'de zeolit ilavesiyle toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi grafiğinde görüldüğü gibi, bu sıcaklıkta, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte toplu hacimsel küçülme miktarının arttığı görülecektir. Şekil 6.41'de görüldüğü gibi, 1200°C sinterleme sıcaklığında zeolit ilavesinin artışıyla toplu hacimsel küçülme miktarı artmaktadır. Bu sıcaklıkta süreler arasındaki hacimsel değişim 1150°C sıcaklığa göre daha düşüktür. 1250°C' de de zeolit ilavesiyle hacimsel küçülme miktarı artmakta ancak, diğer grafiklerden ve diğer bileşimlerden farklı olarak Z25 bileşiminde süreler arasındaki hacimsel küçülme farkının çok az olduğu görülmektedir (Şekil 6.42). 1300°C'de ise zeolit ilavesiyle toplu hacimsel küçülme miktarı düşmekte Z0 ile Z5'in, Z15 ile Z25'in benzer karakter sergilediği dikkat çekmektedir. 1300°C'de Z0 ve Z5 bileşimleri her üç sürede de çok az değişim gösterirken, Z15 ve Z25 bileşimlerinde süre artışıyla birlikte hacimsel küçülme miktarı düşmektedir (Şekil 6.43).



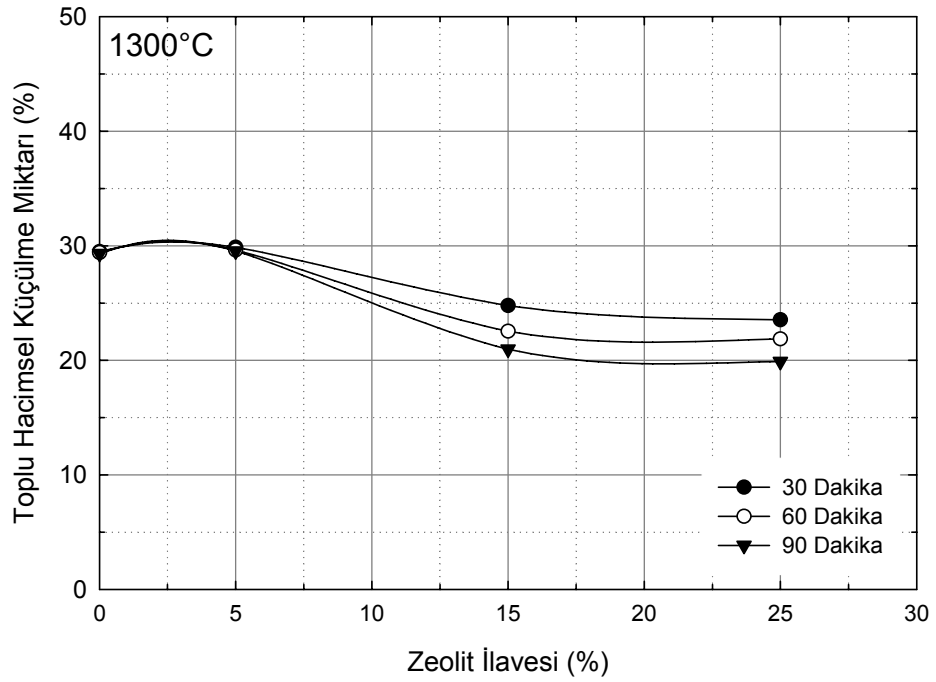
Şekil 6.40. 1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi



Şekil 6.41. 1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

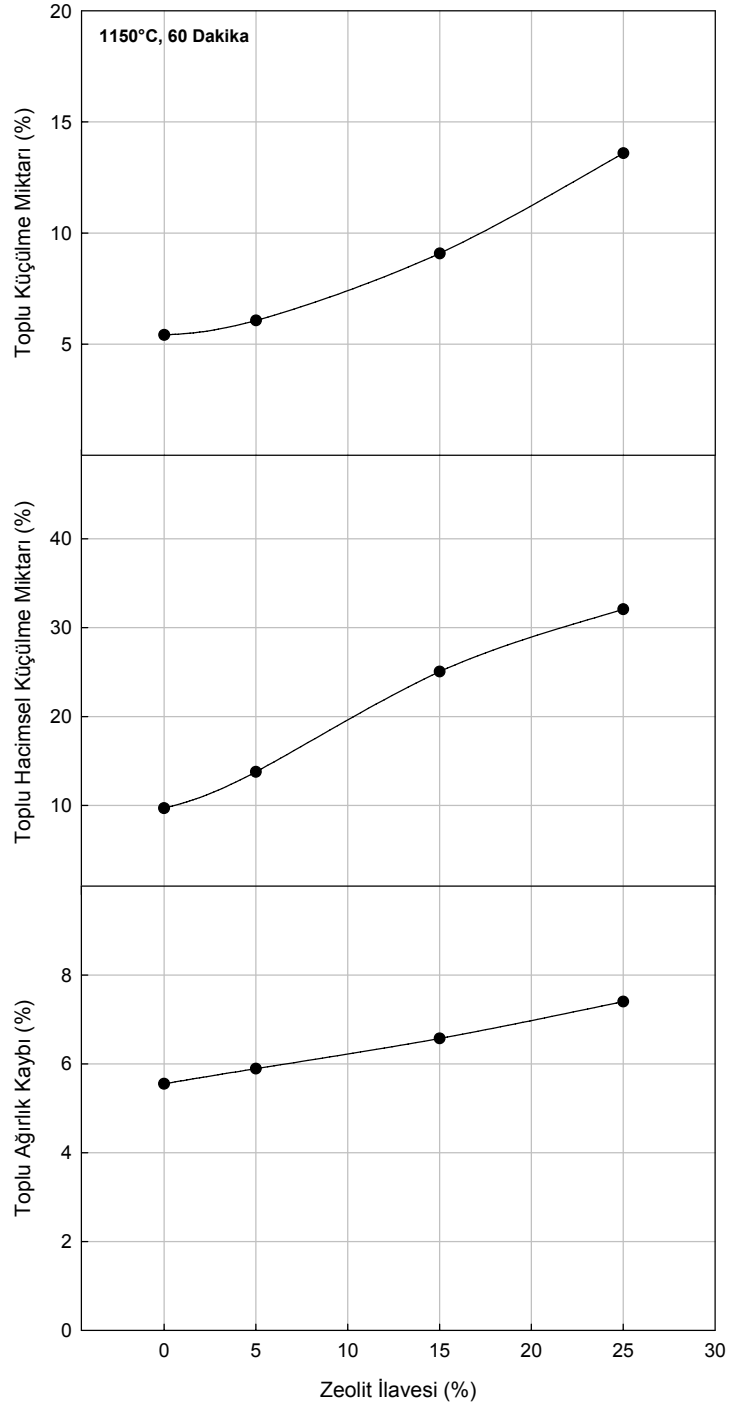


Şekil 6.42. 1250°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

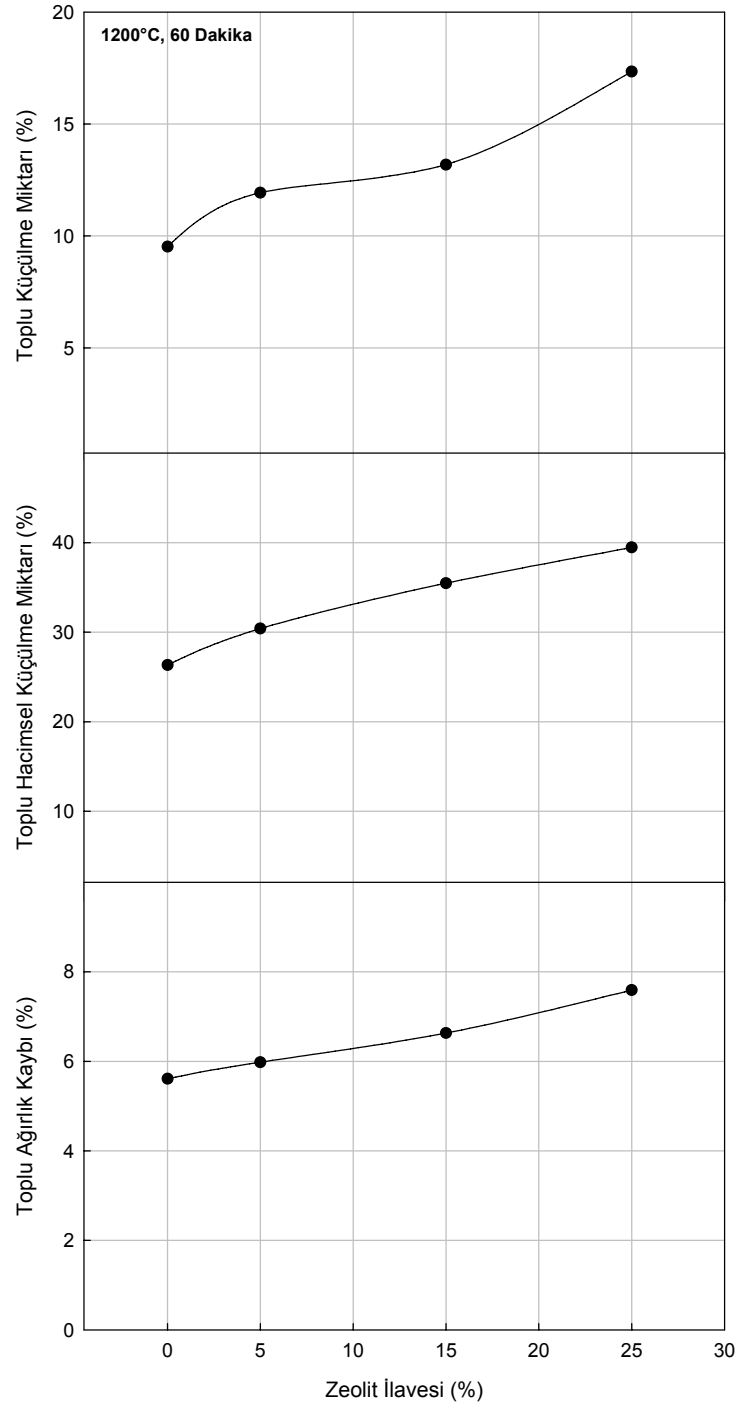


Şekil 6.43. 1300°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak meydana gelen toplu hacimsel küçülme miktarı değişimi

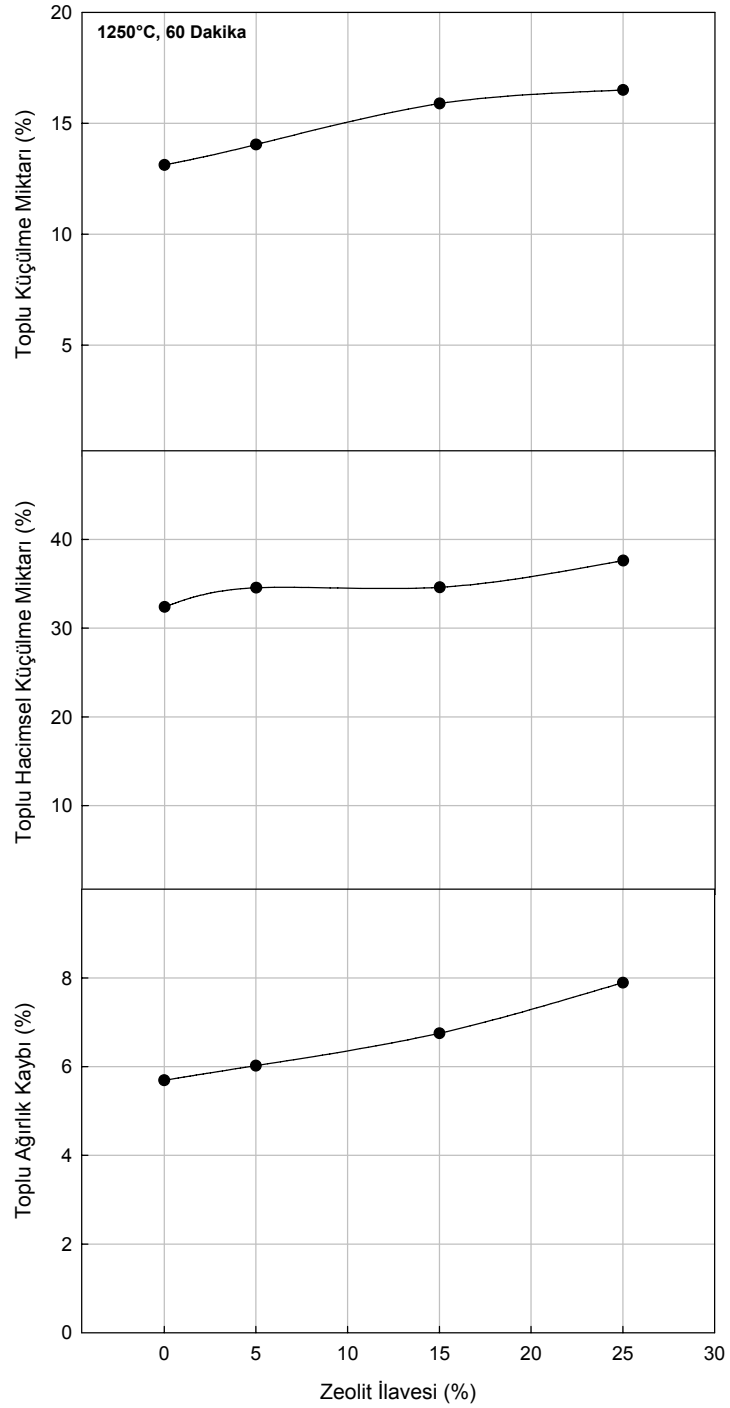
Şekil 6.44-47’de 1150, 1200, 1250 ve 1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesiyle birlikte toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybı değişimlerinin karşılaştırmaları görülmektedir. 1150, 1200 ve 1250°C’de her üçü de artış göstermektedir. 1300°C’de ise toplu ağırlık kaybı lineer artış gösterirken, toplu hacimsel küçülme ve toplu küçülme miktarı azalmaktadır.



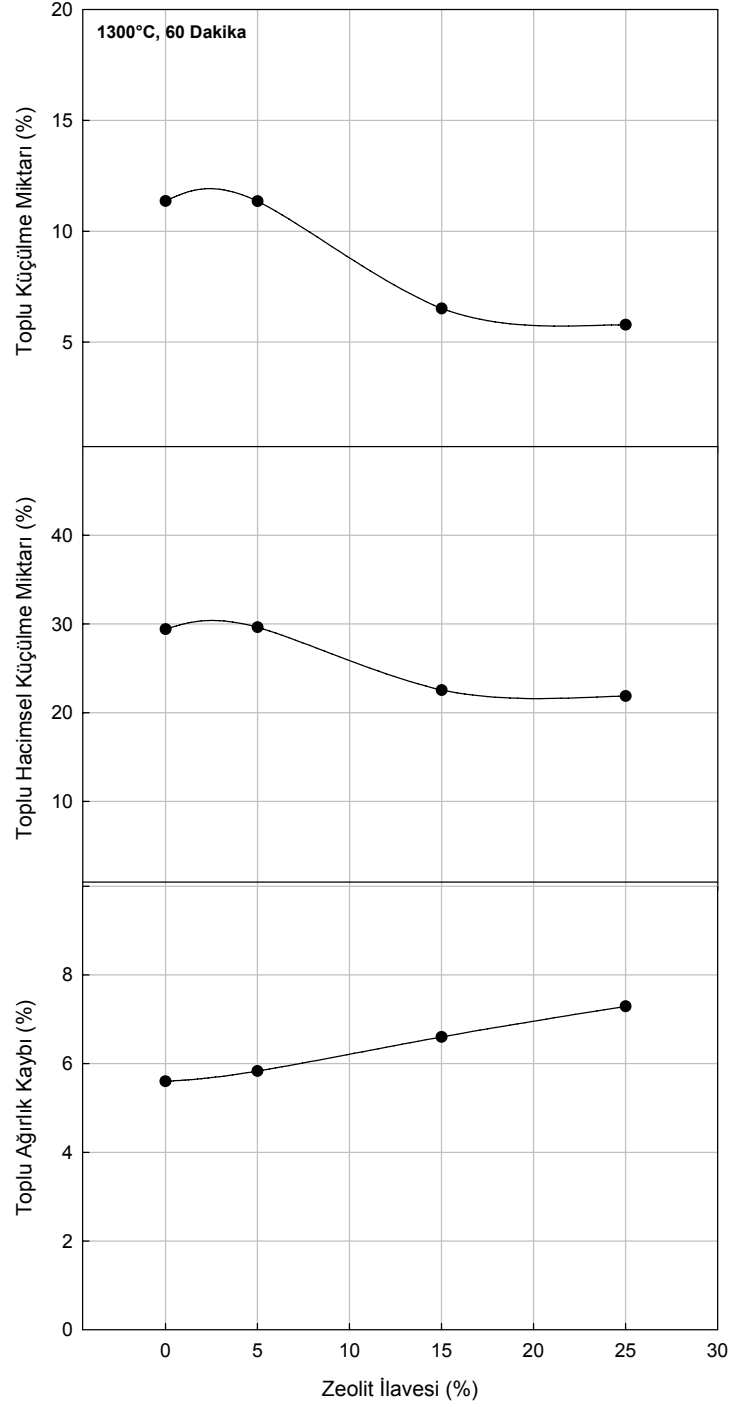
Şekil 6.44. 1150°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması



Şekil 6.45. 1200°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması



Şekil 6.46. 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması



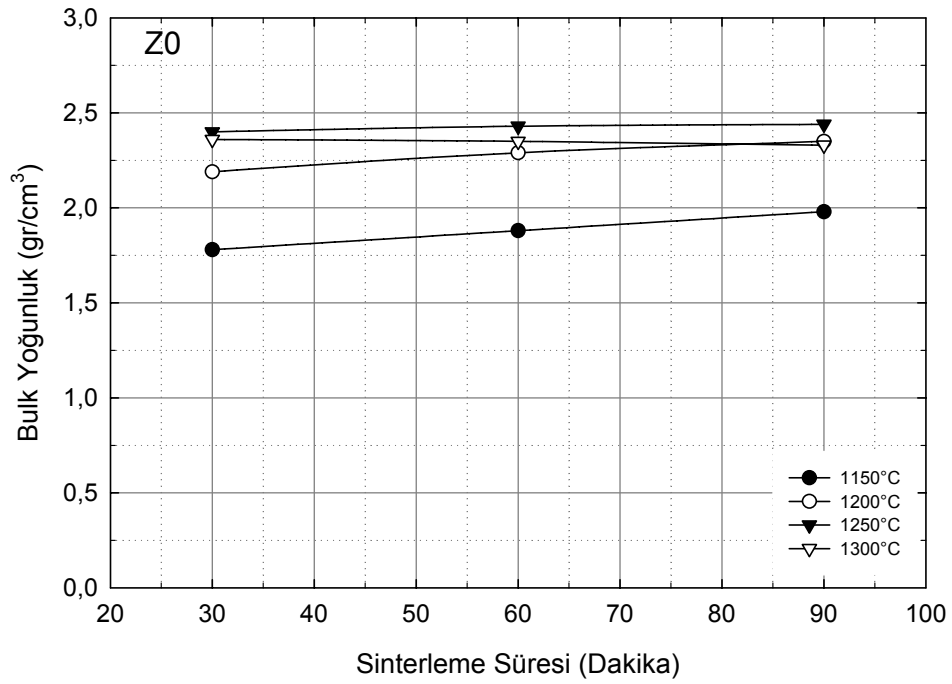
Şekil 6.47. 1300°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak toplu küçülme miktarı, toplu hacimsel küçülme miktarı ve toplu ağırlık kaybının karşılaştırılması

6.2.4. Bulk yoğunluğun tespiti

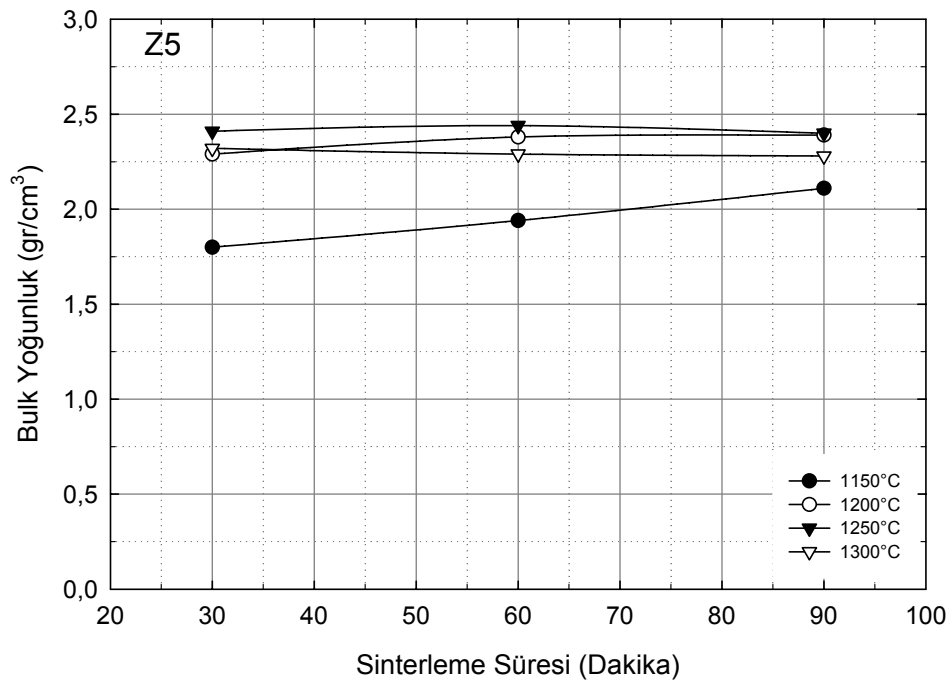
Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle üretilen malzemelerin bulk yoğunluklarında meydana gelen değişimler Tablo 6.7’de yer almaktadır. Z0 ve Z5 bileşimi maksimum 2,44, Z15 ve Z25 bileşimi maksimum 2,43 gr/cm³ bulk yoğunluğa sahiptir. Şekil 6.48-49’da yer alan, sırasıyla Z0 ve Z5 bileşimlerinin sinterleme süresine bağlı olarak bulk yoğunlukları değişimi grafiklerine bakıldığında 1250°C’ye kadar sıcaklık artışıyla birlikte arttığı, 1300°C’de düştüğü görülmektedir. Z15 ve Z25 bileşimlerinde ise maksimum bulk yoğunluk 1200°C’de elde edilmekte ve 1200°C’nin üstündeki sıcaklıklarda süre artışıyla düşmektedir (Şekil 6.50-51).

Tablo 6.7. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen bulk yoğunluk değerleri

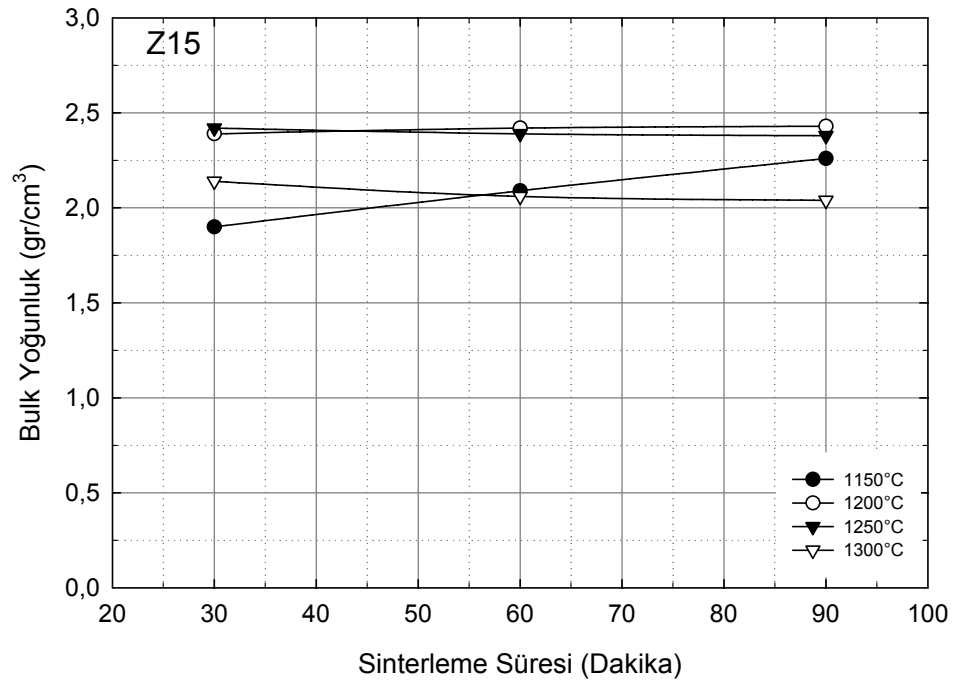
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	1,78 ± 0,03	1,80 ± 0,03	1,9 ± 0,08	2,12 ± 0,04
	60	1,88 ± 0,04	1,94 ± 0,05	2,09 ± 0,14	2,15 ± 0,17
	90	1,98 ± 0,02	2,11 ± 0,03	2,26 ± 0,04	2,39 ± 0,01
1200	30	2,19 ± 0,03	2,29 ± 0,01	2,39 ± 0,03	2,42 ± 0,01
	60	2,29 ± 0,02	2,38 ± 0,01	2,42 ± 0,01	2,43 ± 0,01
	90	2,35 ± 0,02	2,39 ± 0,01	2,43 ± 0,01	2,41 ± 0,03
1250	30	2,40 ± 0,01	2,41 ± 0,01	2,42 ± 0,01	2,37 ± 0,01
	60	2,43 ± 0,01	2,44 ± 0,01	2,39 ± 0,01	2,34 ± 0,01
	90	2,44 ± 0,01	2,40 ± 0,01	2,38 ± 0,01	2,32 ± 0,01
1300	30	2,36 ± 0,01	2,32 ± 0,01	2,14 ± 0,03	1,94 ± 0,01
	60	2,35 ± 0,01	2,29 ± 0,01	2,06 ± 0,03	1,88 ± 0,01
	90	2,33 ± 0,01	2,28 ± 0,01	2,04 ± 0,08	1,87 ± 0,01



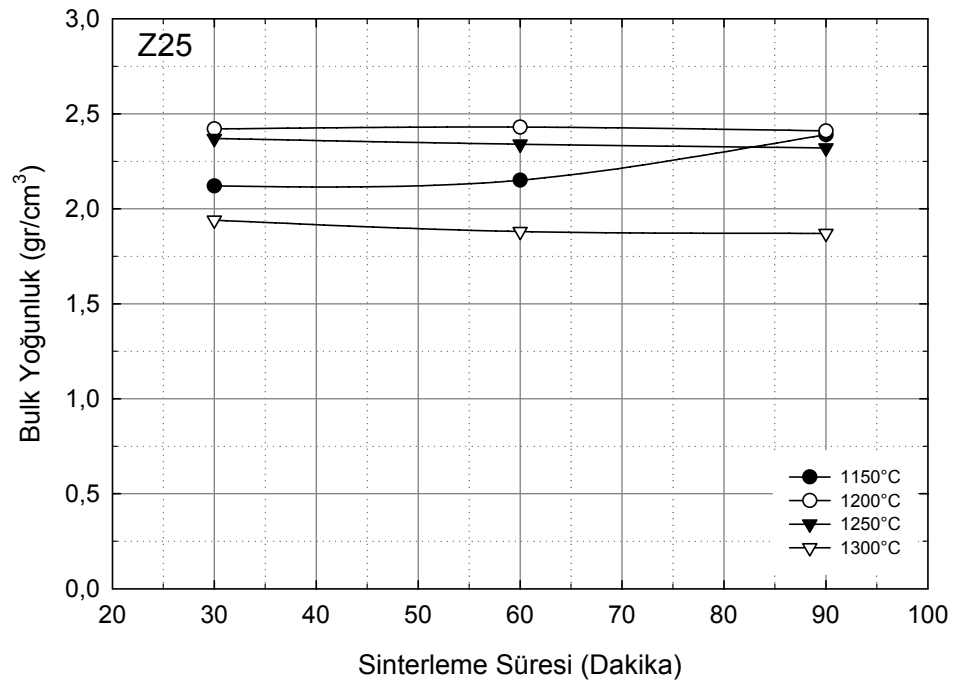
Şekil 6.48. Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi



Şekil 6.49. Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi

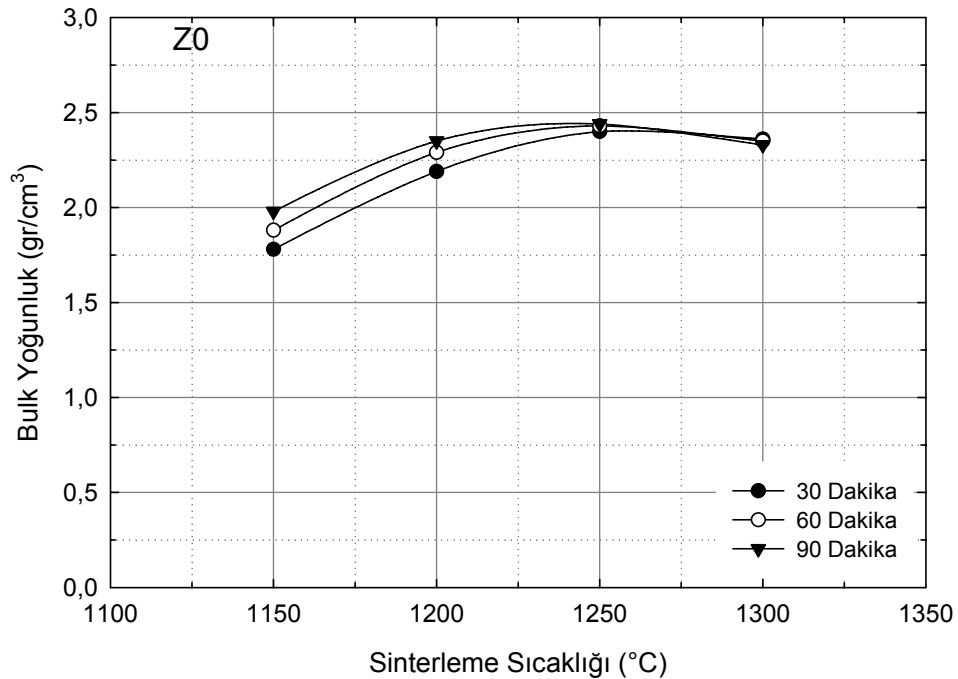


Şekil 6.50. Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi

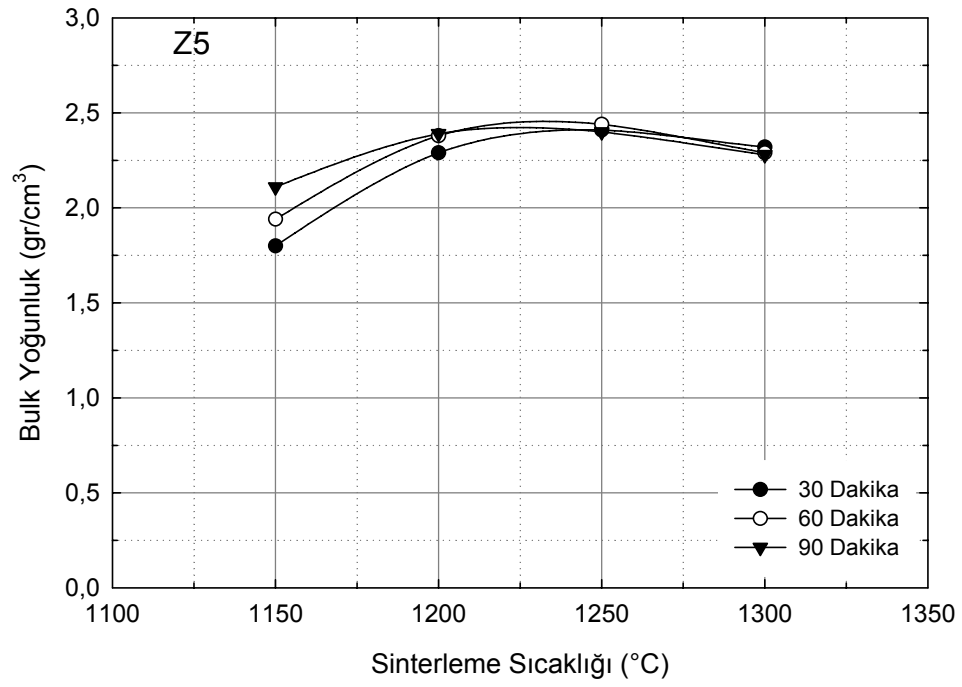


Şekil 6.51. Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi

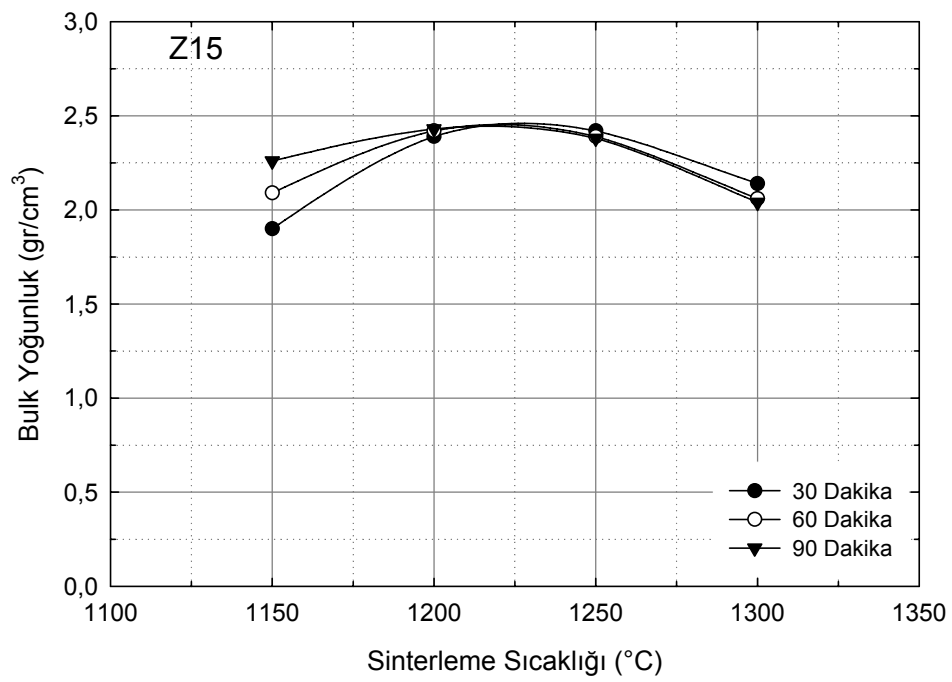
Şekil 6.52’de yer alan Z0 bileşiminin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluğu değişimi grafiğinden görüldüğü gibi, 1250°C’ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla birlikte malzemenin bulk yoğunluğu artmakta, 1250°C 90 dakika sinterleme süresinde maksimuma ulaşmakta ve 1300°C’de sinterleme süresinin artmasıyla birlikte önemsenmeyecek kadar az bir miktarda düşüş görülmektedir. Şekil 6.53’de yer alan Z5 bileşiminin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen bulk yoğunluğu değişimi grafiğinde ise 1250°C’ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla birlikte malzemenin bulk yoğunluğu artmakta, 1250°C 60 dakika sinterleme süresinde maksimuma ulaşmakta ve 1300°C’de sinterleme süresinin artmasıyla bir miktar düşüş görülmektedir. Şekil 6.54’de yer alan Z15 bileşiminin grafiğinden görüldüğü gibi, 1150 ve 1200°C’de artan süreyle artmakta, 1200°C 90 dakikada maksimum olmakta ve daha sonraki sıcaklıklarda sinterleme süresinin artmasıyla birlikte malzemenin bulk yoğunluğu düşmektedir. Şekil 6.55’de yer alan Z25 bileşimine ait grafikten 1150°C’de artan sinterleme süresiyle bulk yoğunluğunun arttığı görülmektedir. 1200°C 60 dakikada maksimum olmakta ve daha sonraki sıcaklıklarda sinterleme süresinin artmasıyla birlikte malzemenin bulk yoğunluğu düşmektedir.



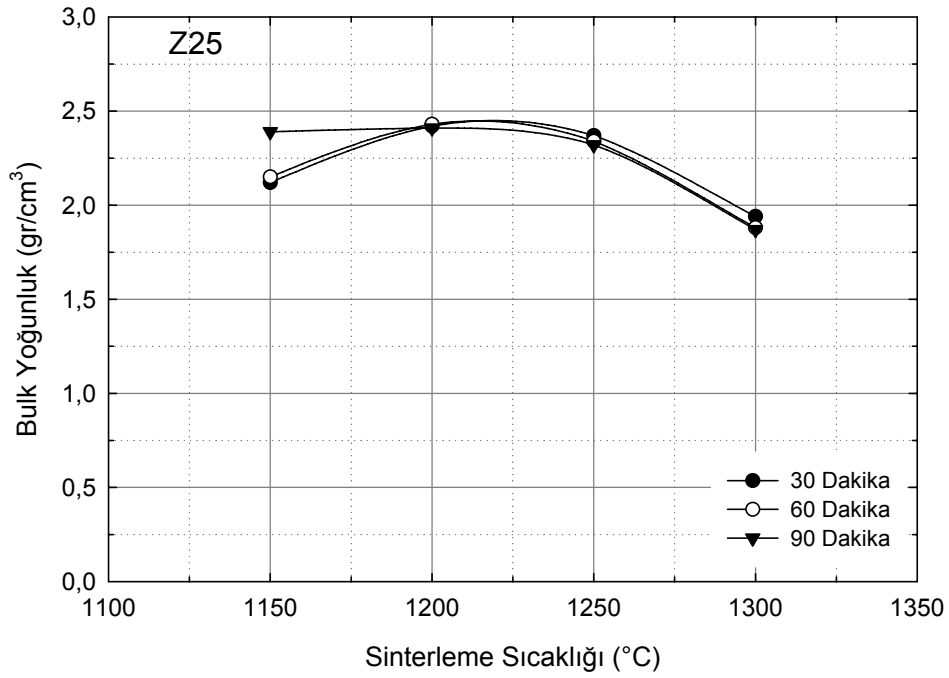
Şekil 6.52. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi



Şekil 6.53. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi

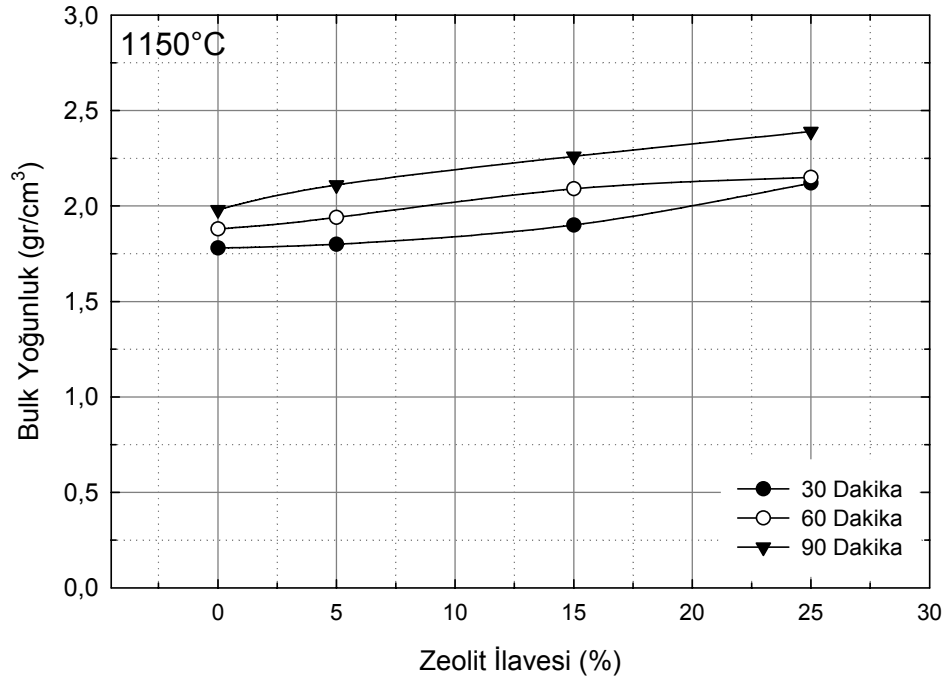


Şekil 6.54. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi

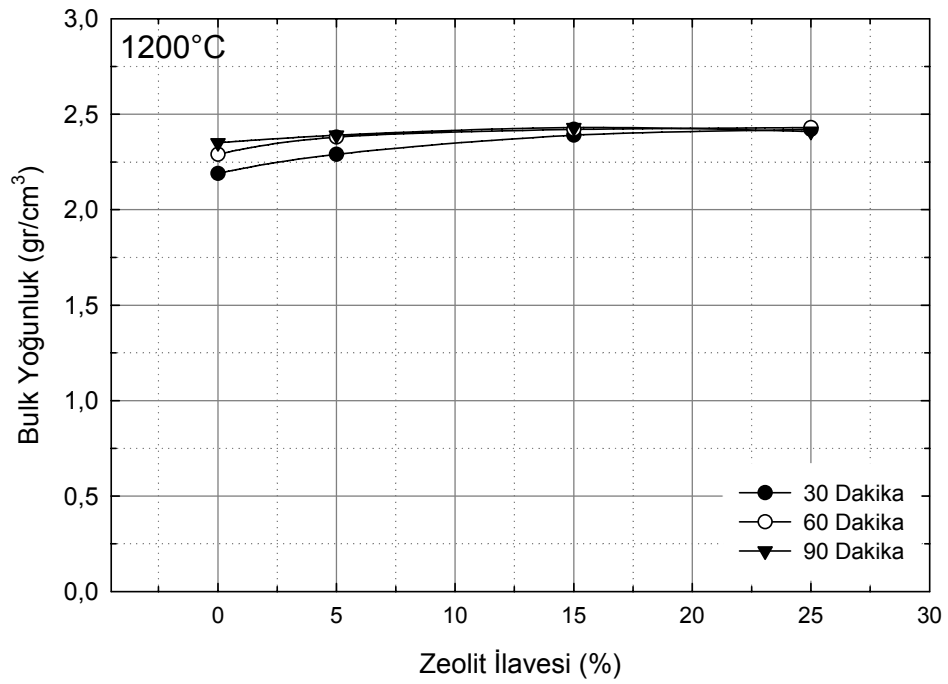


Şekil 6.55. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin bulk yoğunluğu değişimi

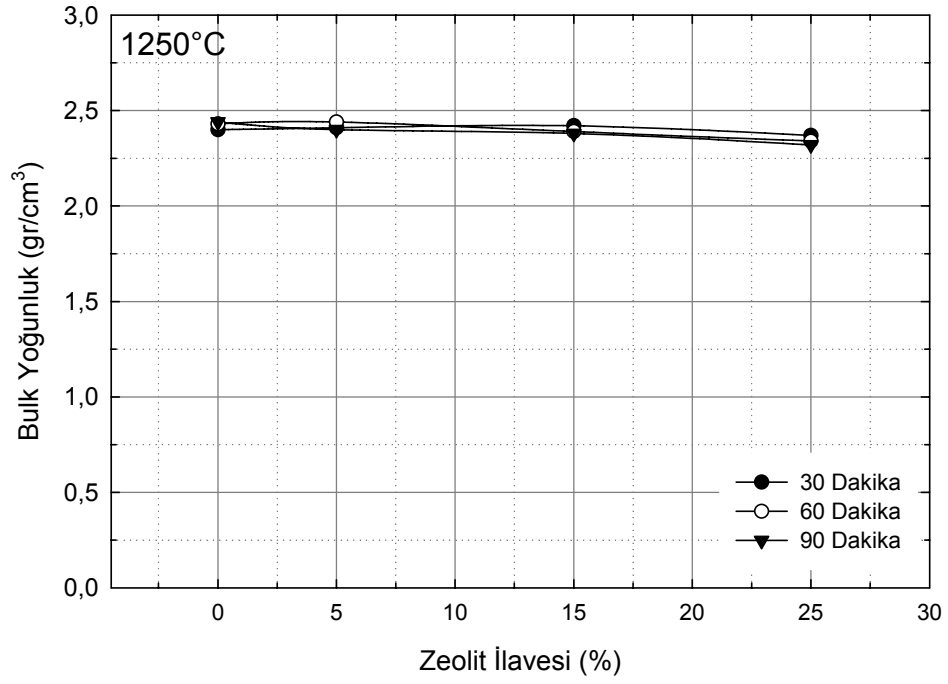
Şekil 6.56'de yer alan 1150°C'de zeolit ilavesiyle bulk yoğunluğu değişimi grafiğine göz atılacak olursa bu sıcaklıkta, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte bulk yoğunluğu artmaktadır. Örneğin, 1150°C'de 60 dakika süreyle sinterlenen Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu 1,88 gr/cm³ iken %25 zeolit ilave edilmiş malzemenin bulk yoğunluğu 2,15 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Şekil 6.57'de görüldüğü gibi, 1200°C sinterleme sıcaklığında %25 zeolit ilavesine kadar ilave artışıyla bulk yoğunluk artmaktadır. Bu sıcaklıkta %25 zeolit ilavesinde 90 dakika sinterleme süresinde düşüş görülmektedir. 1250°C sıcaklıkta 30 ve 60 dakika sinterleme sürelerinde zeolit ilavesiyle ilk önce artmakta daha sonra düşmektedir. Örneğin bu sıcaklıkta 30 dakika sinterleme süresinde elde edilen Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu 2,40 gr/cm³, Z5 bileşiminin 2,41 gr/cm³, Z15 bileşiminin 2,42 gr/cm³, Z25 bileşiminin bulk yoğunluğu ise 2,37 gr/cm³'dür. 90 dakika sinterleme süresinde ise zeolit ilavesiyle bulk yoğunlukta düşüş görülmektedir (Şekil 6.58). 1300°C'de de zeolit ilavesiyle bulk yoğunluğu düşmektedir. Bu sıcaklıkta özellikle 60 ve 90 dakika sinterleme sürelerinde yoğunluk değişimi önemsenmeyecek kadar düşüktür (Şekil 6.59).



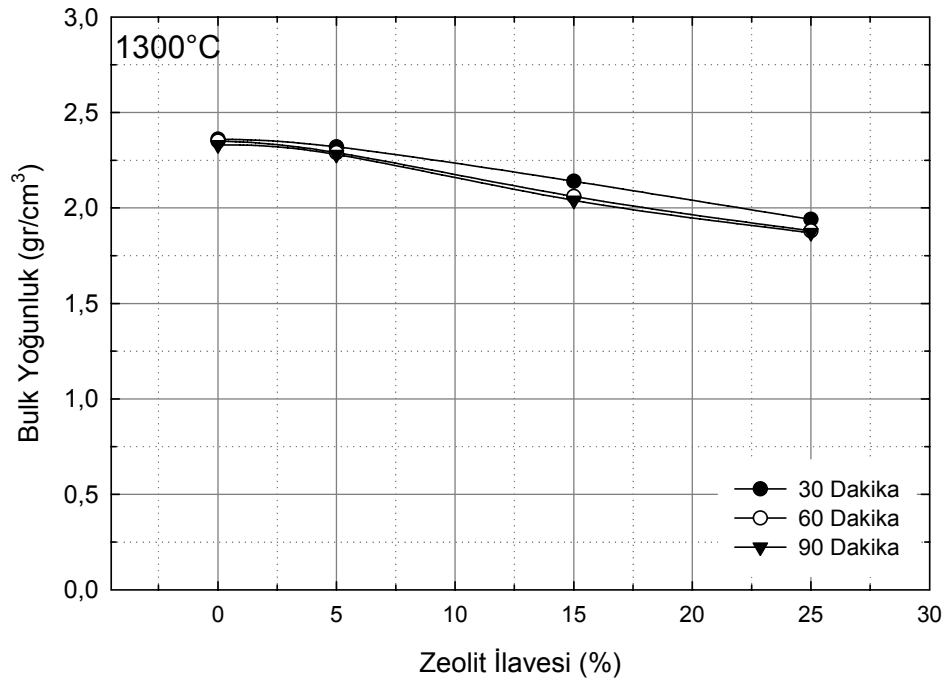
Şekil 6.56. 1150°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi



Şekil 6.57. 1200°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi

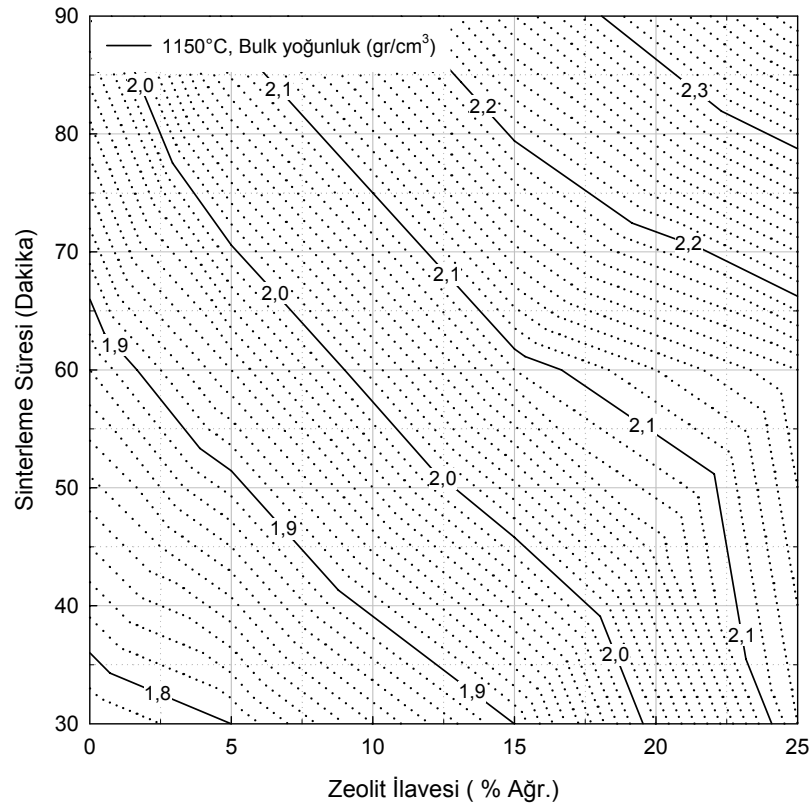


Şekil 6.58. 1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi

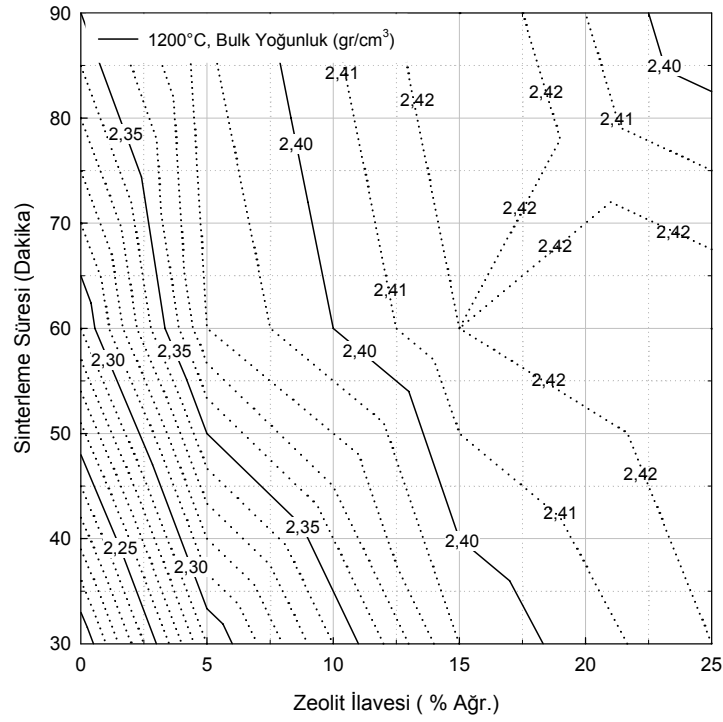


Şekil 6.59. 1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişimi

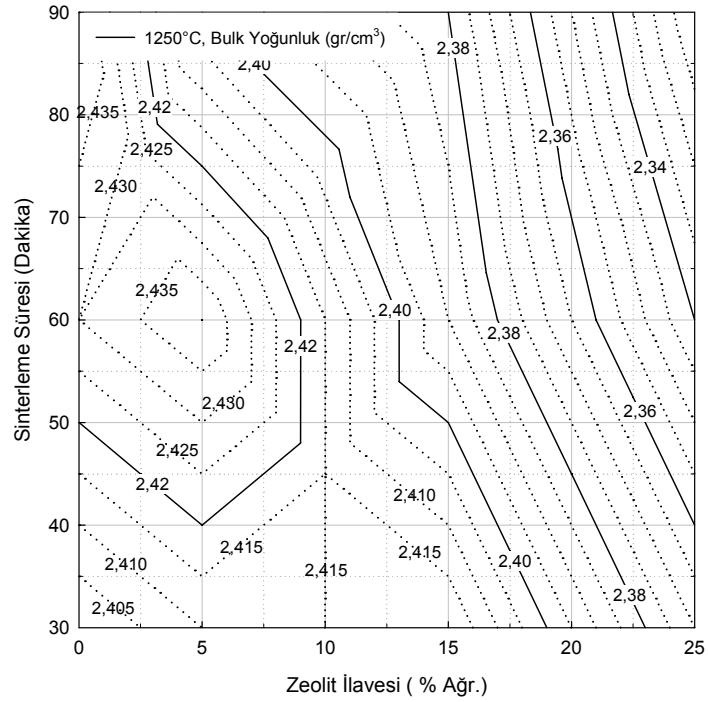
Şekil 6.60-63'de sırasıyla 1150, 1200, 1250 ve 1300°C'de zeolit ilavesine göre sinterleme süresine bağlı olarak bulk yoğunluğu değişiminin izo-grafikleri yer almaktadır. Mesela, 1150°C'de %5 zeolit ilaveli malzemede 40 dakika sinterleme süresinde ulaşılabilecek yoğunluğun yaklaşık 1,848 gr/cm³ olacağı söylenebilir. % 10 zeolit ilave edilmiş olsaydı, 1150°C'de 60 dakika sinterleme süresinde bulk yoğunluğun 2,15 gr/cm³, 1200°C'de 60 dakika sinterleme süresinde 2,40 gr/cm³, 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinde 2,415 gr/cm³, 1300°C'de 60 dakika sinterleme süresinde 2,175 gr/cm³ olacağı tahmin edilebilir. % 20 zeolit ilave edilmiş olsaydı, 1150°C'de 60 dakika sinterleme süresinde bulk yoğunluğun 2,12 gr/cm³, 1200°C'de 60 dakika sinterleme süresinde 2,42 gr/cm³, 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinde 2,365 gr/cm³, 1300°C'de 60 dakika sinterleme süresinde 1,973 gr/cm³ olacağı görülmektedir.



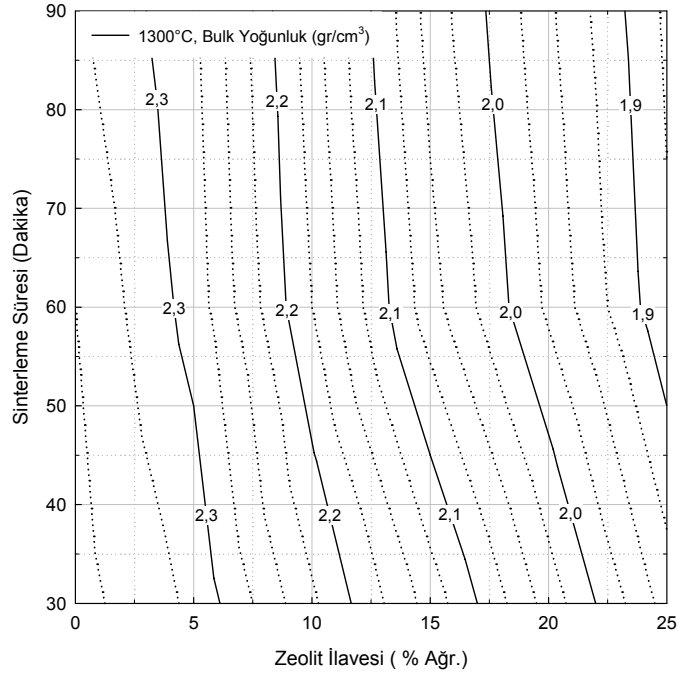
Şekil 6.60. 1150°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.



Şekil 6.61. 1200°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.



Şekil 6.62. 1250°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değişimi.



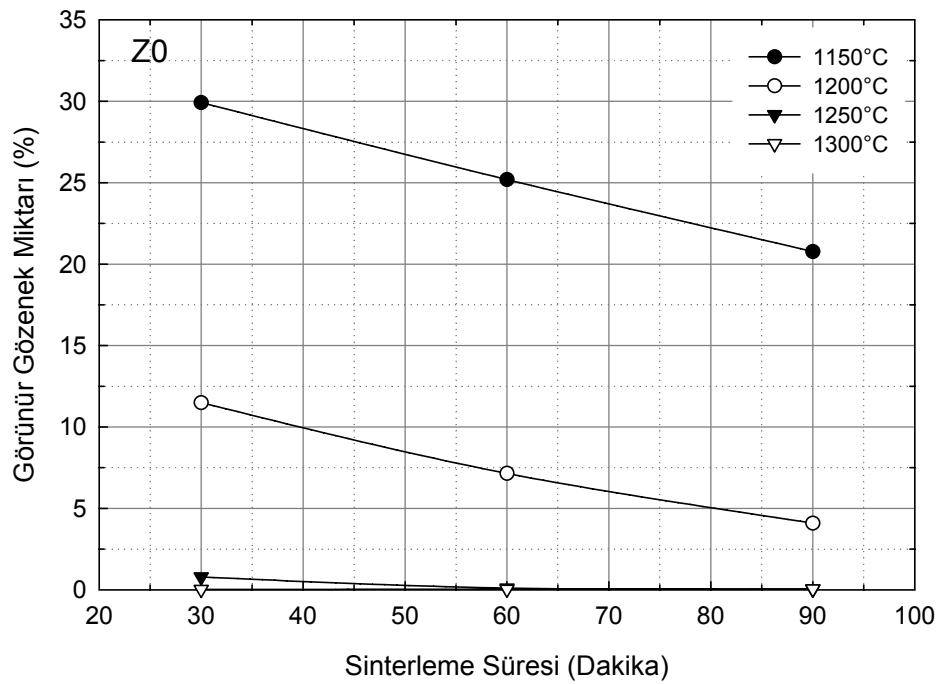
Şekil 6.63. 1300°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak izo bulk yoğunluğu değışimi.

6.2.5. Görünür gözenek miktarının tespiti

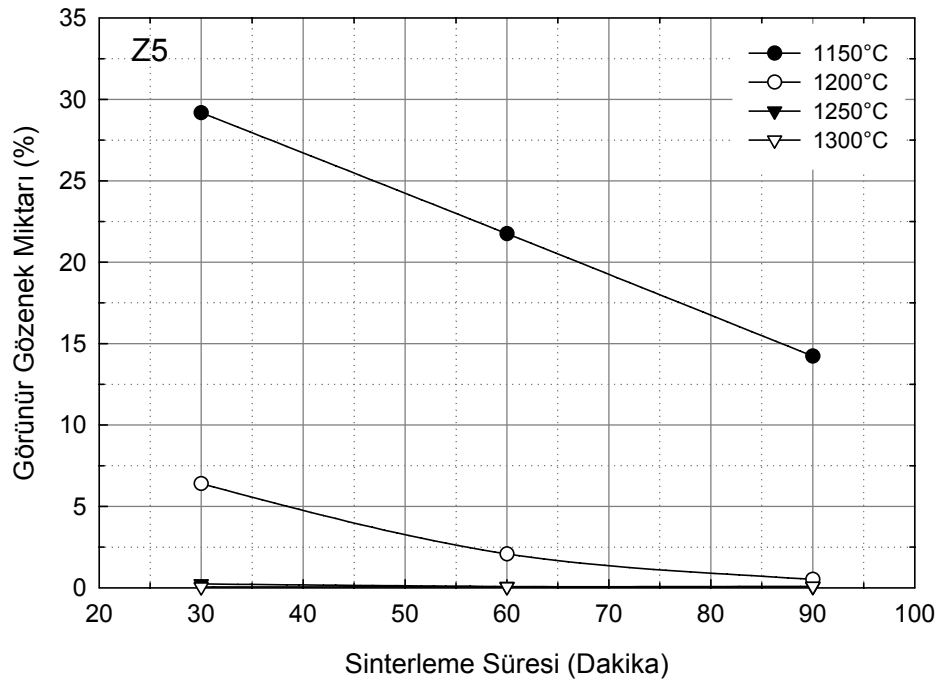
Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle üretilen malzemelerin görünür gözenek miktarlarında meydana gelen değışimler Tablo 6.8'de yer almaktadır. Sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinde mevcut maksimum görünür gözenek miktarı %29,92, 29,18, 21,93 ve 10,76'dır. Şekil 6.64-67'de yer alan grafiklerden de görüldüğü gibi, sinterleme süresinin artmasıyla görünür gözenek miktarı azalmaktadır.

Tablo 6.8. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen görünür gözenek miktarı değerleri

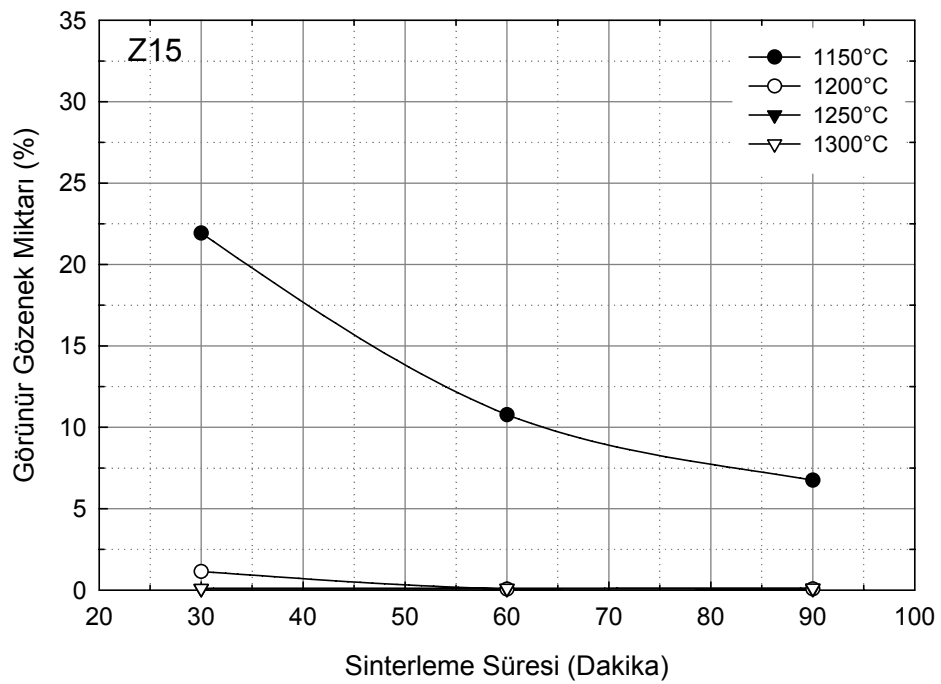
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Görünür Gözenek Miktarı (%)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	29,92 ± 1,24	29,18 ± 1,04	21,93 ± 2,9	10,76 ± 1,72
	60	25,19 ± 1,75	21,75 ± 1,81	10,77 ± 0,22	6,900 ± 1,31
	90	20,77 ± 0,99	14,23 ± 1,29	6,747 ± 1,42	0,210 ± 0,13
1200	30	11,49 ± 1,34	6,396 ± 0,53	1,138 ± 0,83	0,133 ± 0,05
	60	7,143 ± 0,82	2,076 ± 0,31	0,059 ± 0,01	0,031 ± 0,03
	90	4,087 ± 0,79	0,512 ± 0,19	0,065 ± 0,03	0,037 ± 1,1
1250	30	0,782 ± 0,33	0,231 ± 0,13	0,073 ± 0,11	0,042 ± 0,02
	60	0,097 ± 0,02	0,079 ± 0,09	0,074 ± 0,04	0,069 ± 0,02
	90	0,036 ± 0,06	0,062 ± 0,03	0,078 ± 0,08	0,079 ± 0,01
1300	30	0,012 ± 0,01	0,050 ± 0,05	0,100 ± 0,08	0,103 ± 0,02
	60	0,030 ± 0,1	0,059 ± 0,1	0,106 ± 0,02	0,108 ± 0,09
	90	0,048 ± 0,02	0,088 ± 0,01	0,119 ± 0,14	0,120 ± 0,06



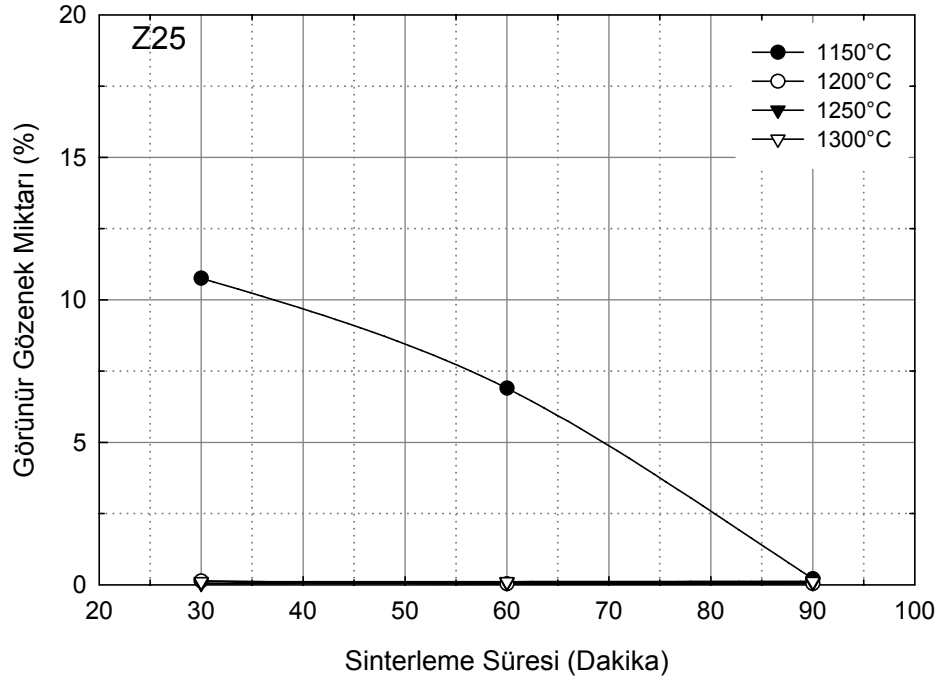
Şekil 6.64. Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi



Şekil 6.65. Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi

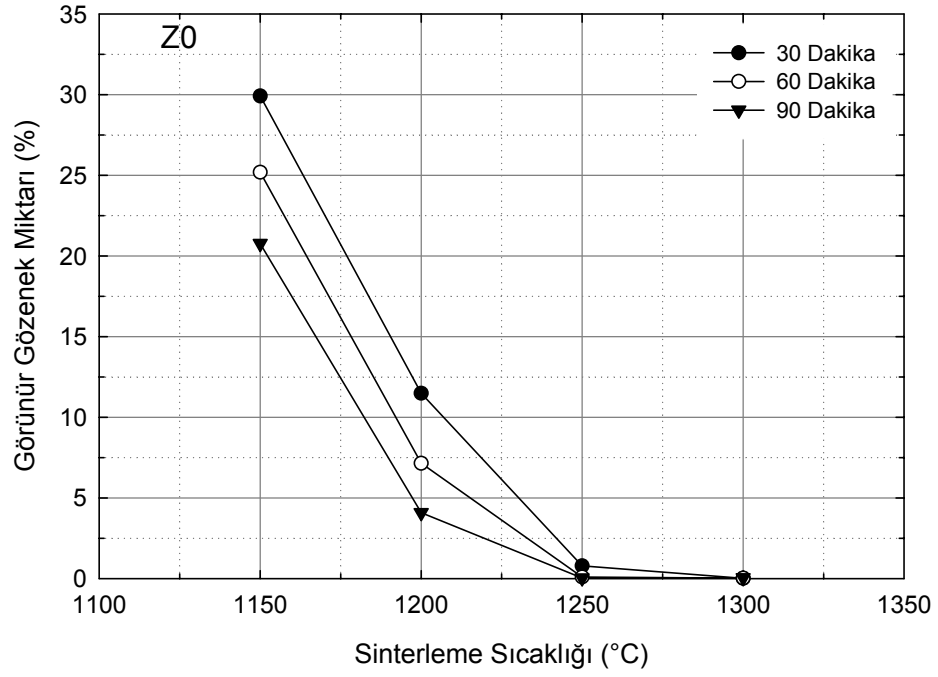


Şekil 6.66. Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi

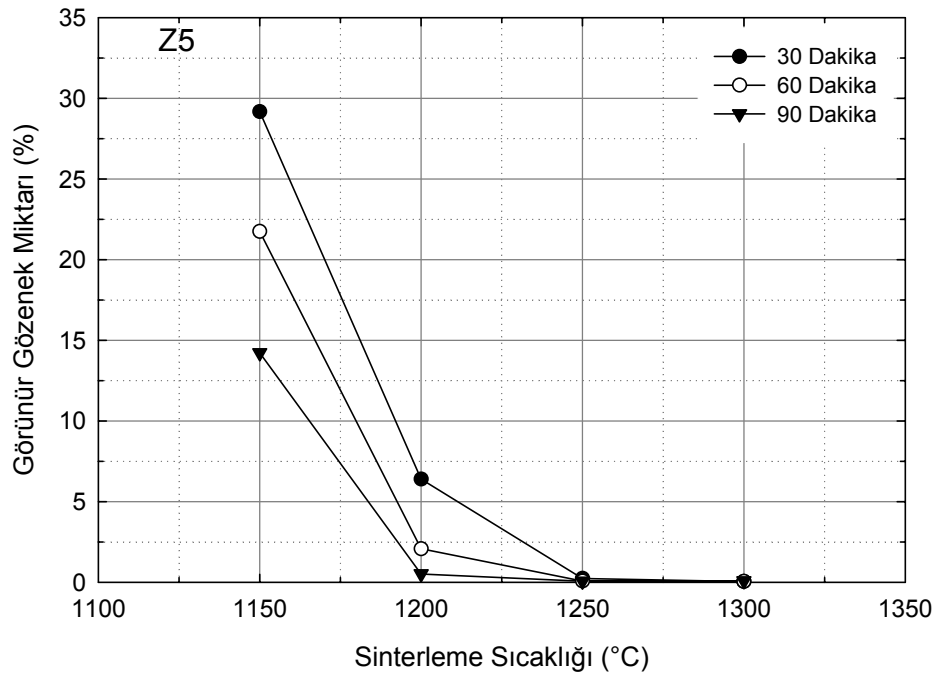


Şekil 6.67. Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi

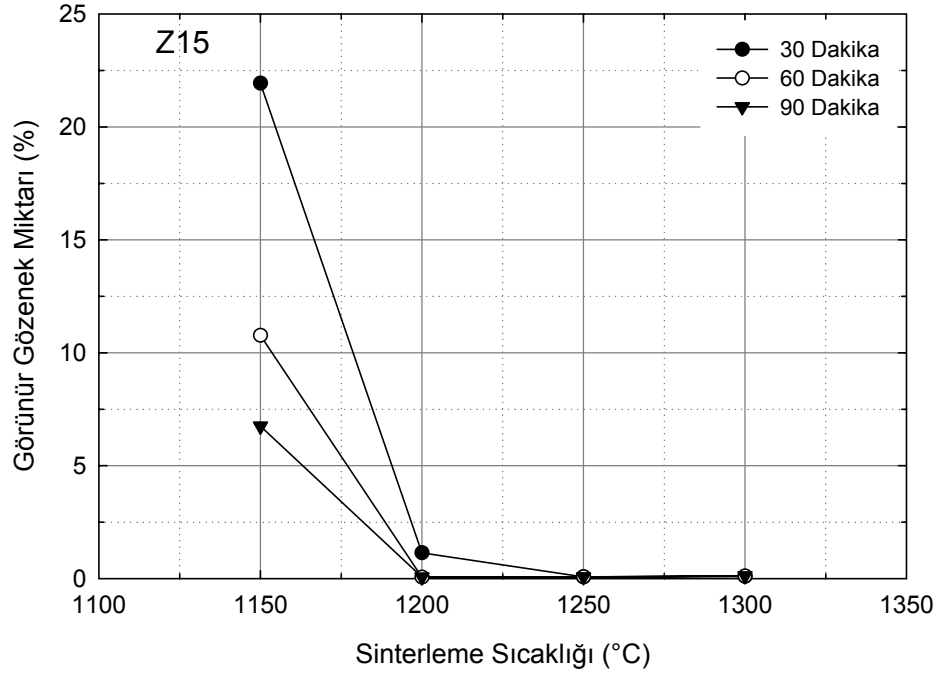
Şekil 6.68-69'da yer alan Z0 ve Z5 bileşiminin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen görünür gözenek miktarı değişimi grafiğinden görüldüğü gibi, 1250°C'ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla birlikte malzemenin görünür gözenek miktarı düşmekte ve 1250°C'de tüm sürelerde 0'a yaklaşmaktadır. Örneğin 1200°C'de 30 dakika sinterlenerek üretilen Z5 bileşimi numunesinin %6,396 olan görünür gözenek miktarı, aynı bileşim aynı sıcaklıkta 90 dakika sinterlenerek üretildiğinde %0,512'ye düşmektedir. Z15 ve Z25 bileşiminde ise yine sinterleme sıcaklığının artışıyla birlikte görünür gözenek miktarı azalmaktadır. Diğer bileşimlerden farklı olarak özellikle Z25 bileşiminde görünür gözenek miktarı 1200°C'de 0'a yaklaşmaktadır (Şekil 6.70-71).



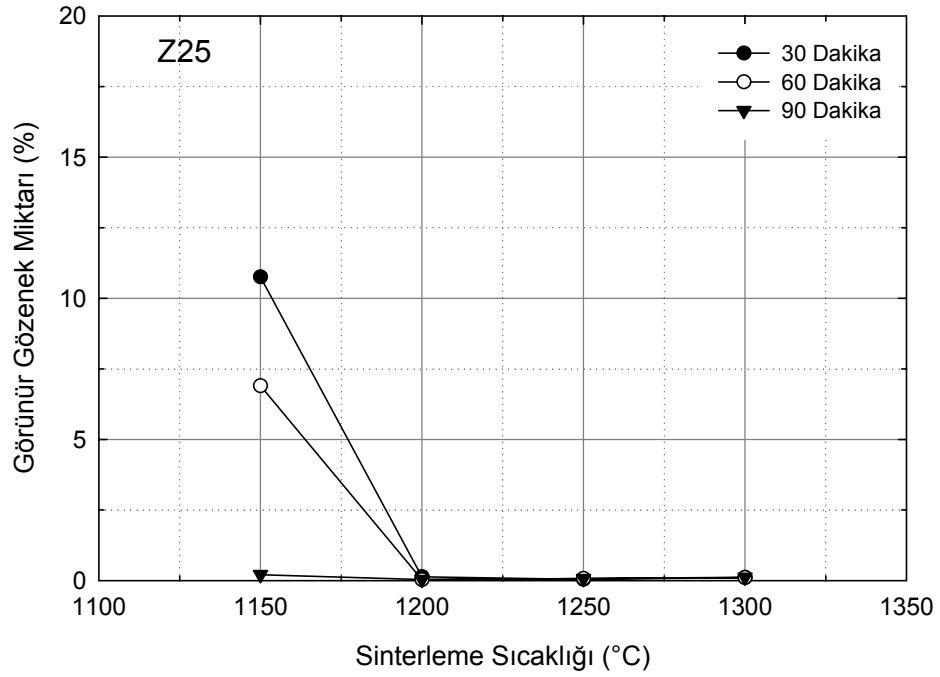
Şekil 6.68. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi



Şekil 6.69. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi

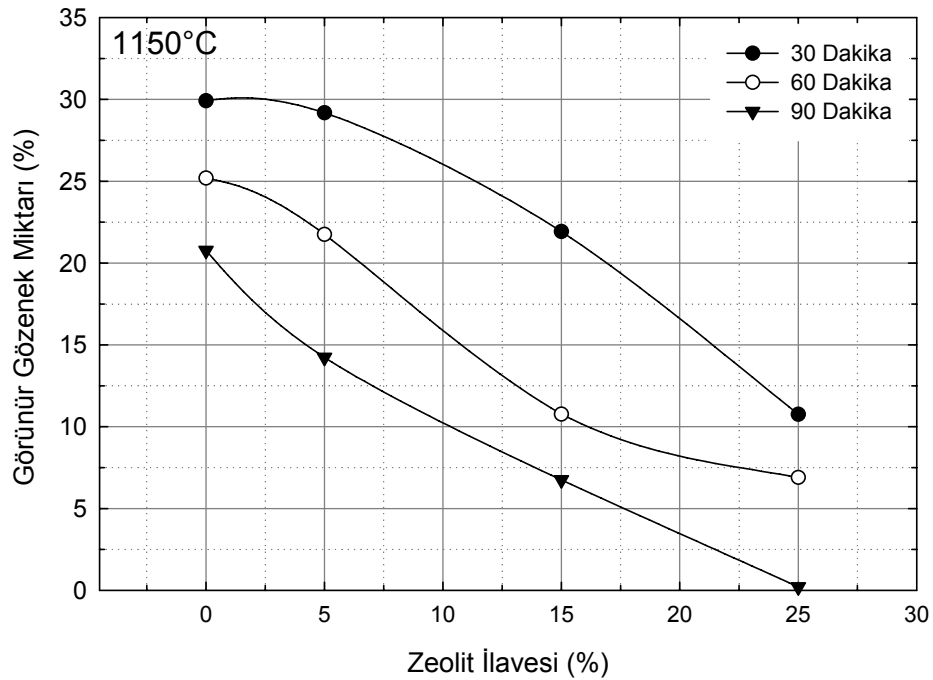


Şekil 6.70. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi

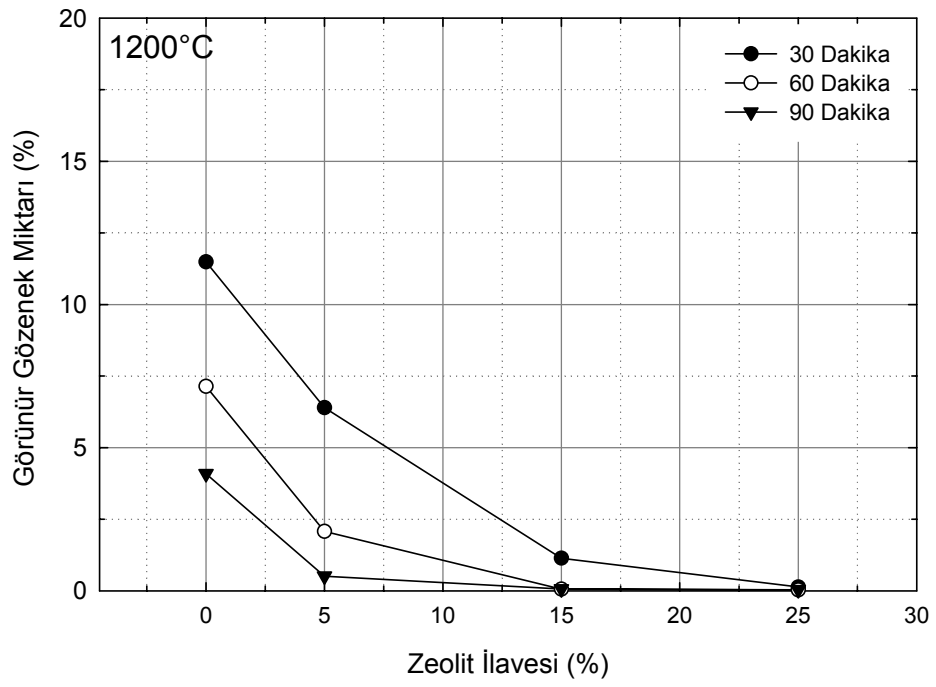


Şekil 6.71. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin görünür gözenek miktarı değişimi

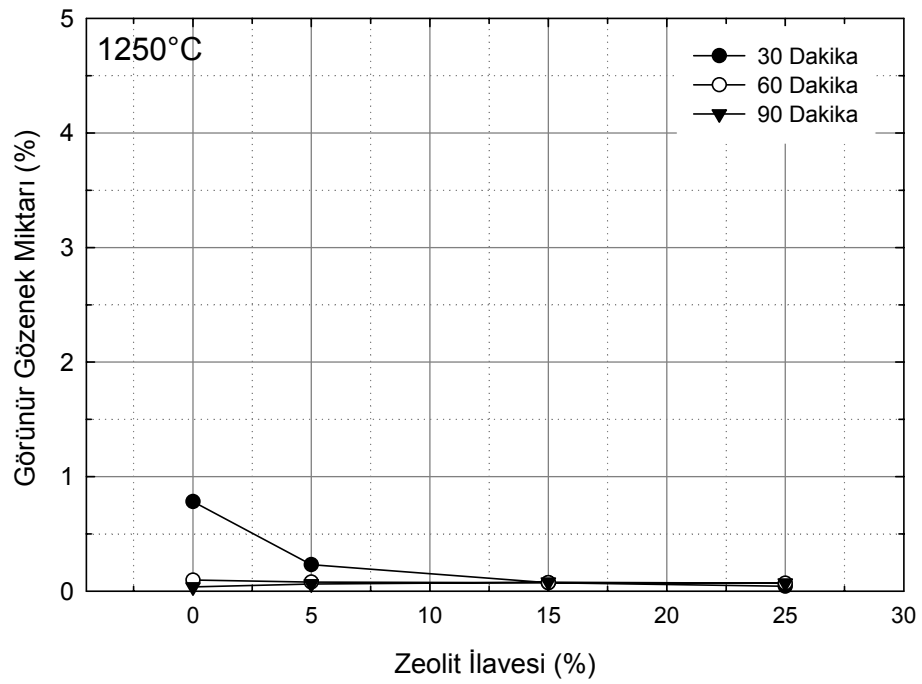
Şekil 6.72’de yer alan 1150°C’de zeolit ilavesiyle görünür gözenek miktarı değişimi grafiğinden görüldüğü gibi, bu sıcaklıkta, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte görünür gözenek miktarı azalmıştır. Örneğin 1150°C’de 60 dakika süreyle sinterlenen Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı %25,19 iken, Z25 bileşiminin 6,9’dur. Böylece zeolit ilavesiyle %18,29’luk bir azalma meydana gelmiştir. 1200°C sinterleme sıcaklığında da zeolit ilavesiyle görünür gözenek miktarı azalmaktadır (Şekil 6.73). Bu sıcaklıkta 60 dakika süreyle sinterlenen Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı %7,143 iken, Z25 bileşiminin %0,031’dir. Bu sıcaklıkta da % 7,112’lik bir azalma söz konusudur. 1250°C sıcaklıkta 90 dakika sinterleme süresinde görünür gözenek miktarı zeolit ilavesiyle artış göstermektedir (Şekil 6.74). Örneğin, Z0 bileşiminin %0,036 iken, Z25 bileşiminin %0,079’dur. 1300°C’de ise zeolit ilavesi ve sinterleme süresinin artmasıyla görünür gözenek miktarı artmaktadır (Şekil 6.75). Mesela 1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde Z0 bileşiminin %0,030 iken, Z25 bileşiminin ki 0,090’dır. Bu sıcaklık ve sürede zeolit ilavesiyle meydana gelen artış % 0,060’tır.



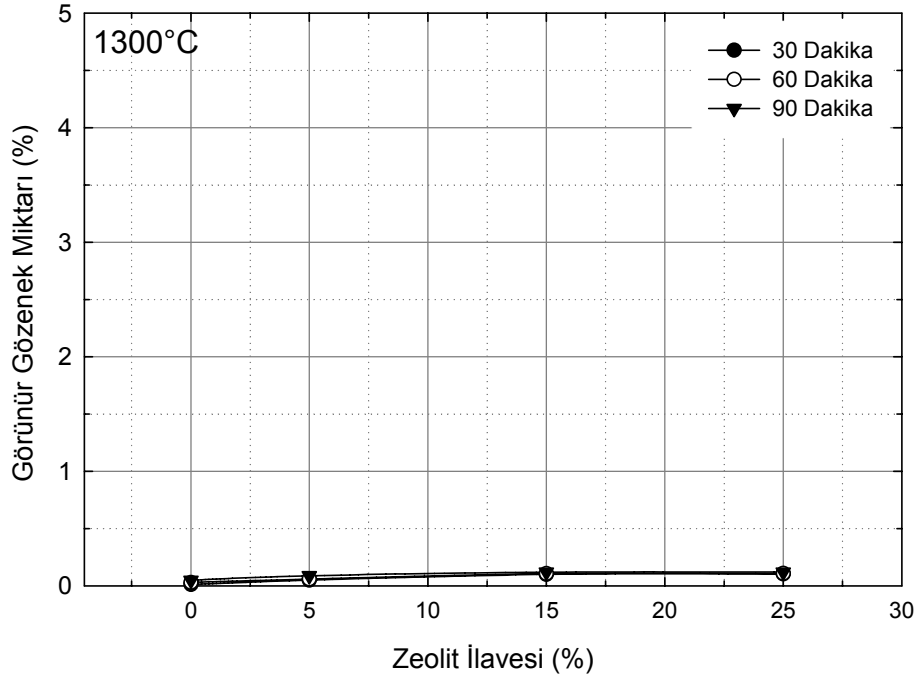
Şekil 6.72. 1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi



Şekil 6.73. 1200°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi



Şekil 6.74. 1250°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi



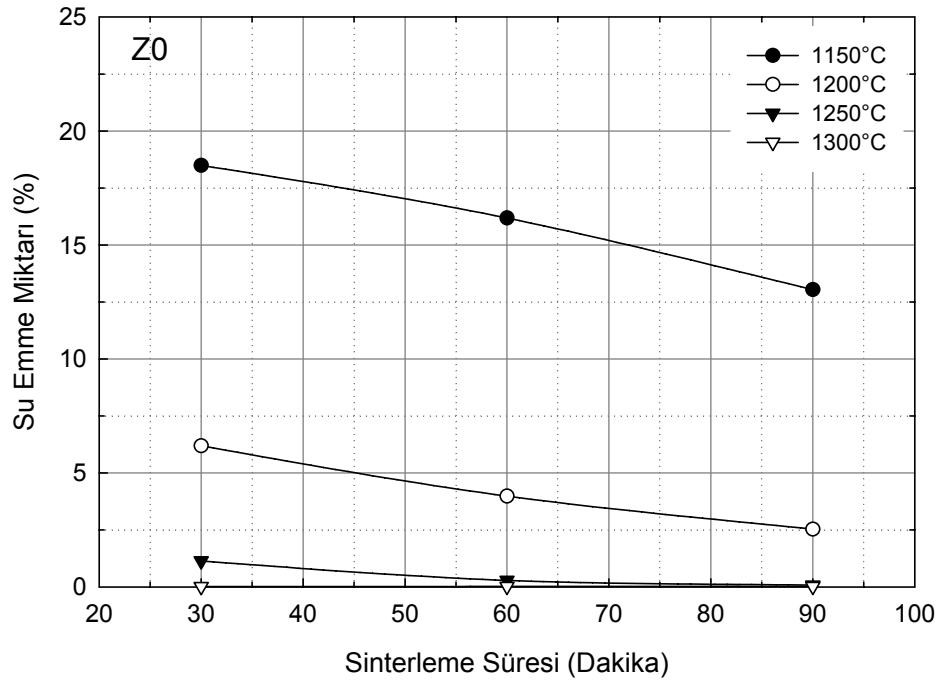
Şekil 6.75. 1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak görünür gözenek miktarı değişimi

6.2.6. Su emme miktarının tespiti

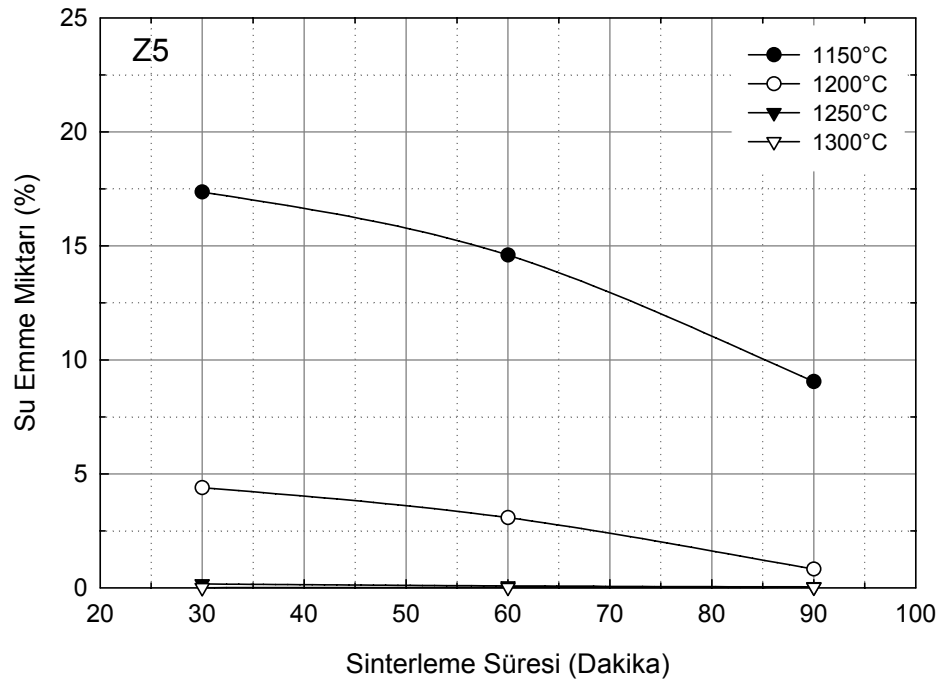
Üretilen malzemelerin, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle birlikte su emme miktarında meydana gelen değişimler Tablo 6.9’da yer almaktadır. Sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin maksimum su emme miktarı % 18,49, 17,36, 15,36 ve 6,021’dir. Şekil 6.76-79’da yer alan, sinterleme süresine bağlı olarak Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin su emme miktarlarındaki değişimi gösteren grafiklere bakılacak olursa, 1300°C’ye kadar olan sıcaklıklarda tüm bileşimlerde artan sinterleme süresiyle su emme miktarının düştüğü ve 1250 ile 1300°C’de Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin su emme miktarları arasındaki farkın önemsenmeyecek derecede olduğu görülmektedir.

Tablo 6.9. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen su emme miktarı değerleri

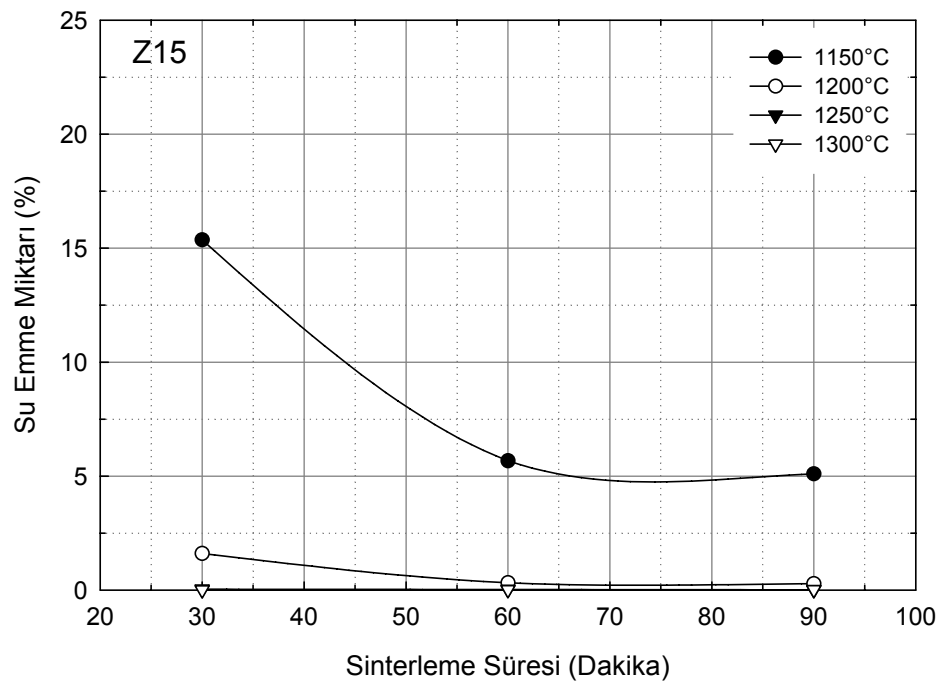
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Su Emme Miktarı (%)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	18,49 ± 2,49	17,36 ± 2,86	15,36 ± 4,11	6,021 ± 2,19
	60	16,18 ± 2,72	14,60 ± 0,95	5,67 ± 0,48	4,226 ± 2,26
	90	13,04 ± 3,31	9,047 ± 1,78	5,095 ± 3,59	0,465 ± 0,49
1200	30	6,189 ± 3,46	4,389 ± 2,3	1,603 ± 1,07	0,031 ± 0,04
	60	3,979 ± 1,23	3,075 ± 2,55	0,318 ± 0,19	0,008 ± 0,01
	90	2,534 ± 1,39	0,816 ± 0,7	0,277 ± 0,52	0,007 ± 0,01
1250	30	1,138 ± 1,08	0,165 ± 0,24	0,037 ± 0,02	0,027 ± 0,01
	60	0,285 ± 0,44	0,078 ± 0,09	0,025 ± 0,01	0,015 ± 0,01
	90	0,078 ± 0,09	0,042 ± 0,02	0,011 ± 0,01	0,007 ± 0,01
1300	30	0,008 ± 0,008	0,007 ± 0,02	0,005 ± 0,01	0,003 ± 0,01
	60	0,015 ± 0,01	0,010 ± 0,01	0,009 ± 0,01	0,008 ± 0,01
	90	0,019 ± 0,02	0,015 ± 0,003	0,014 ± 0,01	0,010 ± 0,01



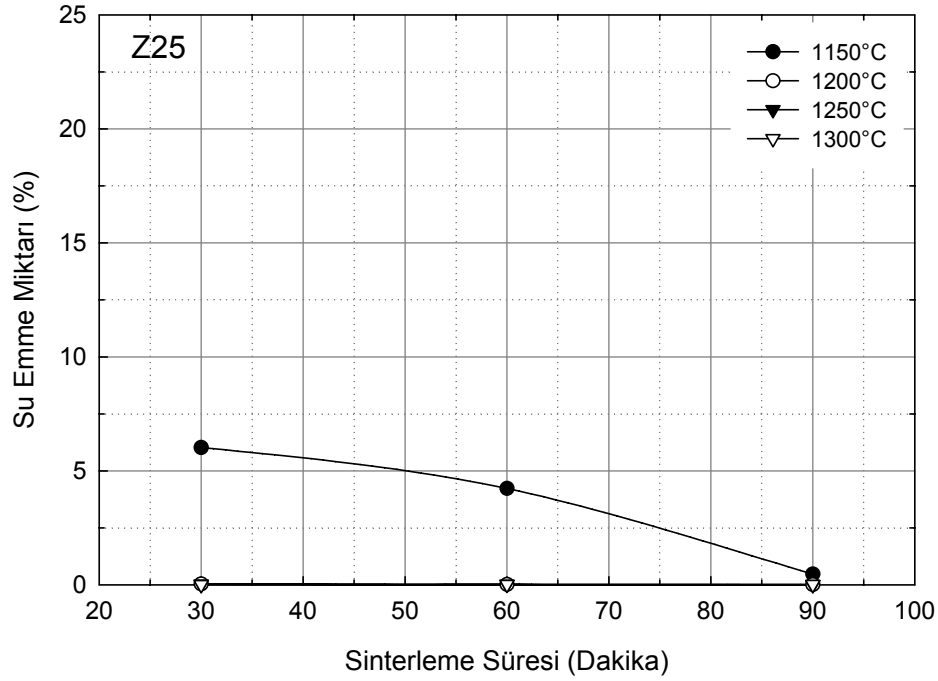
Şekil 6.76. Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin su emme miktarı değişimi



Şekil 6.77. Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin su emme miktarı değişimi

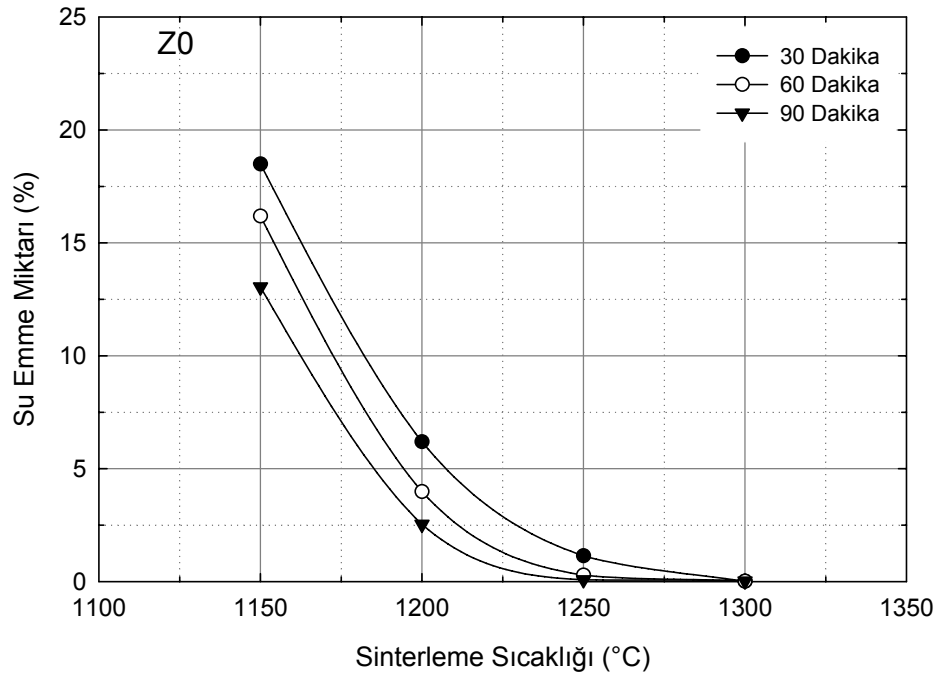


Şekil 6.78. Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin su emme miktarı değişimi

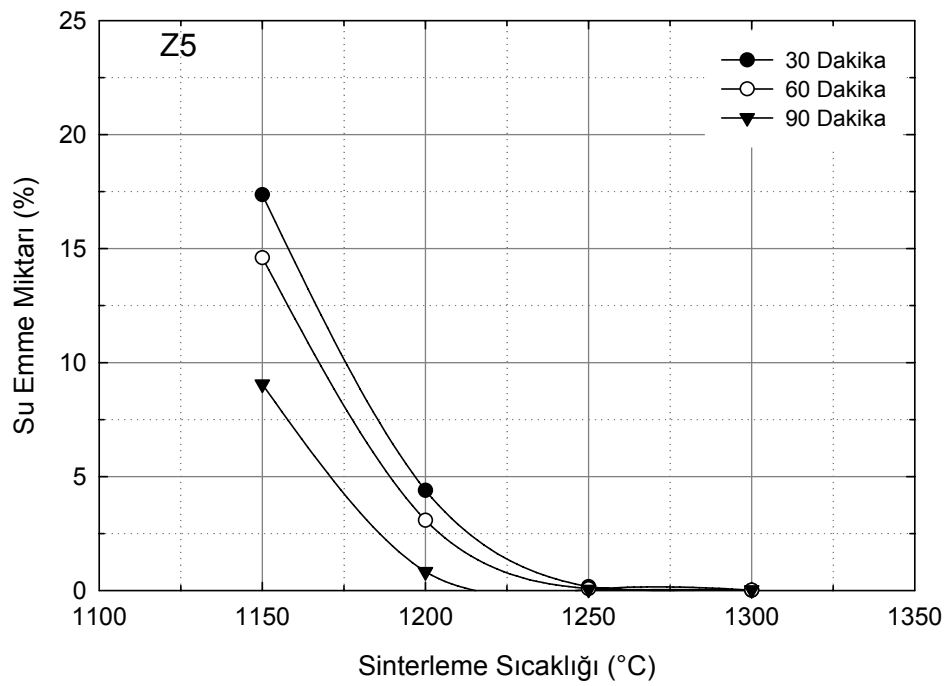


Şekil 6.79. Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin su emme miktarı değişimi

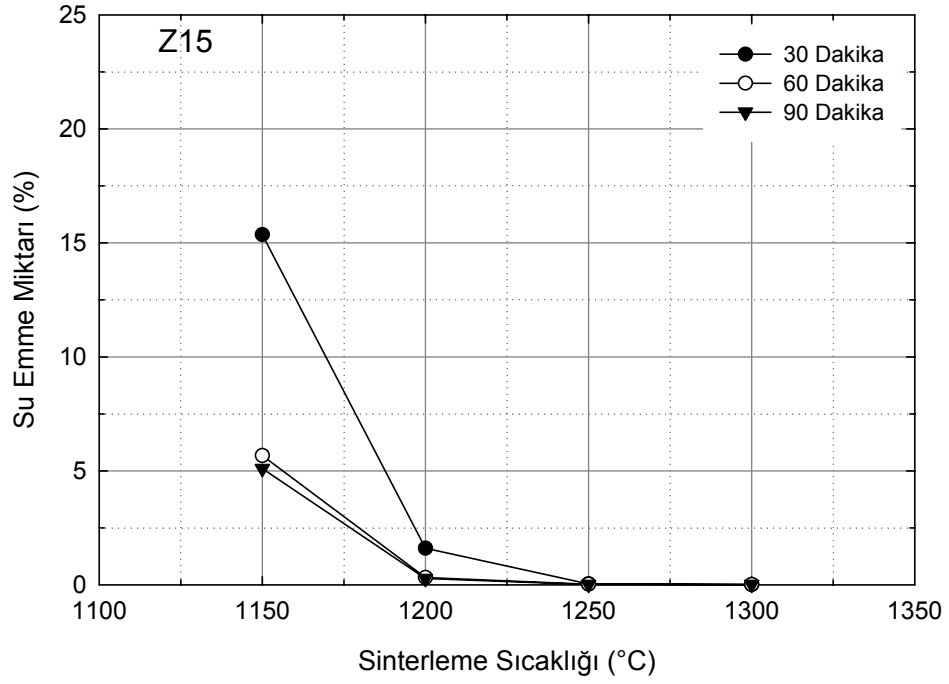
Şekil 6.80’de yer alan Z0 bileşiminin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen su emme miktarı değişimi grafiğinden görüldüğü gibi, 1300°C’ye kadar olan sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla birlikte malzemenin su emme miktarı düşmekte ve 1300°C’de tüm sürelerde su emme miktarı minimuma ulaşmaktadır. Ulaşılan minimum değer ise 0’a çok yakındır. Z5 bileşiminde tüm sürelerde 0’a çok yakın olarak elde edilen değere 1250°C’de ulaşılmaktadır (Şekil 6.81). Şekil 6.82’de görülen Z15 bileşimine ait grafikte görüldüğü gibi, 1150°C’de 60 ve 90 dakika sinterleme süreleri arasında su emme miktarında çok fazla bir değişim olmadığı, 1200°C’de 60 ve 90 dakikalarda 0’a çok yakın değerler elde edildiği belirlenmiştir. Şekil 6.83’de yer alan Z25 bileşiminin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen su emme miktarı değişimi grafiğinde ise 1200°C’de tüm sürelerde su emme miktarının 0’a çok çok yakın olduğu görülmektedir.



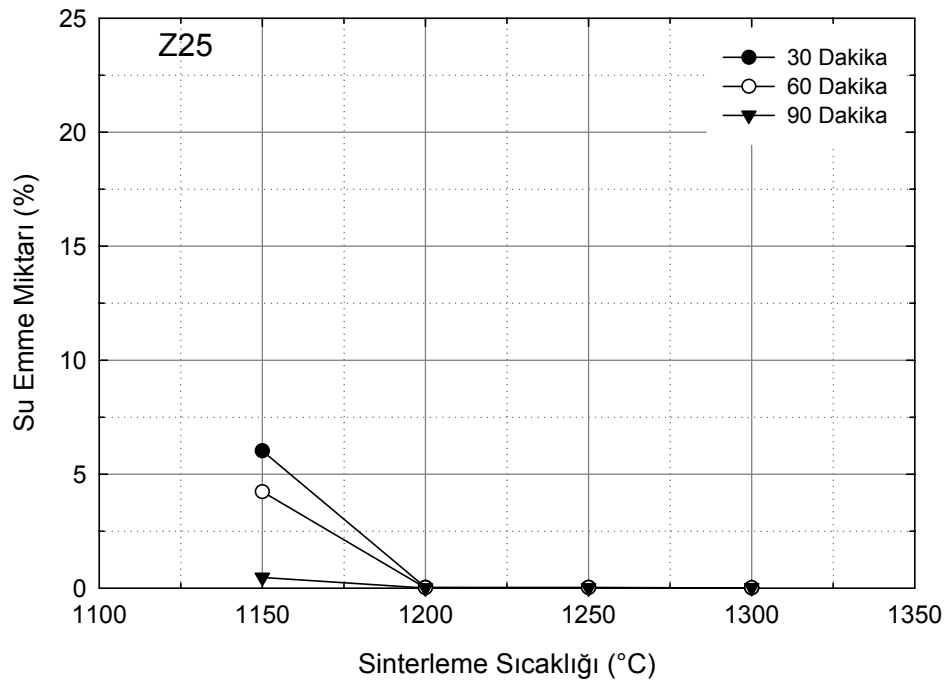
Şekil 6.80. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin su emme miktarı değişimi



Şekil 6.81. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin su emme miktarı değişimi

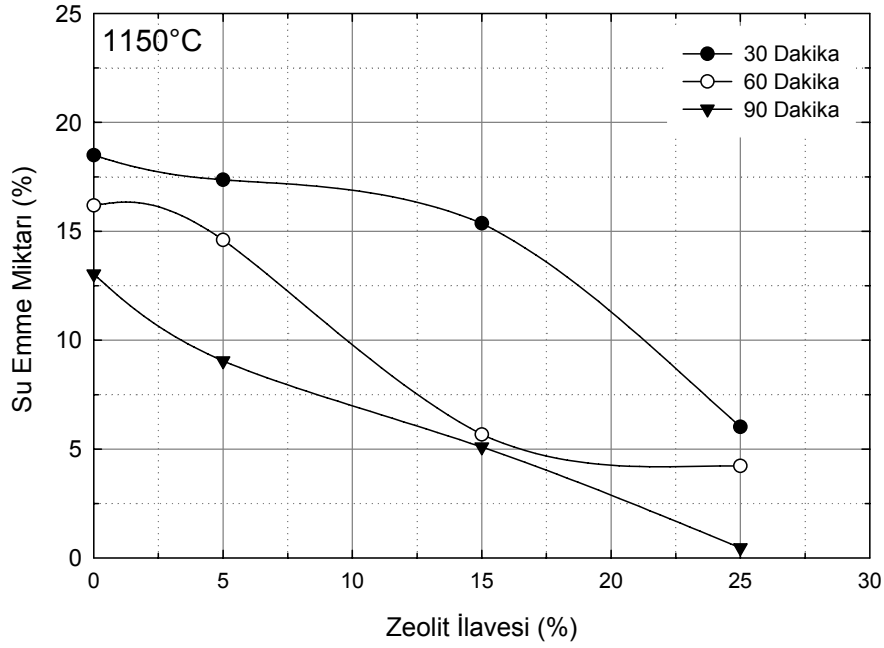


Şekil 6.82. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin su emme miktarı değişimi

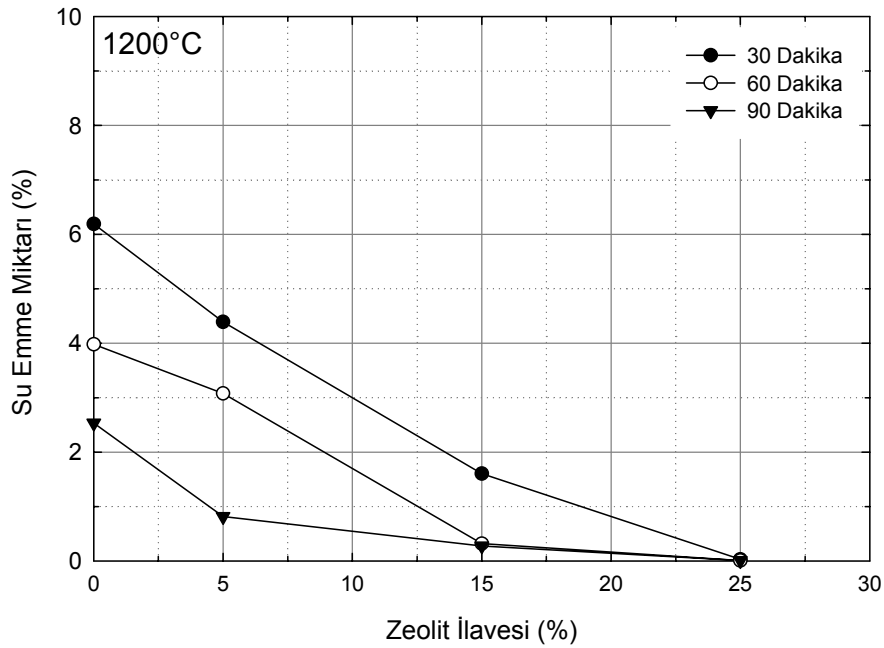


Şekil 6.83. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin su emme miktarı değişimi

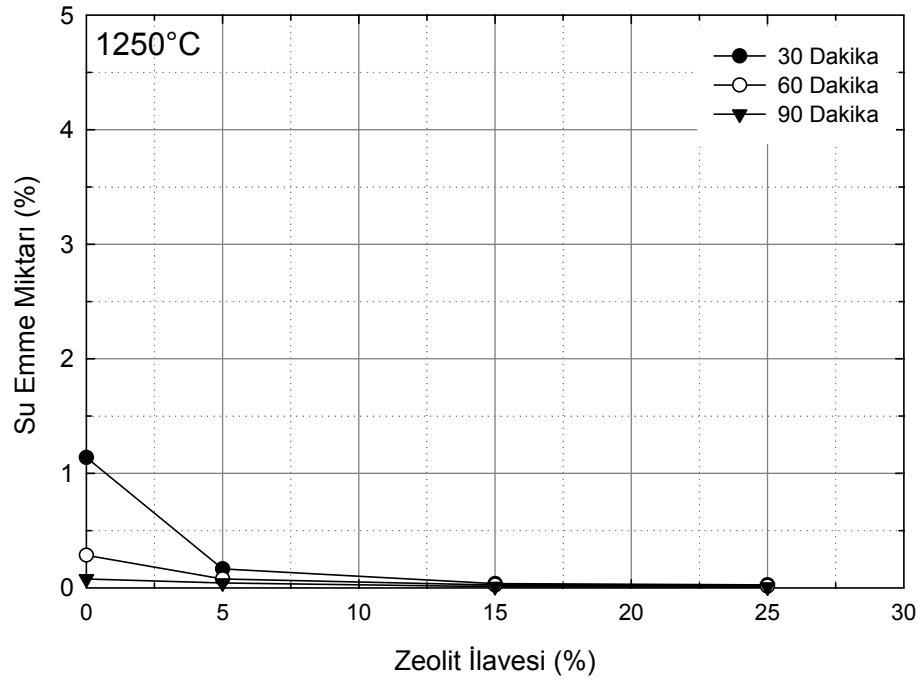
Şekil 6.84-87’de yer alan zeolit ilavesiyle su emme miktarının değişimi grafiklerinde görüldüğü gibi, tüm sıcaklıklarda, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte su emme miktarı düşmektedir. 1300°C sinterleme sıcaklığında tüm sürelerde su emme miktarları arasındaki fark oldukça düşük olup, bu değer 0’a çok yakındır (Şekil 6.87).



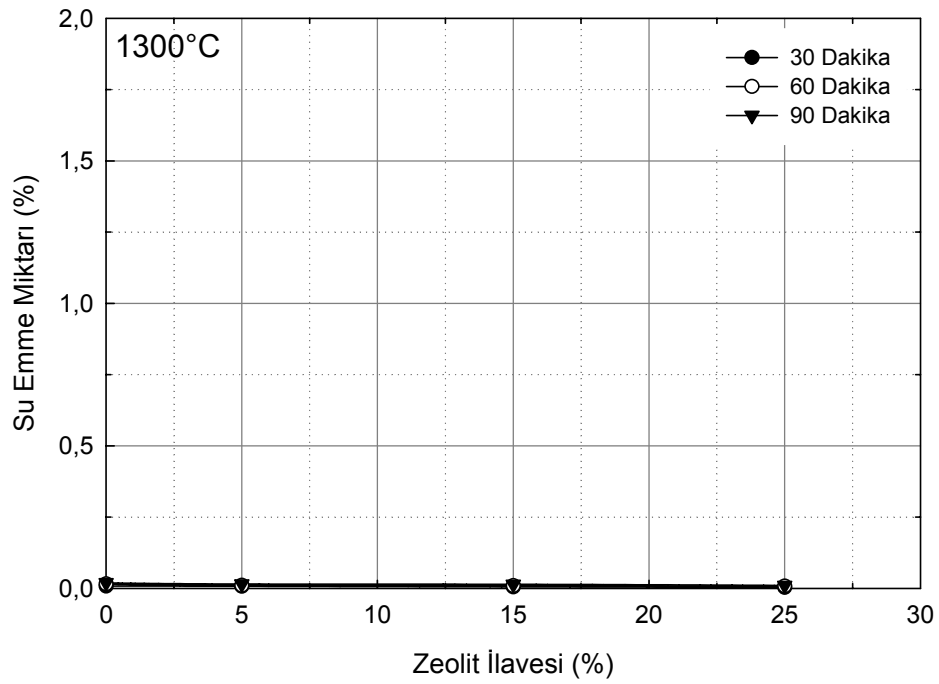
Şekil 6.84. 1150°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim



Şekil 6.85. 1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim

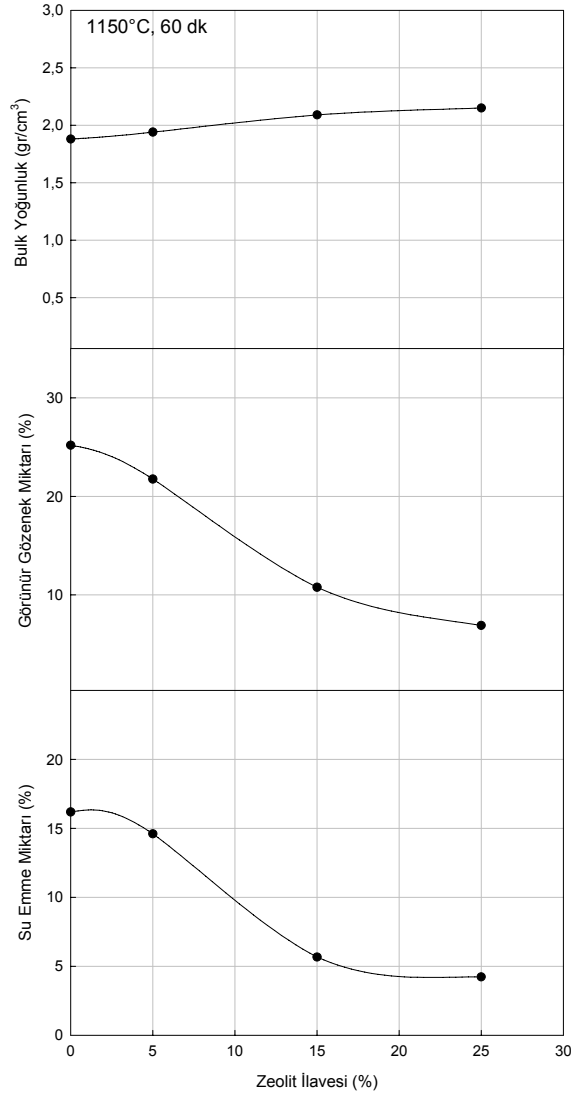


Şekil 6.86. 1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim

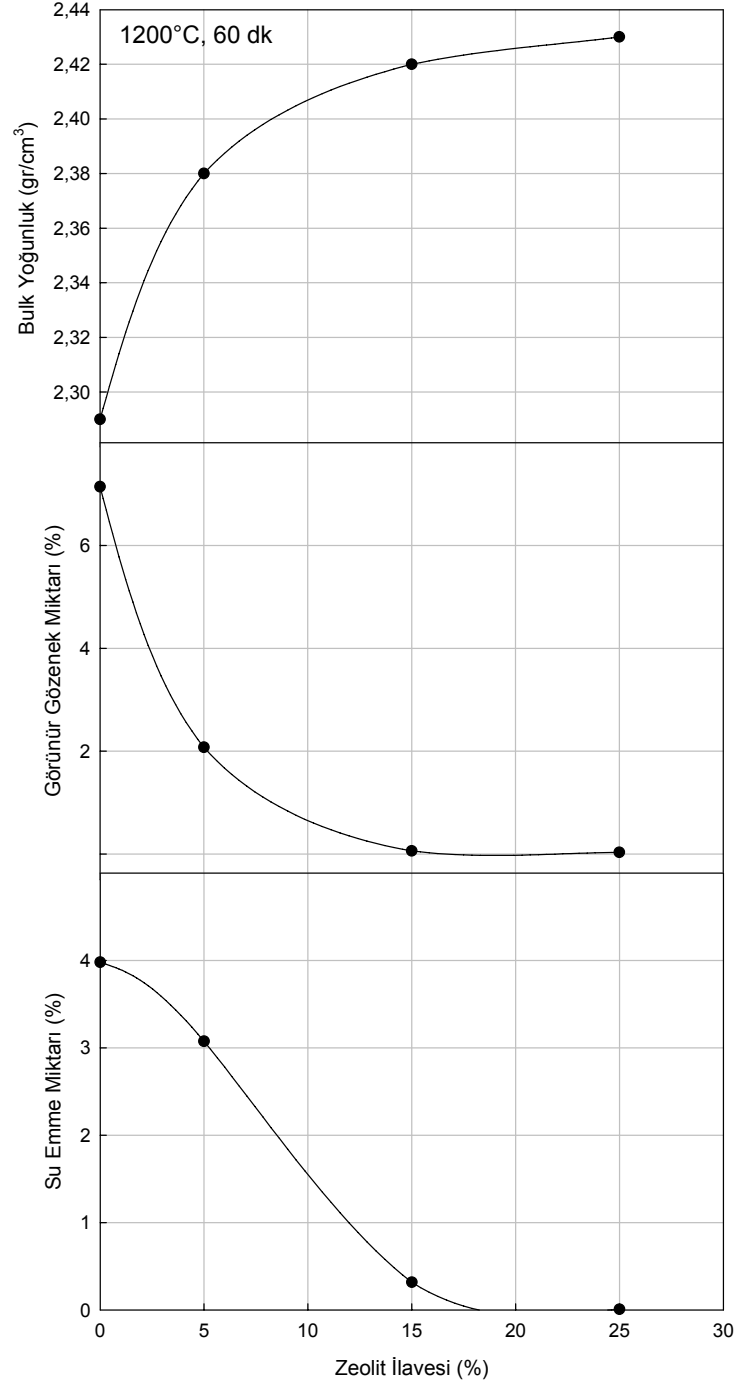


Şekil 6.87. 1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak su emme miktarında meydana gelen değişim

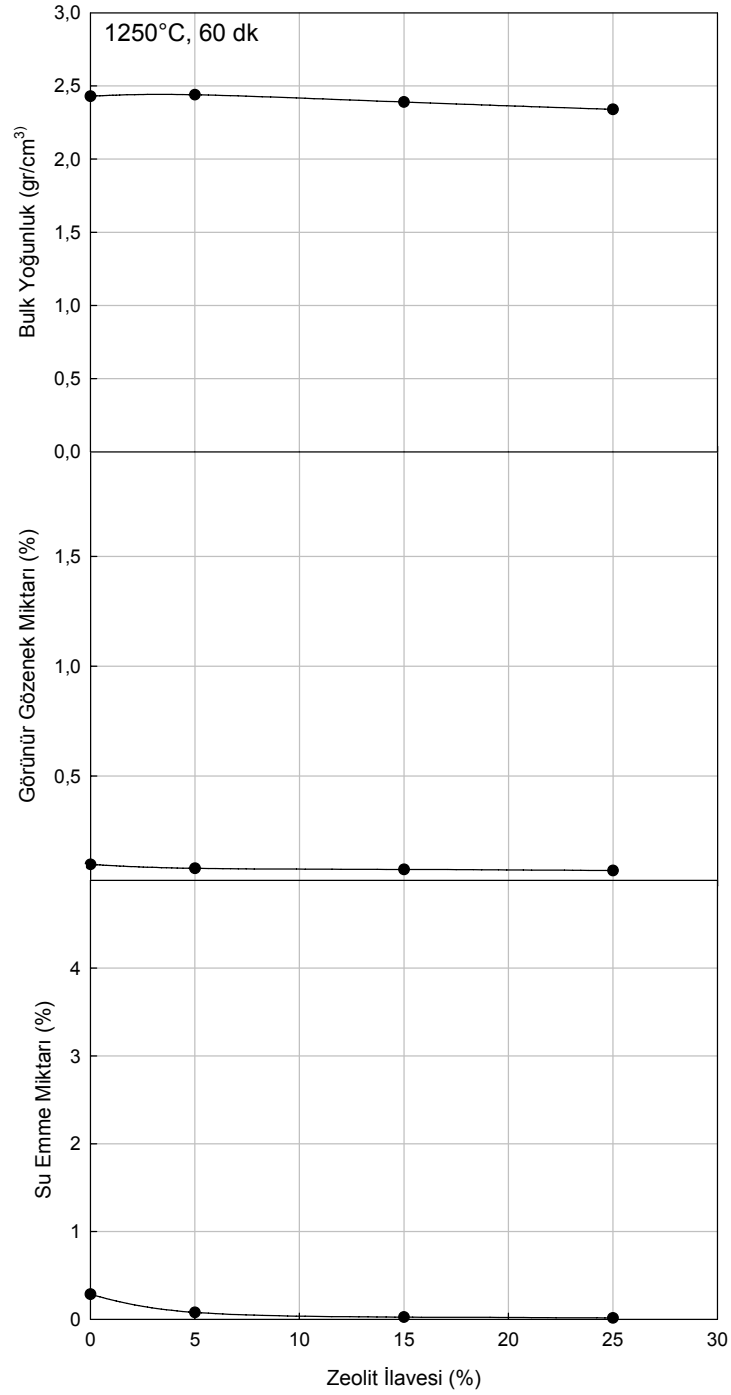
Şekil 6.88-89'da 1150 ile 1200°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarında meydana gelen değişimlerin karşılaştırmaları görülmektedir. Bu sıcaklıklarda 60 dakika sinterleme süresinde su emme ve görünür gözenek miktarı zeolit ilavesiyle birlikte düşüş göstermekte, bulk yoğunluk ise artmaktadır. Şekil 6.90-91'de ise 1250 ile 1300°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarında meydana gelen değişimlerin karşılaştırmaları yer almaktadır. 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk, su emme ve görünür gözenek miktarının her üçünde de düşüş meydana gelmektedir. 1300°C'de 60 dakika sinterleme süresinde ise zeolit ilavesiyle birlikte bulk yoğunluk ve su emme miktarı düşerken, görünür gözenek miktarı artmaktadır.



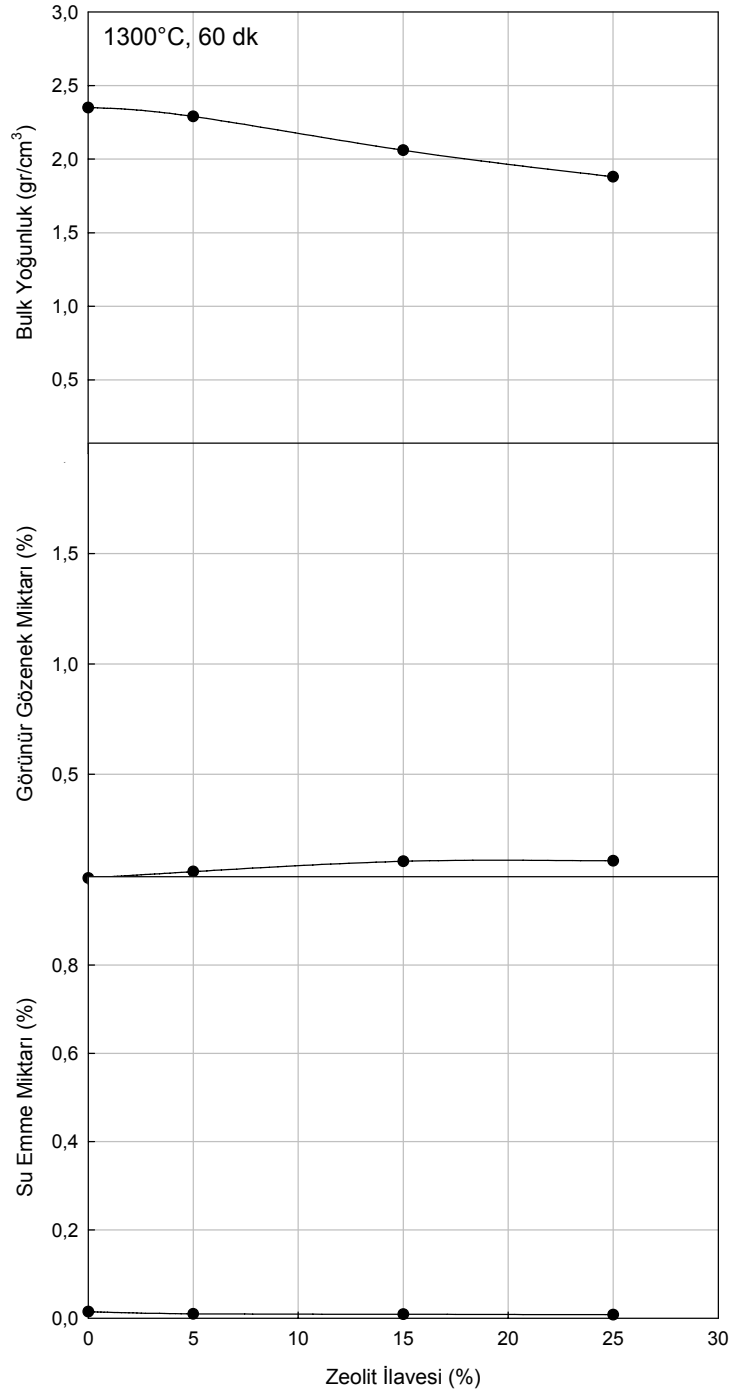
Şekil 6.88. 1150°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması



Şekil 6.89. 1200°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması



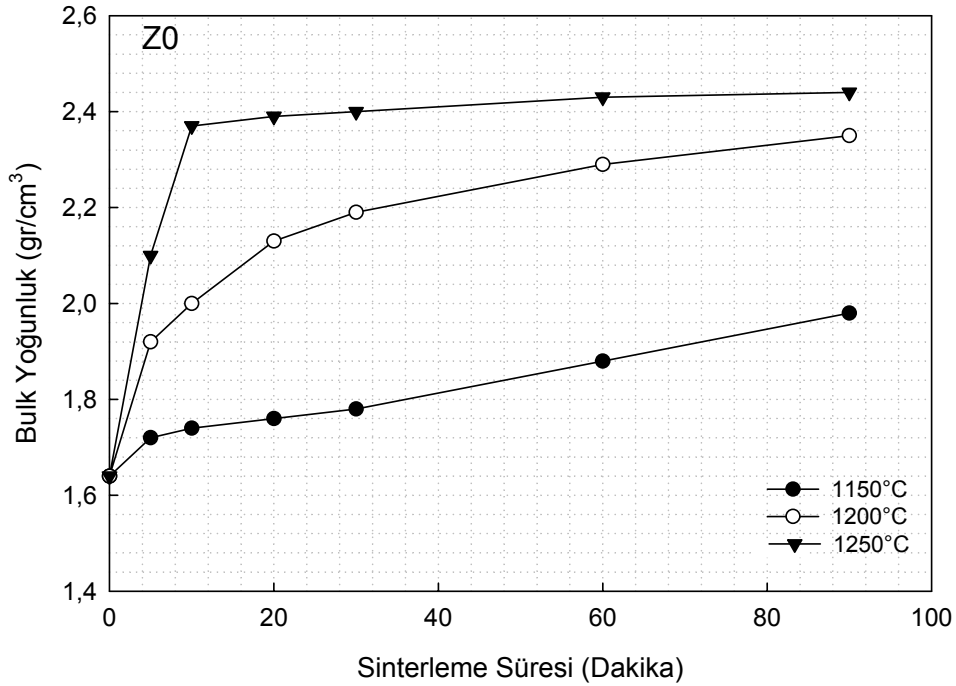
Şekil 6.90. 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması



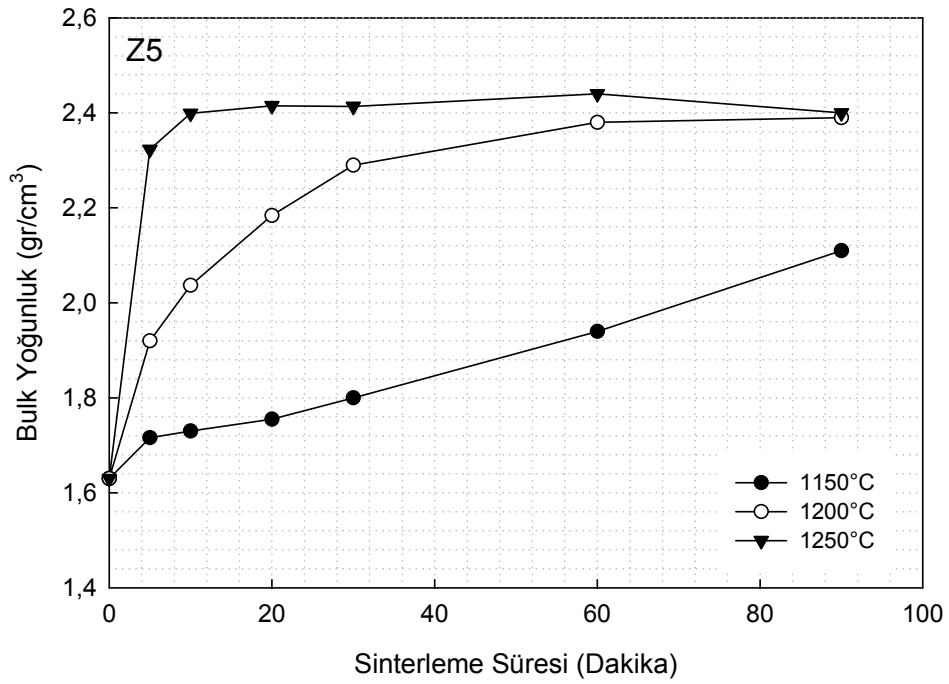
Şekil 6.91. 1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak bulk yoğunluk, görünür gözenek ve su emme miktarındaki değişimlerin karşılaştırılması

6.2.7. Zeolit ilavesinin sinterlemede aktivasyon enerjisine etkisinin tespiti

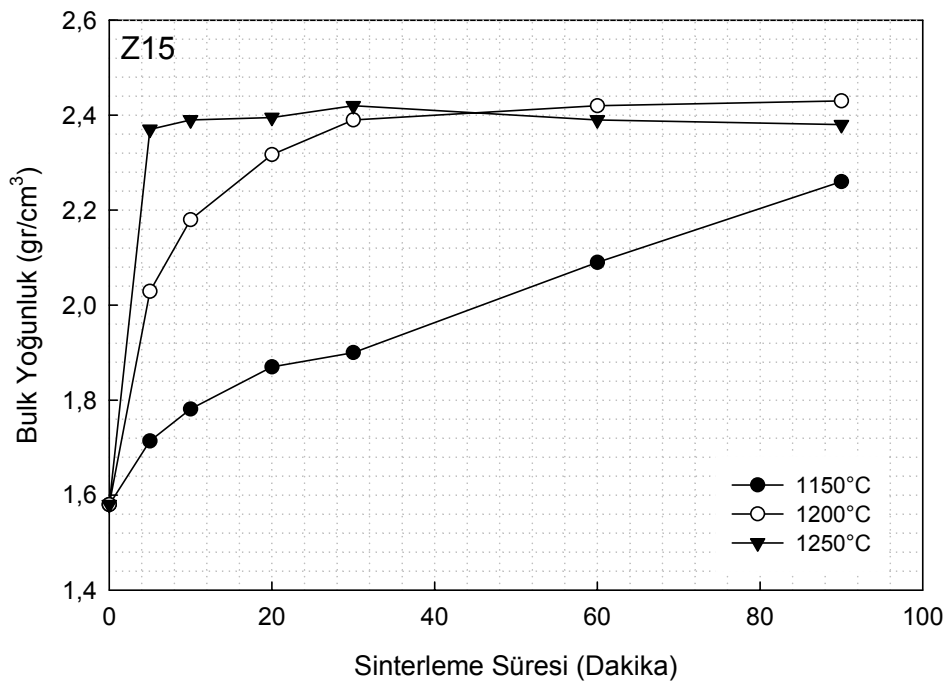
Bütün reaksiyonların değişim ve dönüşüm karakteristiğini oluşturan aktivasyon enerjisi, reaksiyon mekanizmasını belirlemede ve belirtilen sıcaklıktaki hızlarını tahmin etmede kullanılan yararlı bir parametredir [76]. Zeolit ilavesinin, malzemenin aktivasyon enerjisi üzerine etkisini görmek amacıyla yapılan kinetik çalışmalar, elde edilen bulk yoğunluklar vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. 1150, 1200 ve 1250°C sıcaklıklarda 5, 10, 20, 30, 60 ve 90 dakika süreyle sinterlenen numunelerin bulk yoğunlukları ölçülmüş, sinterleme kinetiği için Eşitlik (9)'daki ampirik formül kullanılmıştır. Diğer deneylerde kullanılan 1300°C sinterleme sıcaklığı bu çalışmalarda kullanılmamıştır. Çünkü bu sıcaklıkta malzemelerin bulk yoğunlukları düşmekte ve yapılan hesaplamalarda çok fazla sapmalar meydana gelmektedir. Şekil 6.92-95'de sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin sinterleme süresiyle bulk yoğunlukları değişimi grafikleri yer almaktadır. Grafiklerden görüldüğü gibi, bulk yoğunluğu değişimi başlangıçta hızla artmakta, daha sonra artış hızı düşmektedir. Dolayısıyla logaritmik hız bağıntısının uygulanması gerekir [62, 88, 89].



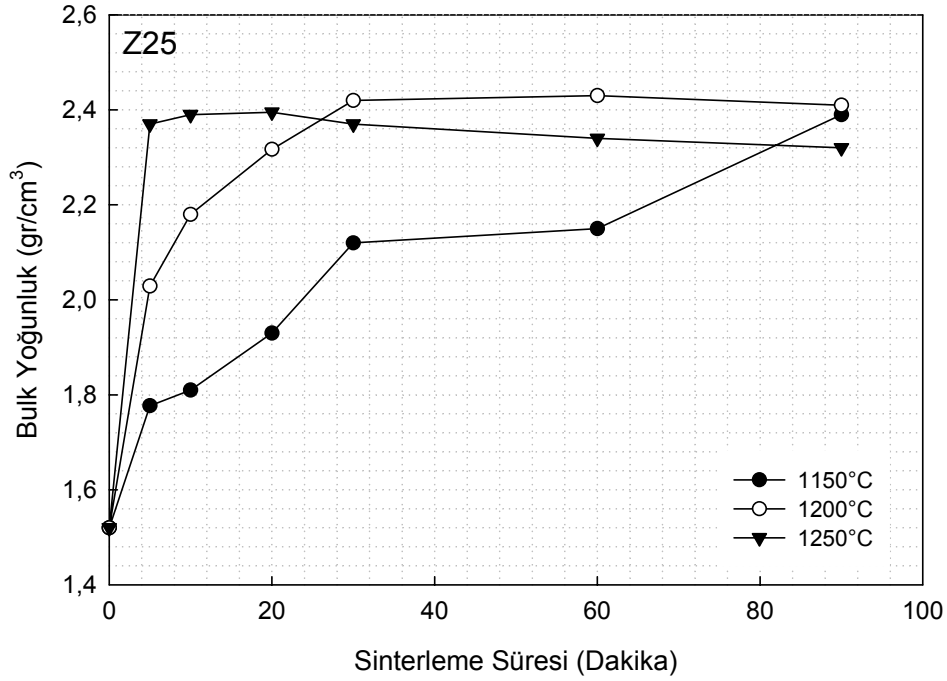
Şekil 6.92. Z0 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi



Şekil 6.93. Z5 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi

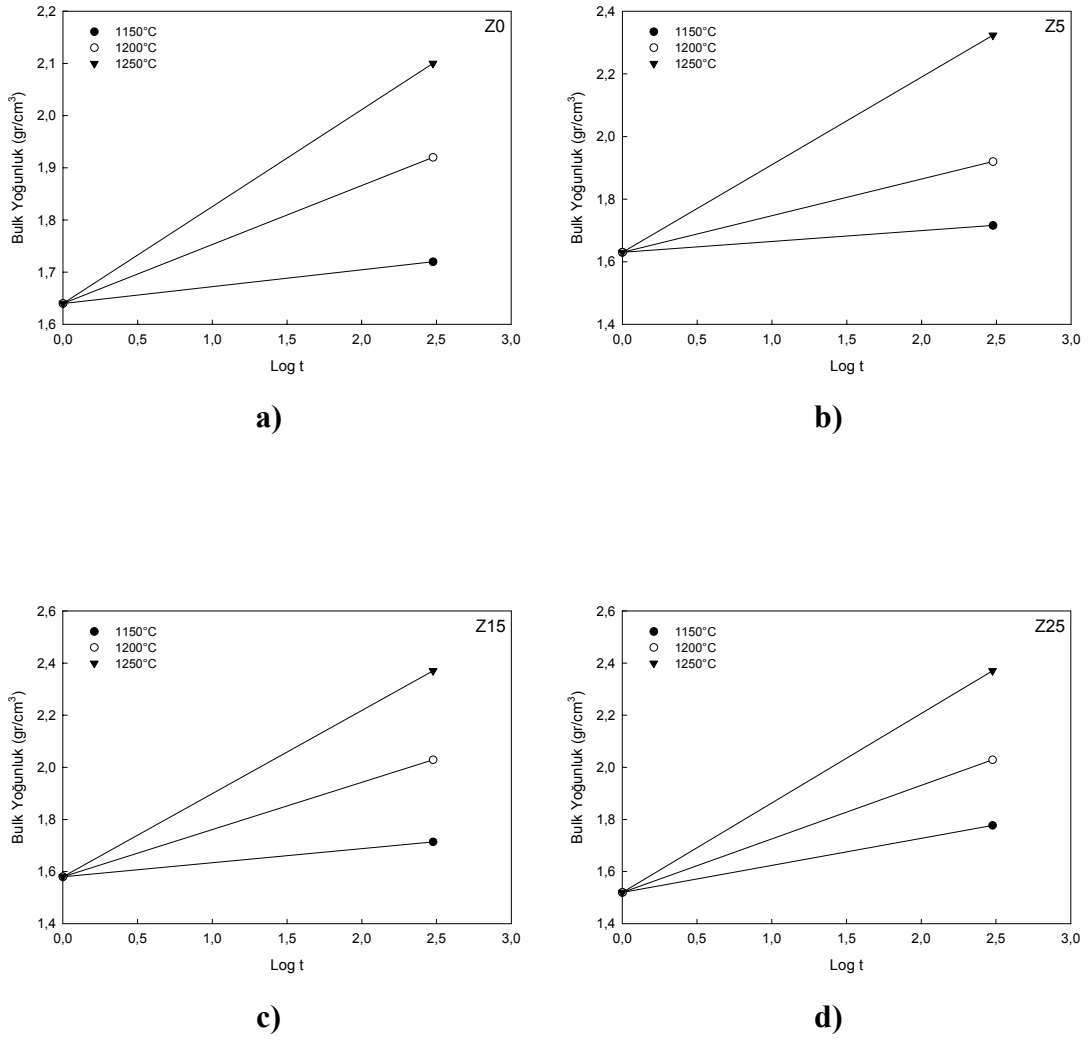


Şekil 6.94. Z15 bileşiminin bulk yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi



Şekil 6.95. Z25 bileşiminin bulku yoğunluğunun sıcaklık ve süreye bağlı olarak değişimi

Bulku yoğunluk ölçümlerinden sonra logaritmik hız bağıntısı gereği bulku yoğunlukların $\log t$ 'ye göre grafikleri çizilmiştir. Çizimlerden elde edilecek logaritmik hız sabitinin tespiti için lineer ilişkinin yakalandığı sürelerden yararlanmak gerekir. Şekil 6.92-95'den görüldüğü gibi, lineer ilişki sadece ilk 5 dakikada elde edilmiştir. Şekil 6.96'da Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin bulku yoğunluklarının $\log t$ 'ye göre çizilen grafikleri yer almaktadır. Bu grafiklerin eğimlerinden elde edilen logaritmik hız sabitlerinin, tüm bileşimlerde sıcaklık artışıyla birlikte arttığı görülmüştür. Elde edilen logaritmik hız sabiti değerleri Tablo 6.10'da yer almaktadır.

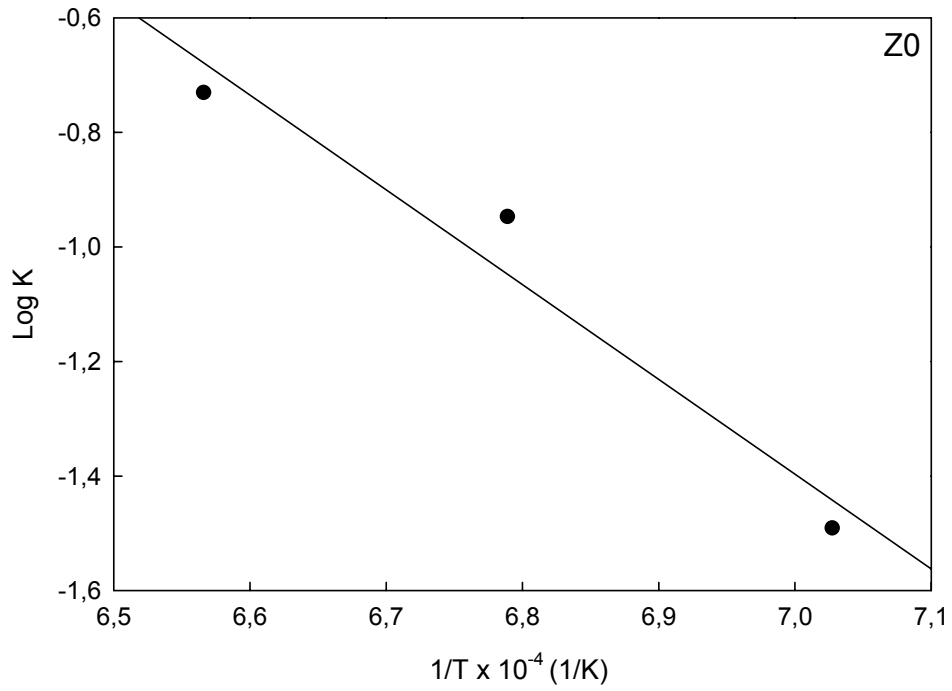


Şekil 6.96. Bulk yoğunluğun a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimi için log t ile değişimi

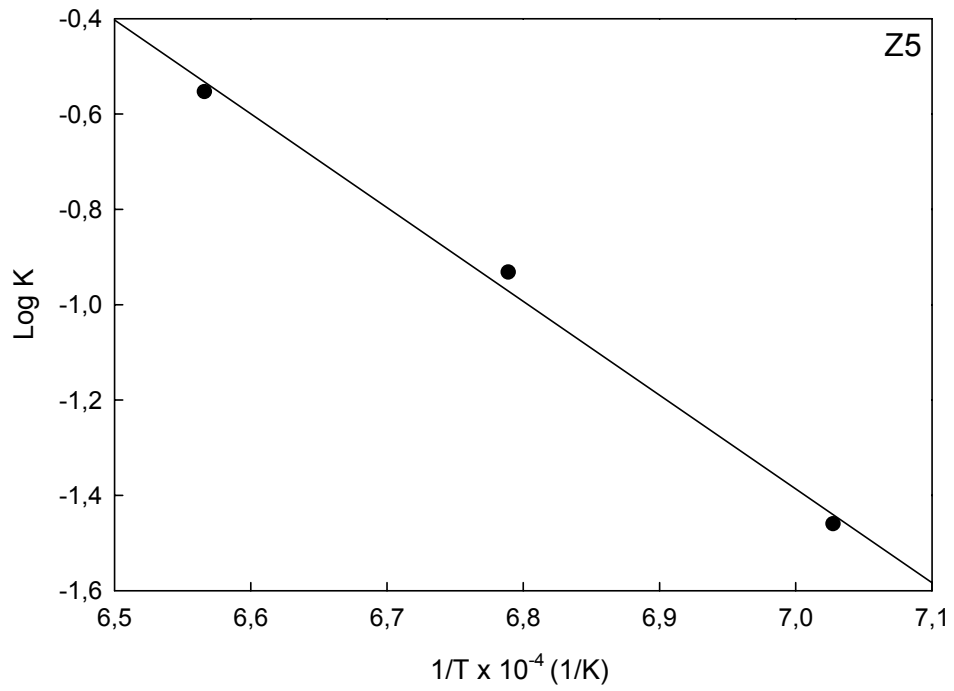
Tablo 6.10. Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin sinterleme sıcaklığı ile değişen logaritmik hız sabitleri

Malzeme	Logaritmik Hız Sabiti, K (gr/cm ³ .sn)			
	Sinterleme Sıcaklığı (°C)			
	1150	1200	1250	1300
Z0	0,0323	0,1130	0,1860	0,2950
Z5	0,0347	0,1171	0,2798	0,3092
Z15	0,0541	0,1813	0,3189	0,2701
Z25	0,1037	0,2055	0,3431	0,2943

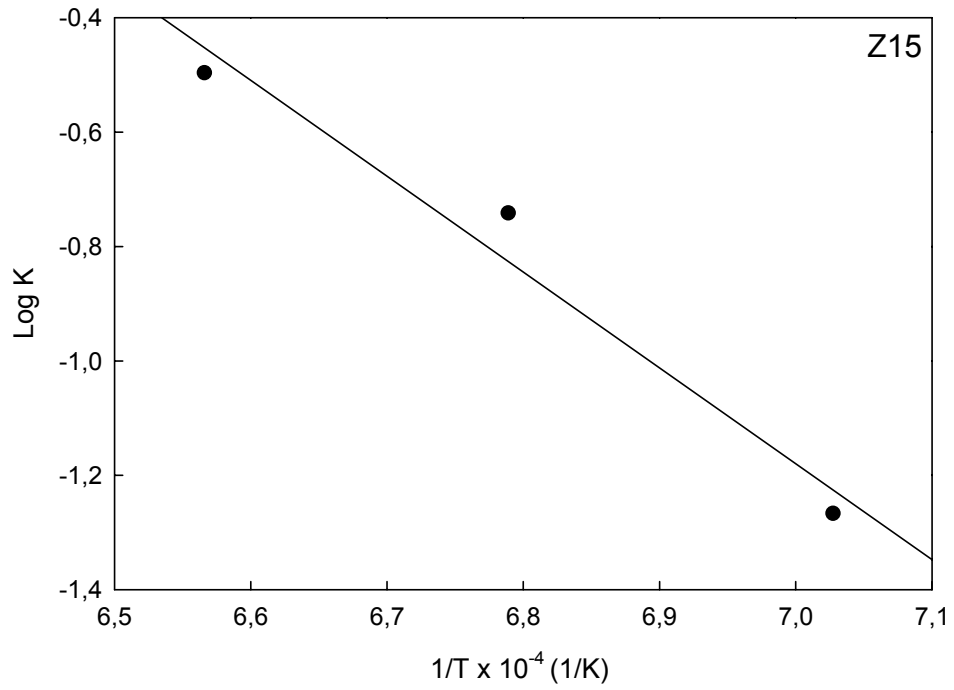
Daha sonra Eşitlik (10)'da yer alan Arrhenius denklemi kullanılarak aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için $\log K$ 'nın $1/T$ 'ye göre grafikleri çizilmiştir. Bu grafikler Şekil 6.97-100'de görülmektedir. Her bir bileşim için bu grafiklerin eğimleri $-Q/R$ 'yi vermektedir. Bu grafiklerden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 6.11'de verilmiştir. Şekil 6.101'den görüldüğü gibi, %5 zeolit ilavesiyle aktivasyon enerjisi 137,618 kJ/mol'den 163,592 kJ/mol'e çıkmakta daha sonra zeolit ilavesiyle 93,752 kJ/mol'e düşmektedir. Yani %25 oranında zeolit ilavesi reaksiyonu hızlandırmakta ve daha çabuk gerçekleşmesini sağlamaktadır.



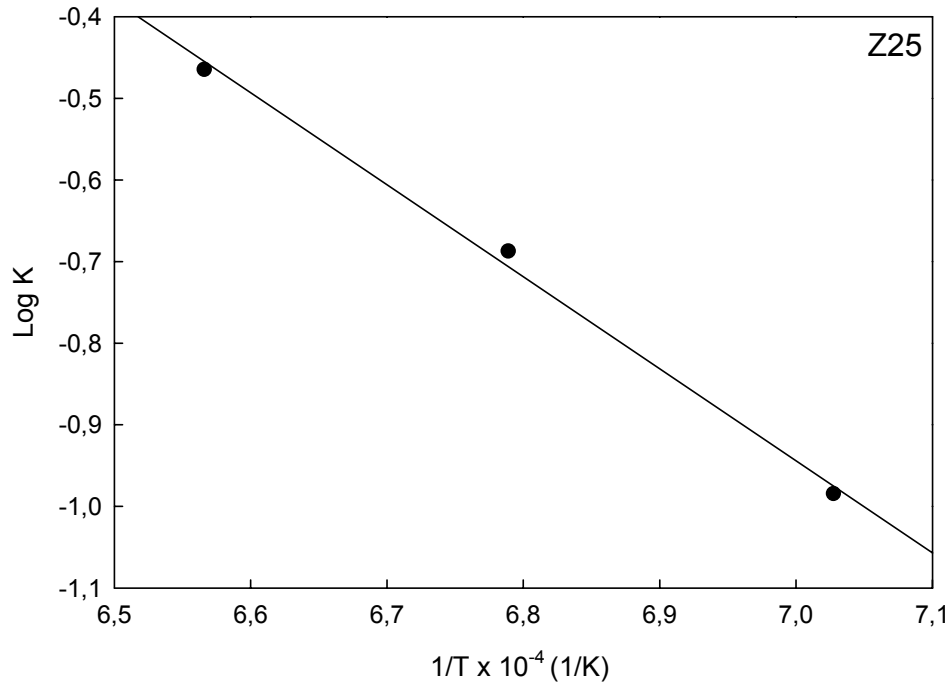
Şekil 6.97. Z0 bileşimi için $\log K$ - $1/T$ değişimi



Şekil 6.98. Z5 bileşimi için logK-1/T değişimi



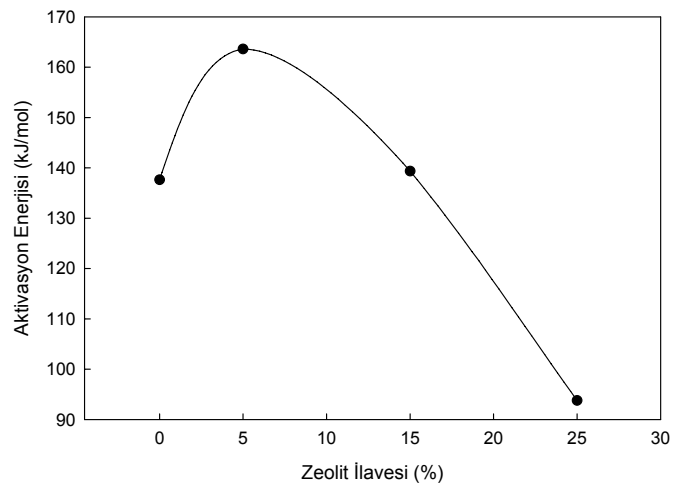
Şekil 6.99. Z15 bileşimi için logK-1/T değişimi



Şekil 6.100. Z25 bileşimi için logK-1/T değişimi

Tablo 6.11. Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin $-Q/R$ ve aktivasyon enerjisi değerleri

Numune Bileşimi	$-Q/R$	Aktivasyon Enerjisi, Q (kJ/mol)
Z0	-16552	137,618
Z5	-19676	163,592
Z15	-16760	139,348
Z25	-11276	93,752



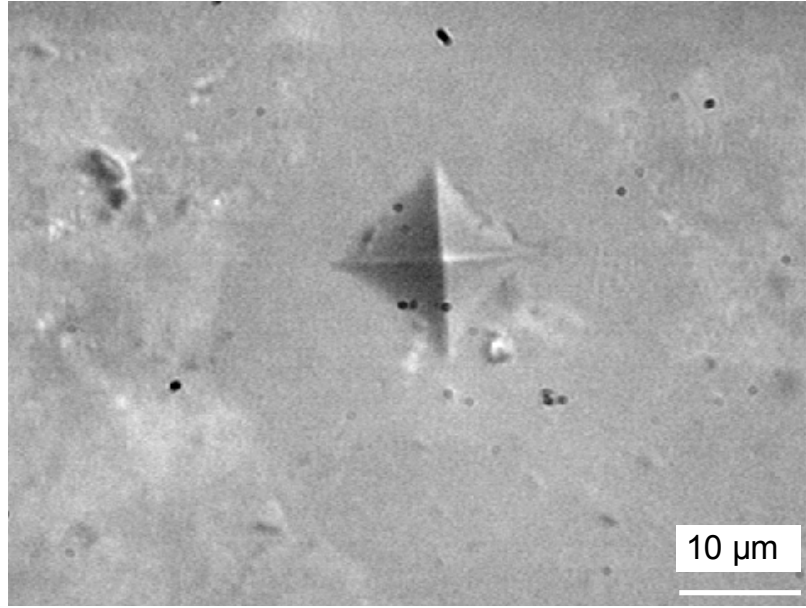
Şekil 6.101. Zeolit ilavesiyle aktivasyon enerjisinin değişimi

6.2.8. Sertlik değerlerinin ölçümü

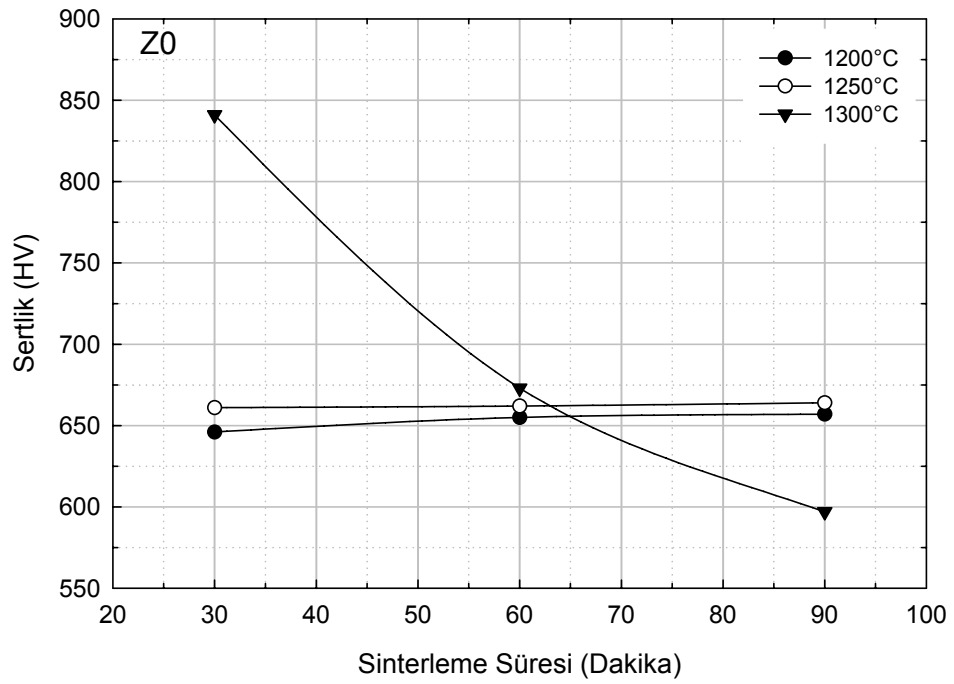
Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle, üretilen malzemelerin sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler Tablo 6.12’de yer almaktadır. Sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin maksimum sertlik değerleri 841, 758, 796 ve 841 HV’dir. Tablodan görüldüğü gibi, Z0 bileşiminin sertlik değeri sadece 1150°C’de 90 dakika sinterleme süresinde, Z5 ve Z15 bileşiminin sertlik değeri sadece 1150°C’de 60 ve 90 dakikalık sinterleme sürelerinde, Z25 bileşiminin sertlik değeri ise bu sıcaklıkta tüm sürelerde ölçülebilmektedir. Ölçülemeyen sertlik değerlerinin sebebi uygulanan sıcaklık ve sürelerin sinterleme için yeterli olmamasıdır. Sertlik değeri ölçümleri Şekil 6. 102’den de görüldüğü gibi, çatlak oluşturmayan izler kullanılarak yapılmıştır. Şekil 6.103-106’da sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin sertlik değerlerinin sinterleme süresiyle değişimlerinin gösterildiği grafikler yer almaktadır. Z0 ve Z5 bileşimlerinde 1200 ve 1250°C’deki sıcaklarda artan süreyle sertlik değerinin arttığı, 1300°C’de ise artan sinterleme süresiyle düştüğü görülmektedir. Z15 ve Z25 bileşimlerinde ise 1200°C’de artan süreyle sertlik değerleri artmakta, 1250°C’de 60 dakikadan sonra gerek sıcaklık gerekse sinterleme süresinin artmasıyla düşmektedir.

Tablo 6.12. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen sertlik değerleri

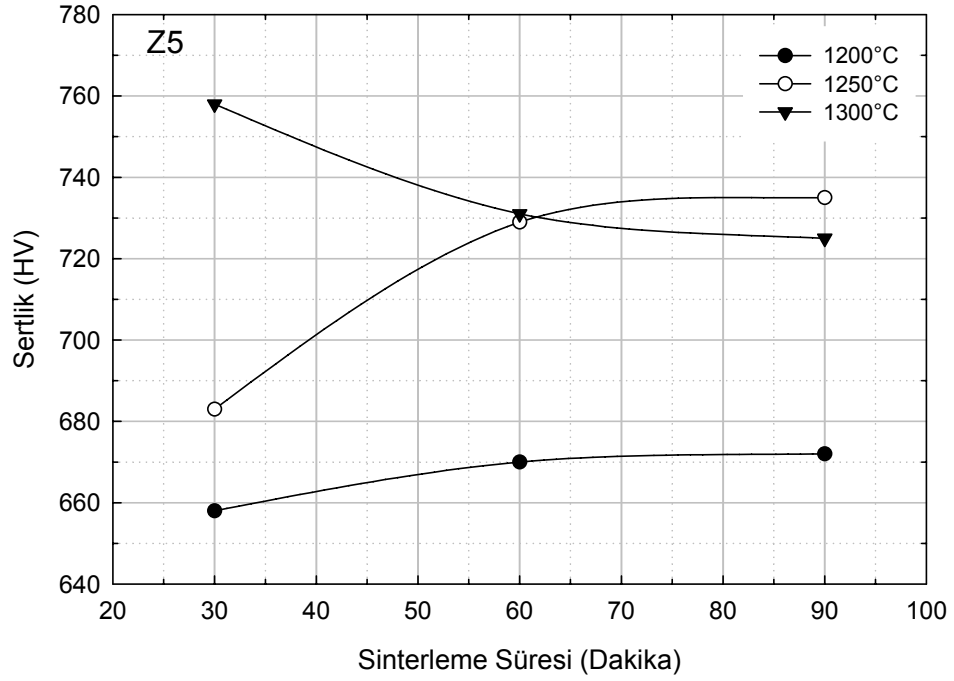
Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Sertlik Değerleri (HV)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	---	---	---	456
	60	---	582	594	605
	90	561	577	610	617
1200	30	646	658	678	742
	60	655	670	686	745
	90	657	672	724	786
1250	30	661	683	735	818
	60	662	729	796	841
	90	664	735	767	810
1300	30	841	758	762	799
	60	673	731	760	789
	90	597	725	750	779



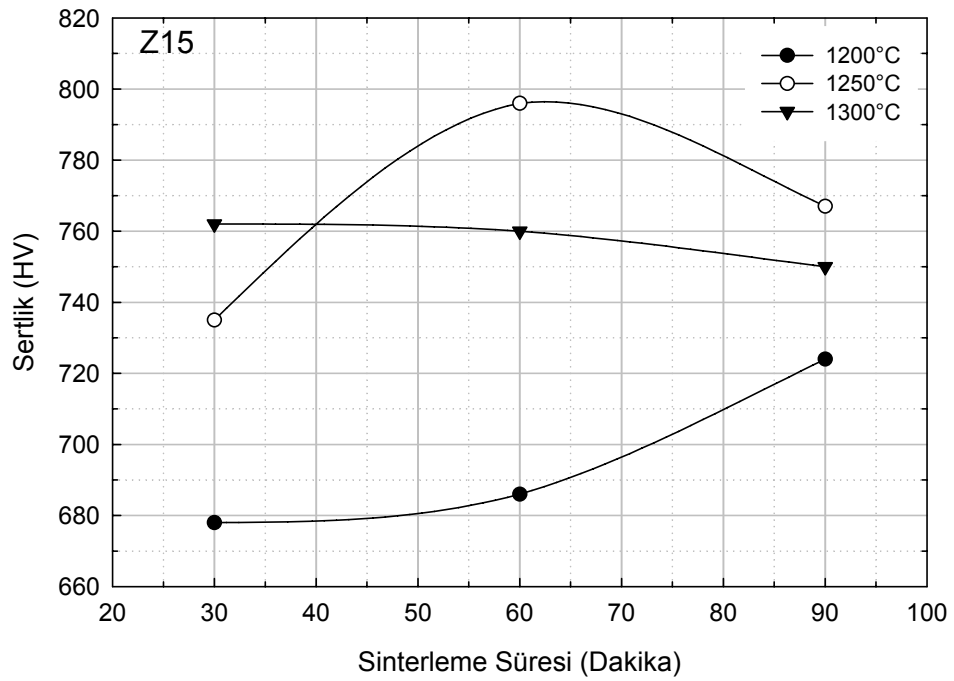
Şekil 6.102. 1200°C’de 90 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminin sertlik izinin optik mikrografı



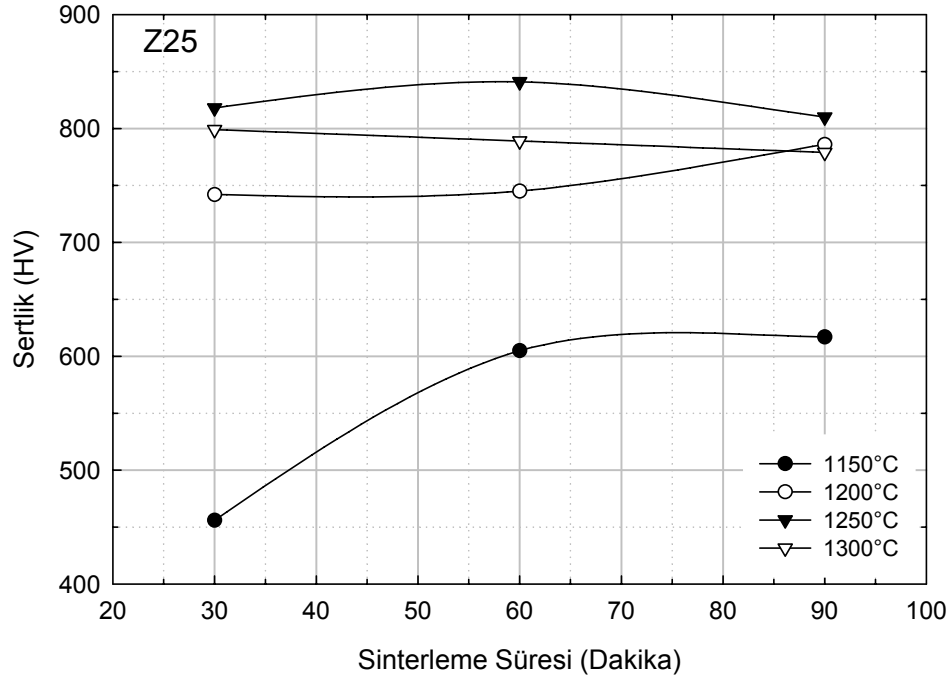
Şekil 6.103. Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin sertlik değeri değişimi



Şekil 6.104. Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin sertlik değeri değişimi

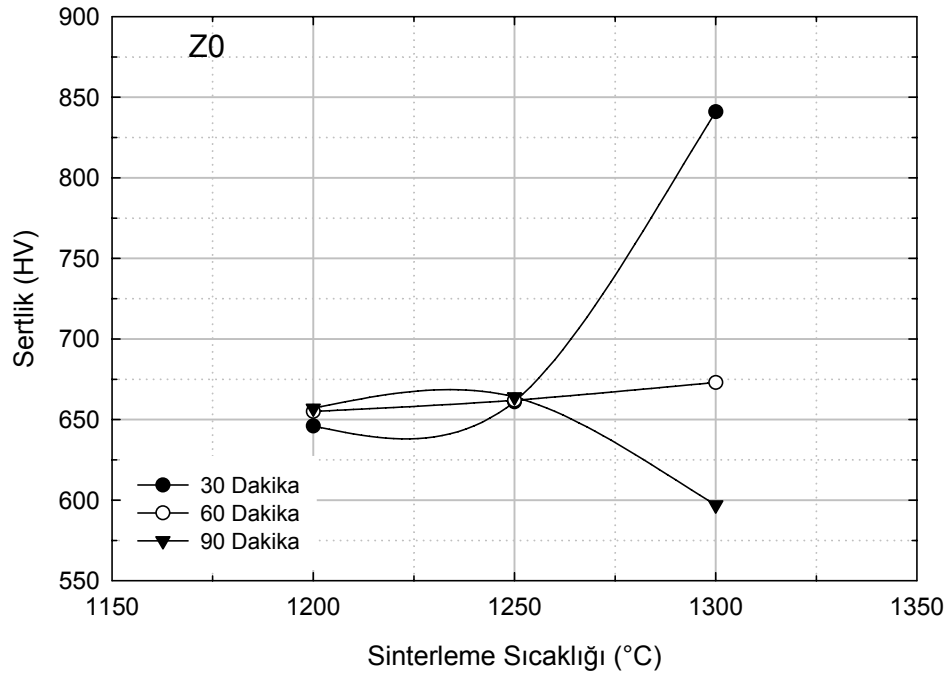


Şekil 6.105. Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin sertlik değeri değişimi

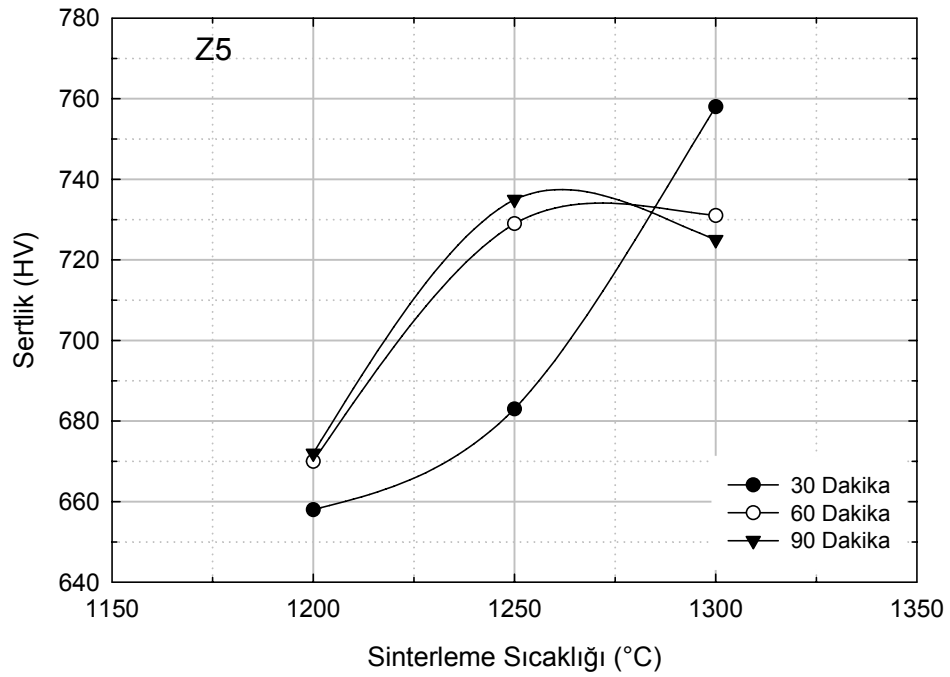


Şekil 6.106. Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin sertlik değeri değişimi

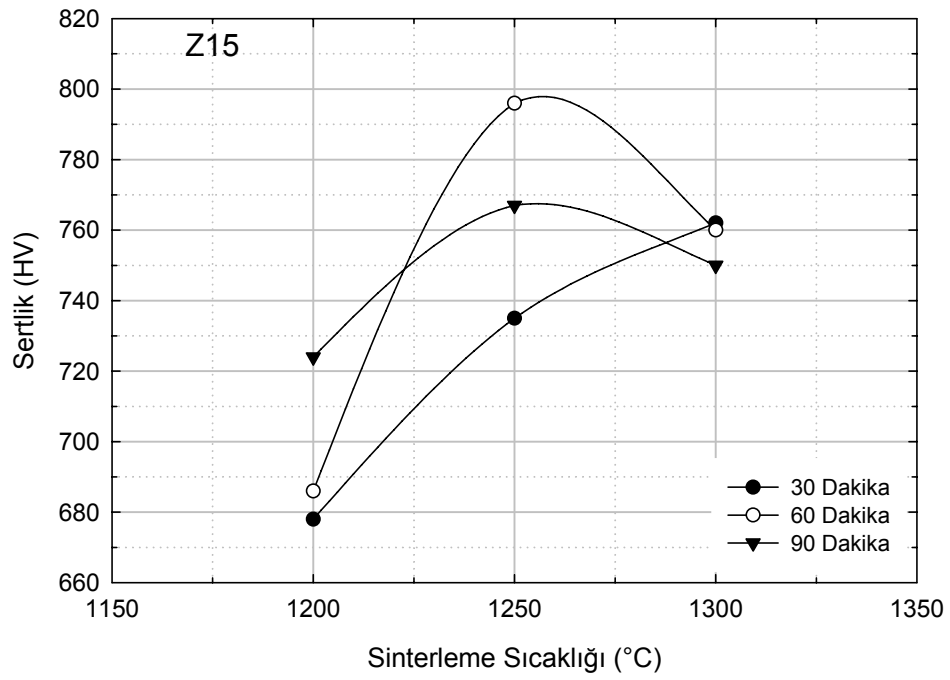
Şekil 6.107-108'da yer alan Z0 ve Z5 bileşimlerinin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen sertlik değeri değişimi grafiğinden görüldüğü gibi, Z0 bileşiminin sertlik değeri 1300°C'de 90 dakika sinterleme süresi dışında sıcaklık artışıyla artmaktadır. Z5 bileşiminin sertlik değeri ise 1200 ve 1250°C'de sinterleme süresinin artmasıyla artmakta, 1300°C'de 30 dakika sinterleme süresinde maksimum olmakta ve 30 dakikadan sonra sertlik değeri düşmektedir. Şekil 6.109-110'da görüldüğü gibi, Z15 ve Z25 bileşimlerinde maksimum sertlik değerleri 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinde elde edilmekte ve ondan sonra sıcaklık ve süre artışıyla sertlik değerleri düşmektedir.



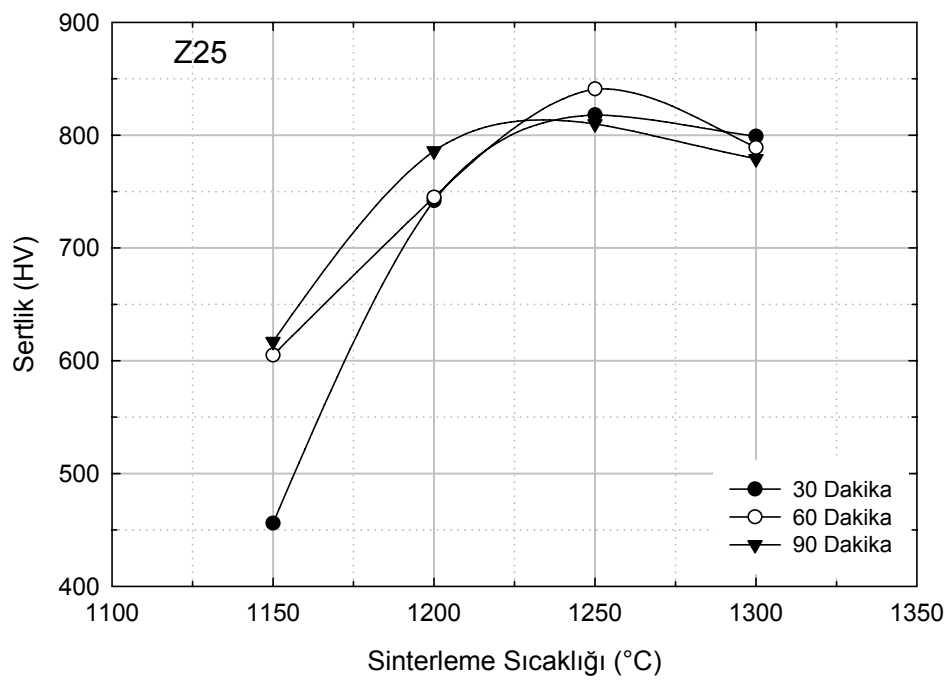
Şekil 6.107. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin sertlik değeri değişimi



Şekil 6.108. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin sertlik değeri değişimi

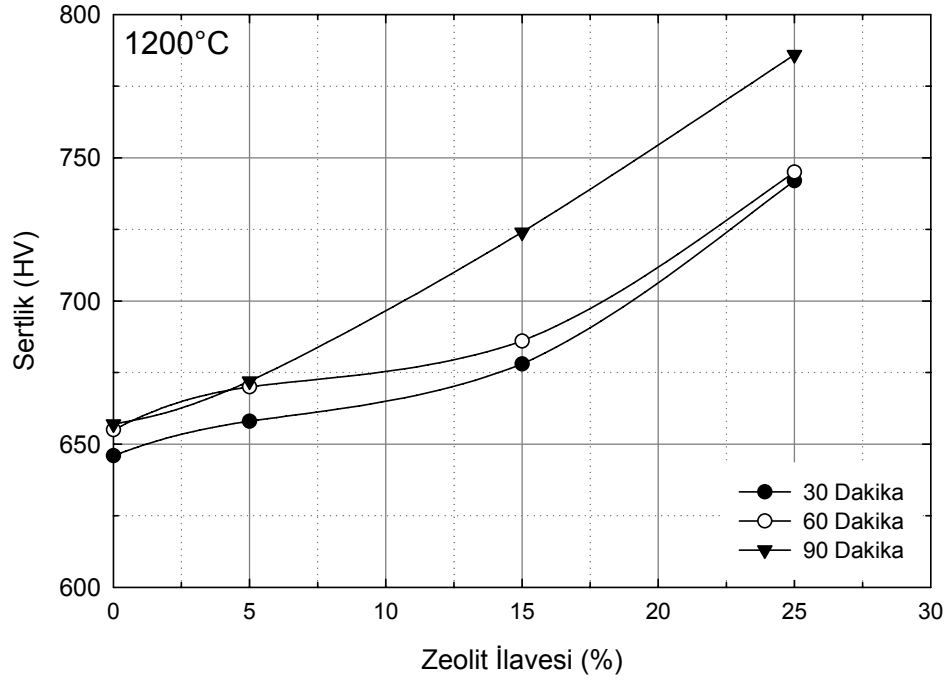


Şekil 6.109. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin sertlik değeri değişimi

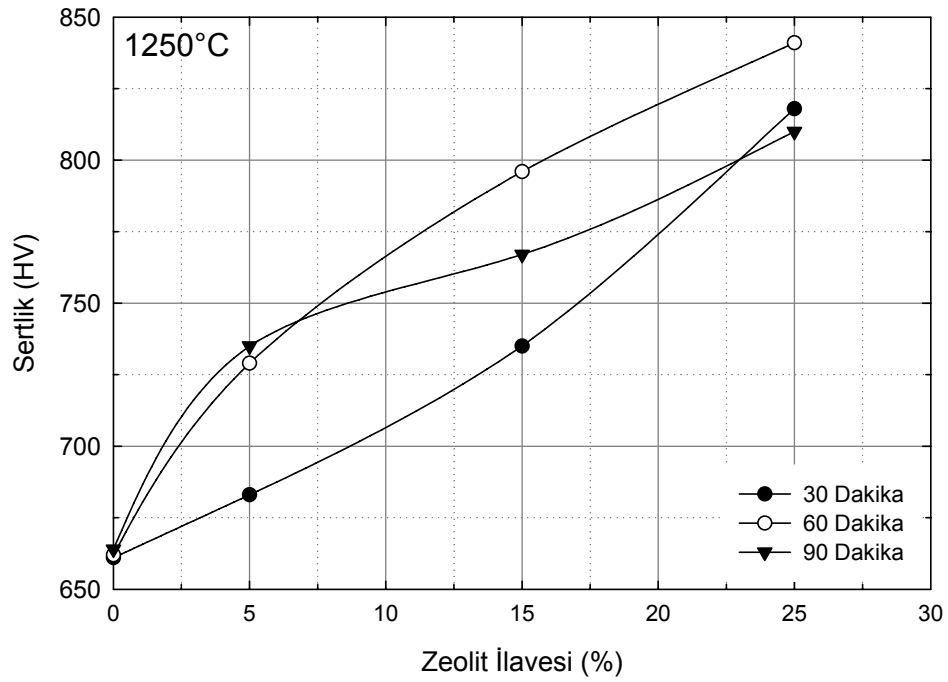


Şekil 6.110. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin sertlik değeri değişimi

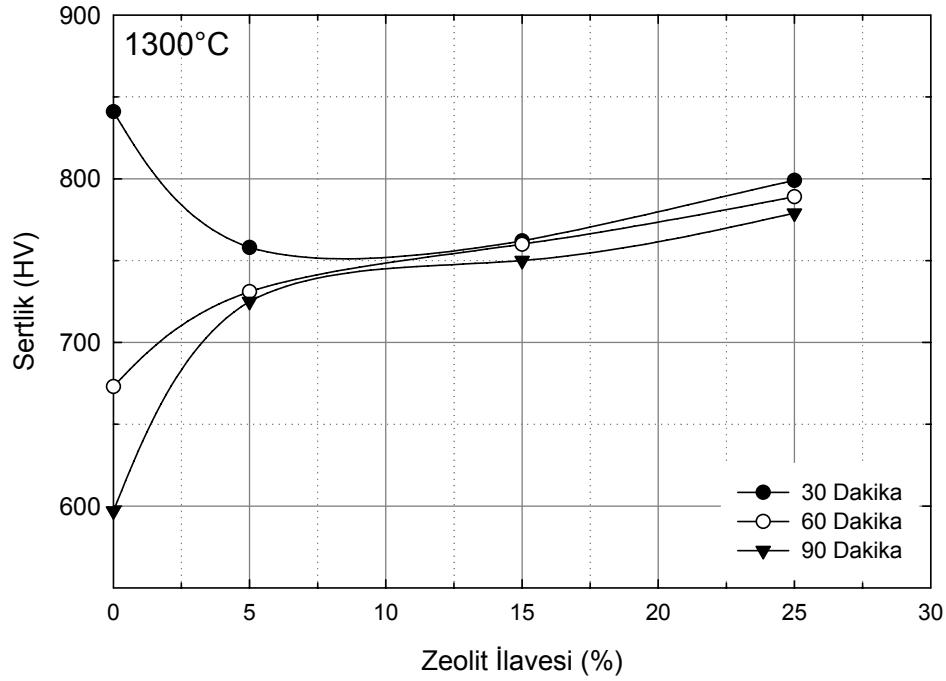
Şekil 6.111-113'de yer alan zeolit ilavesiyle sertlik değeri değişimi grafiklerinden görüldüğü gibi, tüm sıcaklıklarda, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte sertlik değerleri artmaktadır.



Şekil 6.111. 1200°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değeri değişimi



Şekil 6.112. 1250°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değeri değişimi



Şekil 6.113. 1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değeri değişimi

6.2.9. Kırılma tokluğu ölçümü

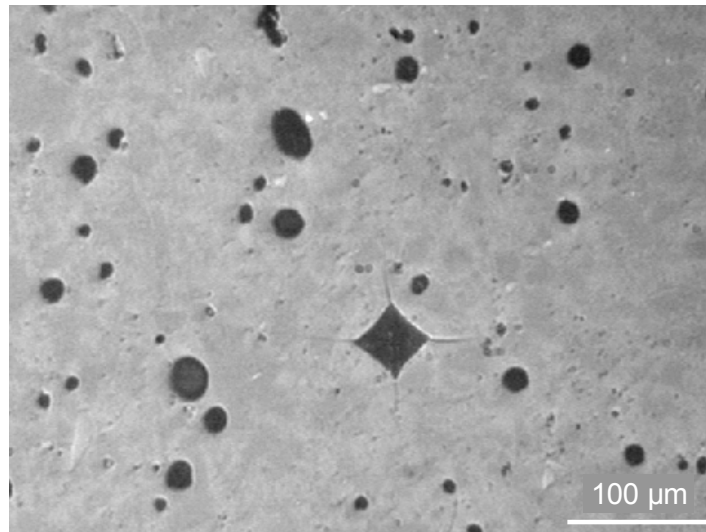
Sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle, üretilen malzemelerin kırılma tokluklarında meydana gelen değişimler Tablo 6.13’de yer almaktadır. Bu tablodan da görüldüğü gibi Z0, Z5 ve Z15 bileşimlerinde 1150°C sinterleme sıcaklığında 30, 60 ve 90 dakika sinterleme sürelerinin hiçbirinde numunelerin kırılma tokluğunu ölçmek mümkün olmamıştır. Ölçümün yapılamayışının sebebi, bazı numunelerde sinterlemenin yeterli olmaması, bazılarında ise kırılma tokluğu ölçümü için gerekli olan düzenli çatlaklar oluşturulamamasıdır. Z25 bileşimde ise 60 ve 90 dakika sinterleme sürelerinde kırılma tokluğu ölçülebilmektedir. Ancak 60 dakika sinterleme süresinde elde edilen ölçümlerin çok sağlıklı olmaması nedeniyle değeri tabloda bulunmamaktadır. Tüm bileşimlerin kırılma tokluğu 1,468 ile 2,435 MPa.m^{1/2} arasında değişmektedir.

Kırılma tokluğu ölçümleri yapılırken düzenli ilerleyen ve poroziteler tarafından sönmölenmeyen çatlaklara sahip olan izlerden yararlanılmış ve oluşturulacak izlerin

bulunduğu bölgeler buna göre seçilmiştir. Şekil 6.114’de kırılma tokluğu ölçümünün yapıldığı bir bölgenin optik mikrografi bulunmaktadır.

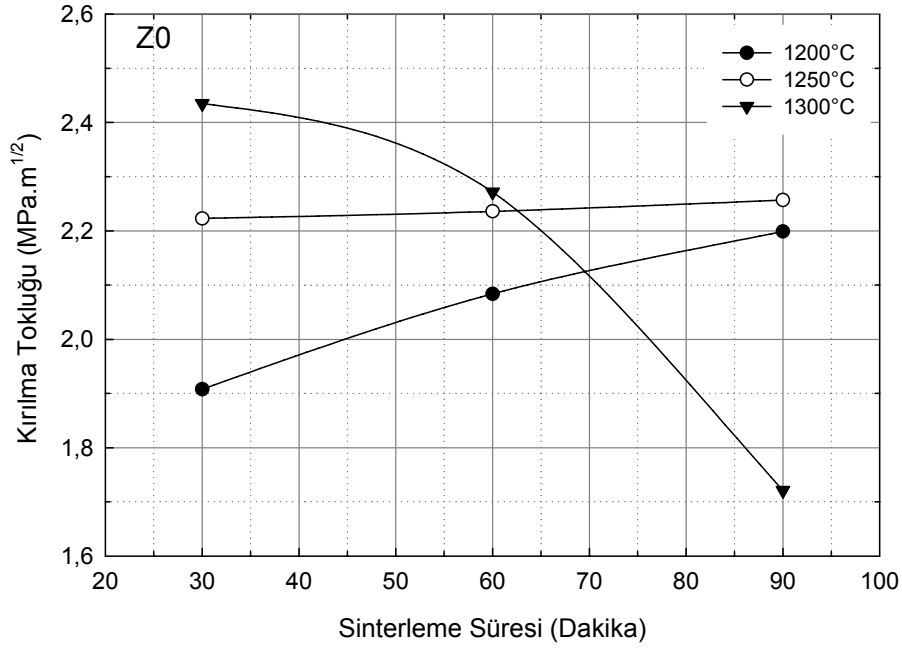
Tablo 6.13. Sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak elde edilen kırılma tokluğu değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1150	30	---	---	---	---
	60	---	---	---	---
	90	---	---	---	1,221 ± 0,01
1200	30	1,908 ± 0,51	1,851 ± 0,27	1,794 ± 0,40	1,682 ± 0,34
	60	2,084 ± 0,05	1,949 ± 0,23	1,852 ± 0,15	1,694 ± 0,02
	90	2,199 ± 0,01	1,956 ± 0,25	1,865 ± 0,04	1,705 ± 0,14
1250	30	2,223 ± 0,48	1,968 ± 0,16	1,962 ± 0,07	1,940 ± 0,08
	60	2,236 ± 0,09	1,972 ± 0,02	2,394 ± 0,09	2,331 ± 0,23
	90	2,257 ± 0,28	2,193 ± 0,11	1,893 ± 0,22	1,840 ± 0,07
1300	30	2,435 ± 0,07	2,424 ± 0,29	1,824 ± 0,01	1,521 ± 0,07
	60	2,272 ± 0,17	2,270 ± 0,29	1,773 ± 0,14	1,468 ± 0,07
	90	1,721 ± 0,35	1,650 ± 0,16	1,625 ± 0,11	1,448 ± 0,08

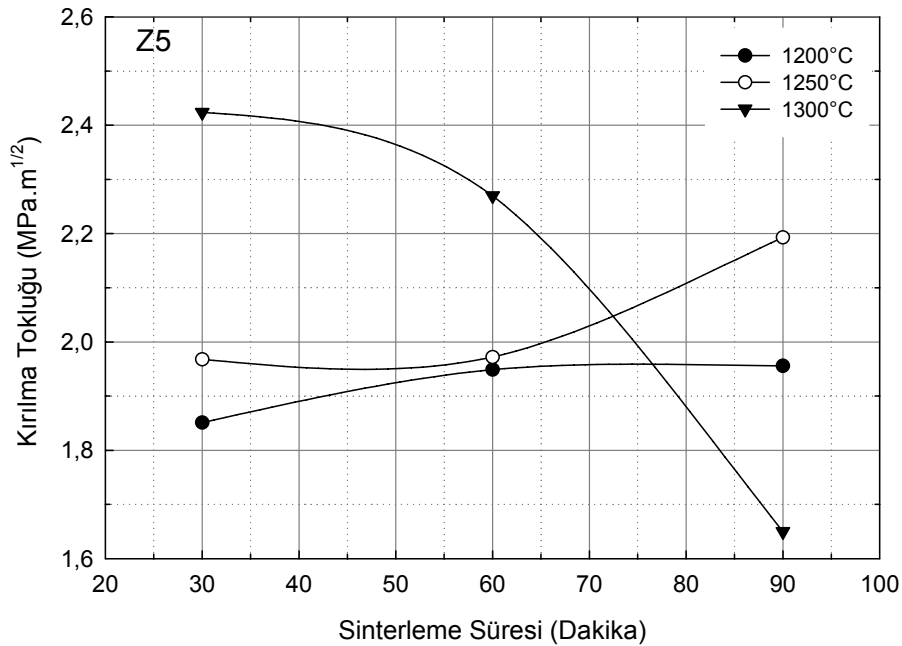


Şekil 6.114. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin kırılma tokluğu izinin optik mikrografi

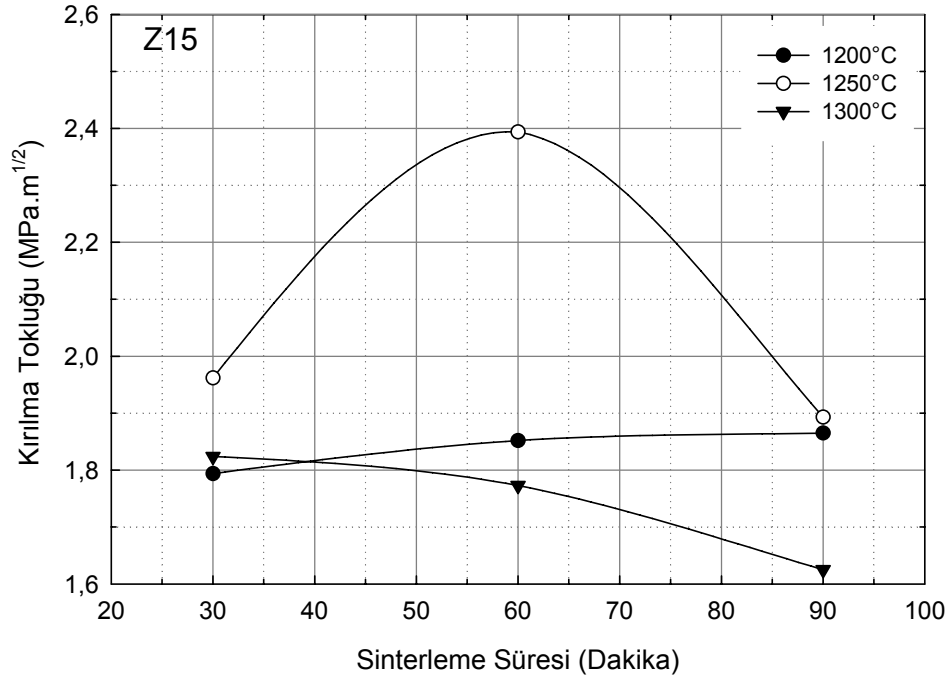
Şekil 6.115-116'da yer alan, sırasıyla Z0 ve Z5 bileşimlerine ait grafiklerden görüldüğü gibi, kırılma tokluğu 1200 ve 1250°C'de artan sinterleme süresi ile artmakta 1300°C'de ise artan sinterleme süresiyle azalmaktadır. Z15 ve Z25 bileşimlerinde ise maksimum kırılma tokluğu 1250°C'de elde edilmektedir (Şekil 6.117-118).



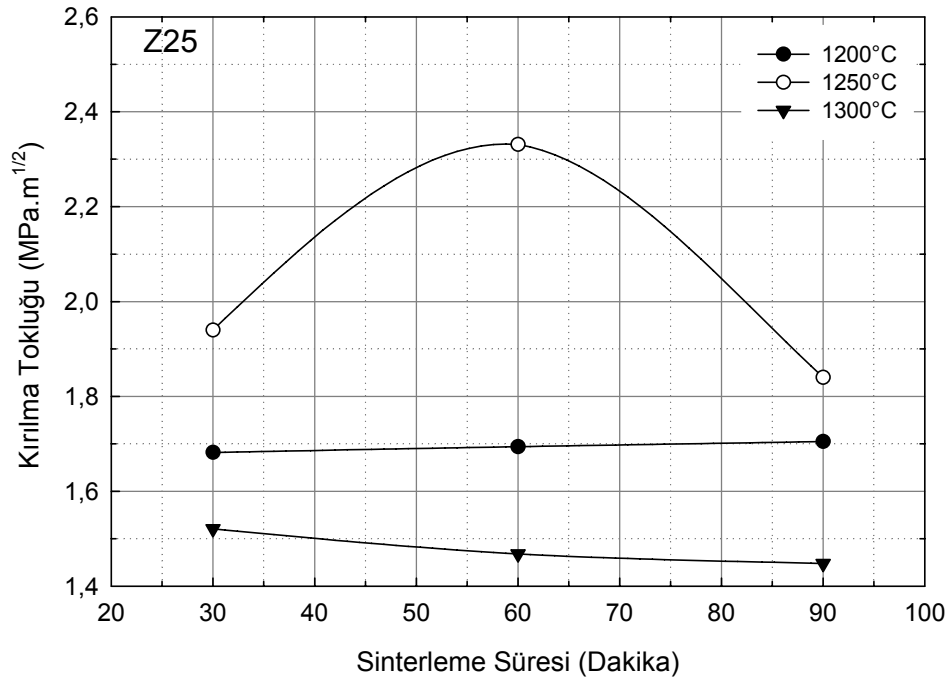
Şekil 6.115. Sinterleme süresine bağlı olarak Z0 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi



Şekil 6.116. Sinterleme süresine bağlı olarak Z5 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi

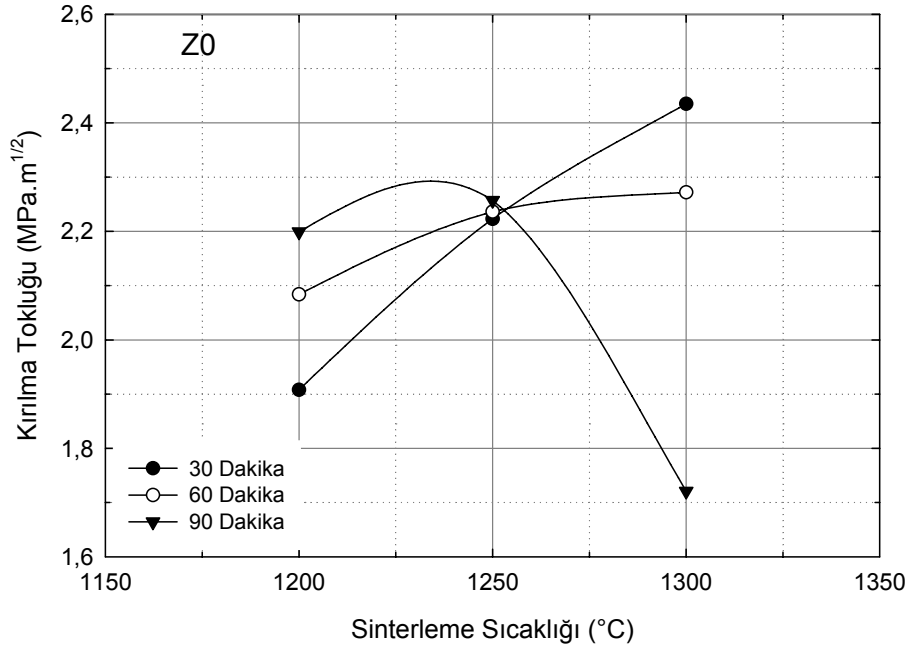


Şekil 6.117. Sinterleme süresine bağlı olarak Z15 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi

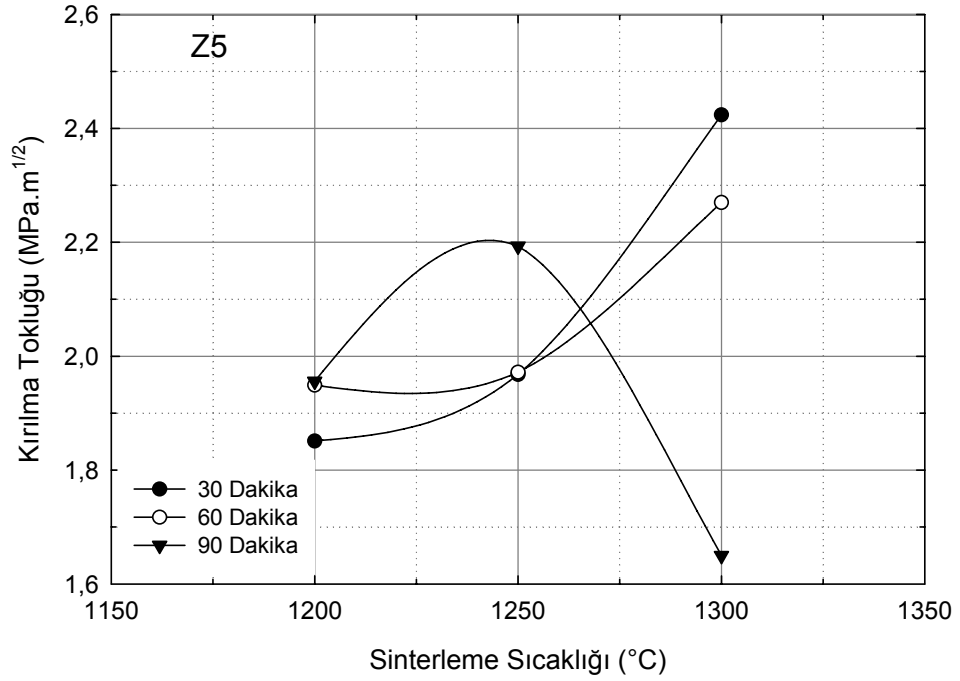


Şekil 6.118. Sinterleme süresine bağlı olarak Z25 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi

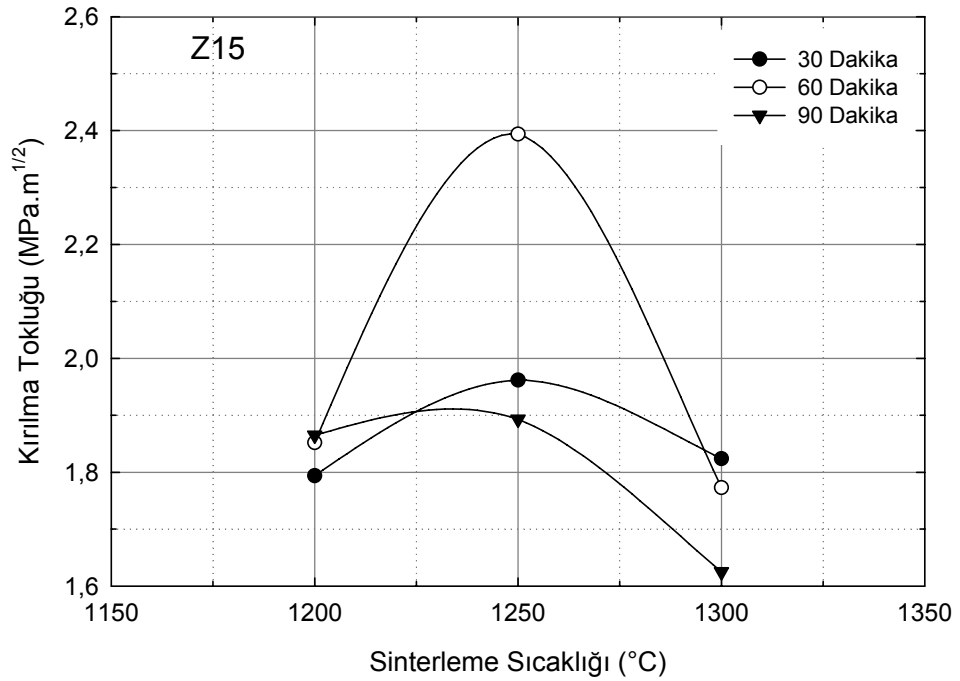
Şekil 6.119-120’de yer alan Z0 ve Z5 bileşiminin, sinterleme sıcaklığına bağlı olarak meydana gelen kırılma tokluğu değişimi grafiğinden görüldüğü gibi, 1200 ve 1250°C sinterleme sıcaklıklarında sinterleme süresinin artmasıyla kırılma tokluğu artmakta, 1300°C’de ise sinterleme süresinin artmasıyla kırılma tokluğu düşmektedir. Şekil 6.121-122’de yer alan Z15 ve Z25 bileşimlerinde ise 1200°C’de sinterleme süresinin artmasıyla kırılma tokluğu artmakta, 1250°C’de 60 dakikada maksimuma ulaşmakta ve 1300°C’de sinterleme süresinin artmasıyla kırılma tokluğu düşmektedir.



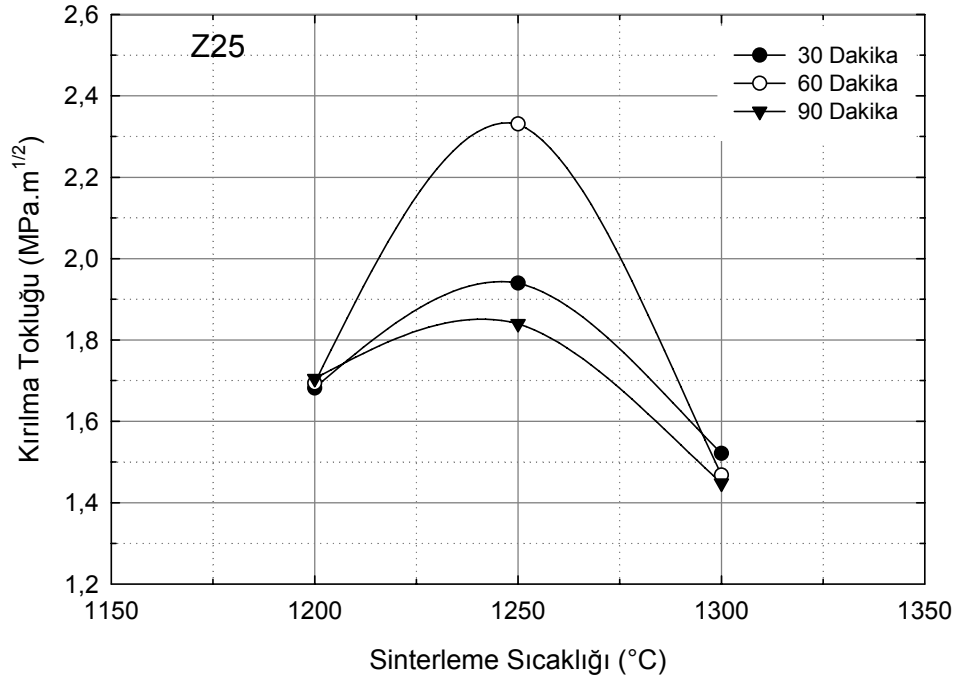
Şekil 6.119. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z0 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi



Şekil 6.120. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z5 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi

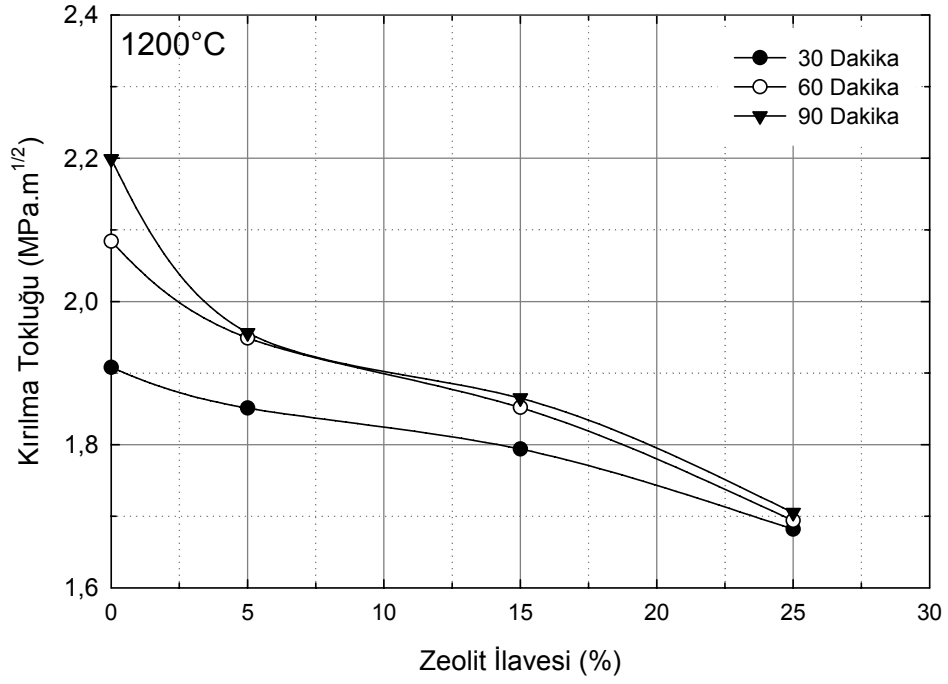


Şekil 6.121. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z15 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi

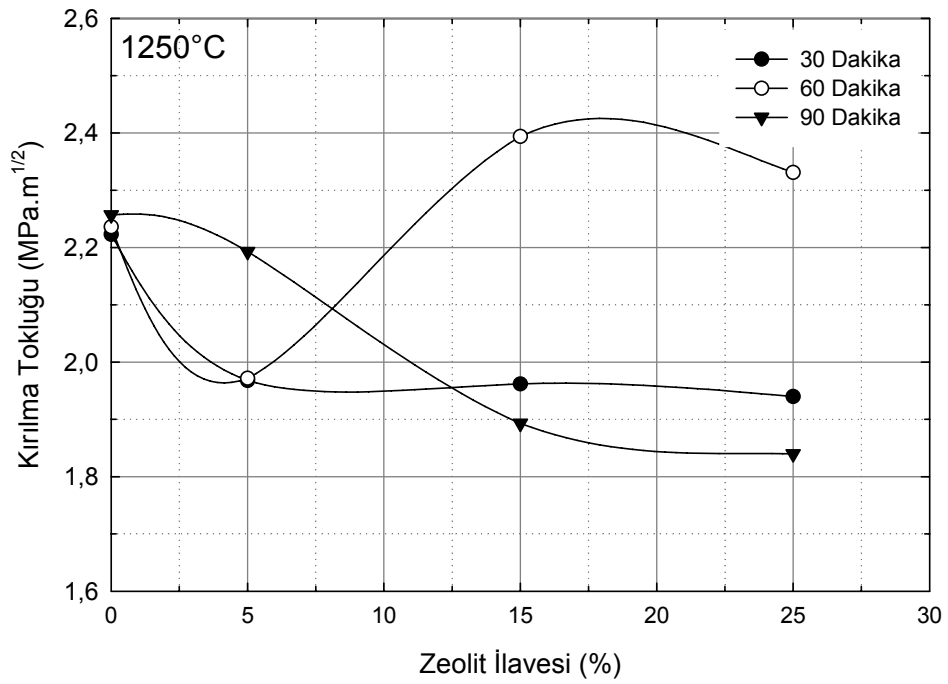


Şekil 6.122. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak Z25 bileşiminin kırılma tokluğu değişimi

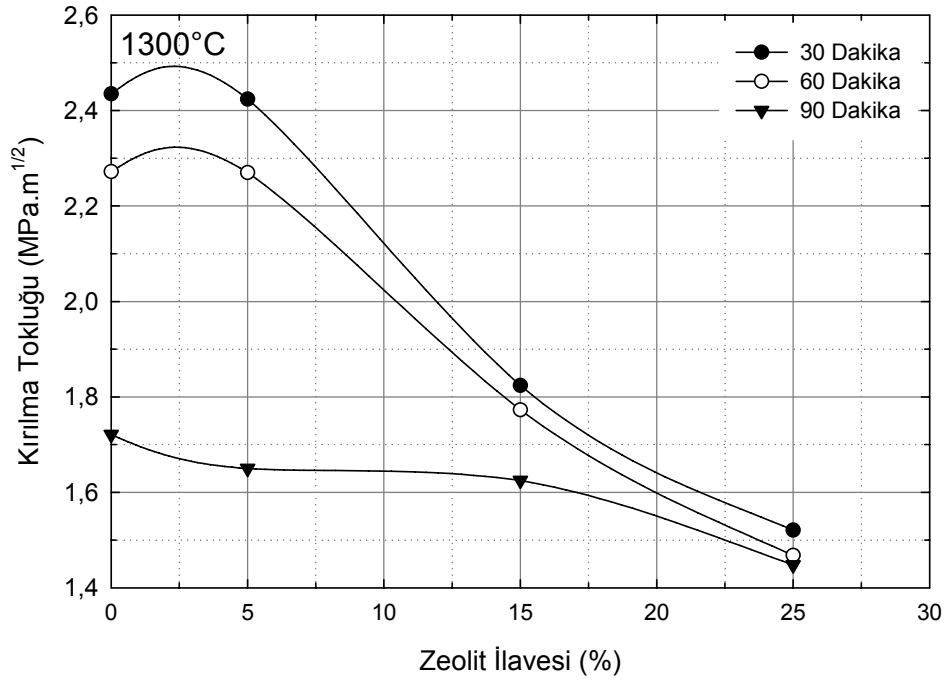
Şekil 6.123’de yer alan 1200°C’de zeolit ilavesiyle kırılma tokluğu değişimi grafiklerine bakılacak olursa bu sıcaklıkta, her üç sürede de zeolit ilavesiyle birlikte kırılma tokluğu düşmektedir. Şekil 6.124’de görüldüğü gibi, 1250°C sinterleme sıcaklığında 30 ve 90 dakikalarda zeolit ilavesiyle kırılma tokluğu düşmekte, %15 ve 25 oranında zeolit ilavesi yapılmış olan bileşimlerde ise 60 dakika sinterleme süresinde maksimum değer elde edilmektedir. 1300°C’de ise zeolit ilavesiyle tüm sürelerde kırılma tokluğu düşmektedir (Şekil 6.125).



Şekil 6.123. 1200°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi



Şekil 6.124. 1250°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi

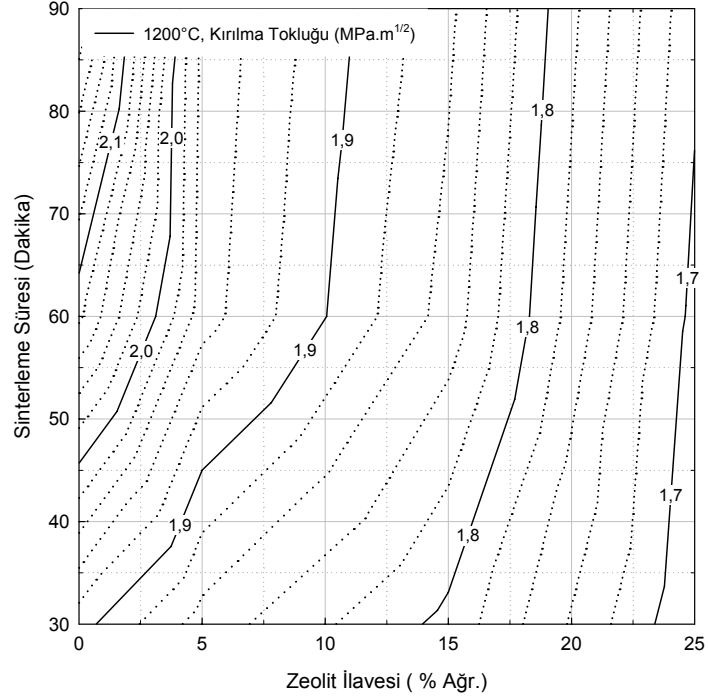


Şekil 6.125. 1300°C’de zeolit ilavesine bağlı olarak kırılma tokluğu değişimi

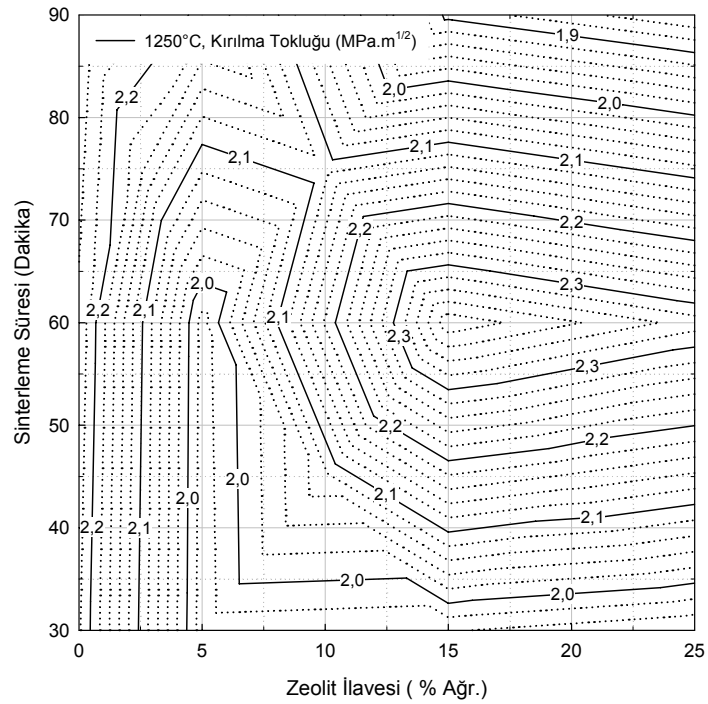
Şekil 6.126-128’de sırasıyla 1200, 1250 ve 1300°C’de zeolit ilavesine göre sinterleme süresine bağlı olarak kırılma tokluğu değişiminin izo-grafikleri görülmektedir. Mesela, % 10 ve %20 zeolit ilave edilerek, bu bileşimler 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenseydi kırılma toklukları tahmini olarak sırayla yaklaşık 1,9 ve 1,766 MPa.m^{1/2} olacaktı. Aynı bileşimler 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sırayla 2,18 ve 2,36 MPa.m^{1/2} değerinde, 1300°C’de 60 dakika sinterleme sonrasında 2,02 ve 1,62 MPa.m^{1/2} değerinde tahmini bir kırılma tokluğu göstereceklerdi.

Şekil 6.129’da ise Z25 bileşiminin sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresine bağlı olarak gösterdiği kırılma tokluğu izo-grafığı bulunmaktadır. Grafikten görüldüğü gibi, 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresine kadar olan sürelerde kırılma tokluğu hızlı bir şekilde artmakta, 60 dakikada maksimum olmakta ve 60 dakika sinterleme süresinden sonraki sürelerde hızlı bir şekilde azalmaktadır. Yine 60 dakika sinterleme süresinde sıcaklık artışıyla kırılma tokluğu hızlı bir şekilde artmakta,

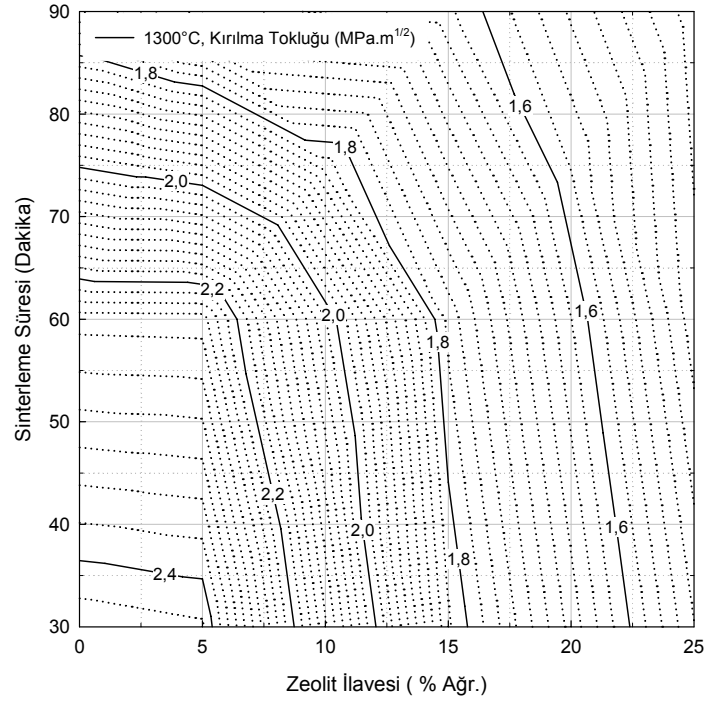
1250°C'den sonra hızlı bir şekilde azalmaktadır. Mesela, bu bileşim 1280°C'de 40 dakika sinterlenmiş olsaydı kırılma tokluğunun 1,83 MPa.m^{1/2} olması beklenirdi.



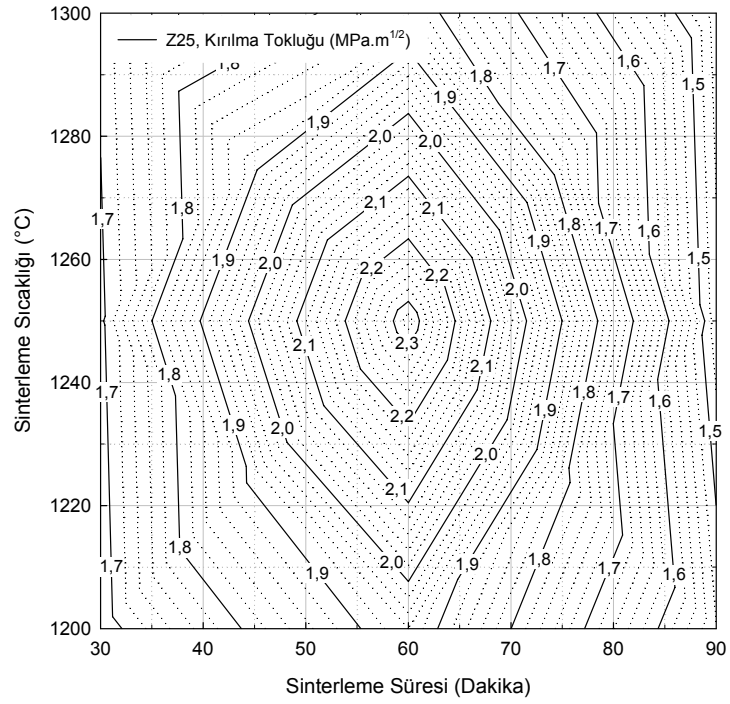
Şekil 6.126. 1200°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak ize kırılma tokluğu değişimi.



Şekil 6.127. 1250°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak ize kırılma tokluğu değişimi.

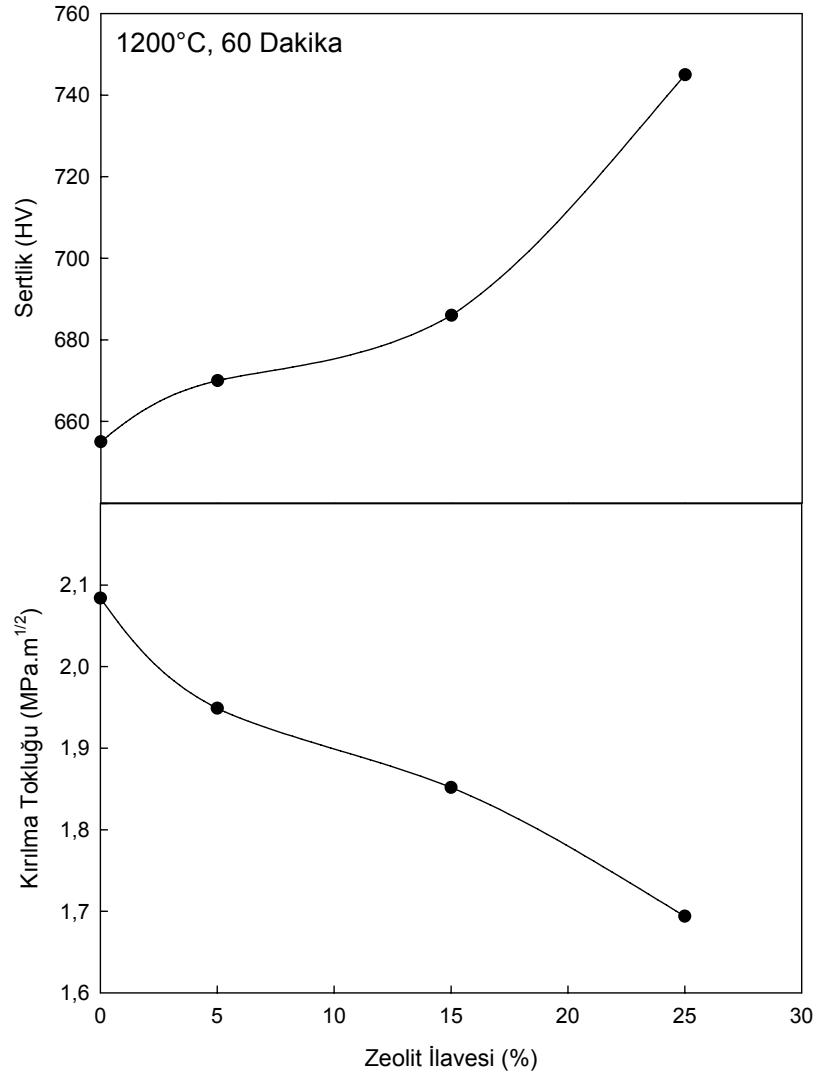


Şekil 6.128. 1300°C'de zeolit ilavesi ve sinterleme süresine bağlı olarak ize kırılma tokluğu değişimi.

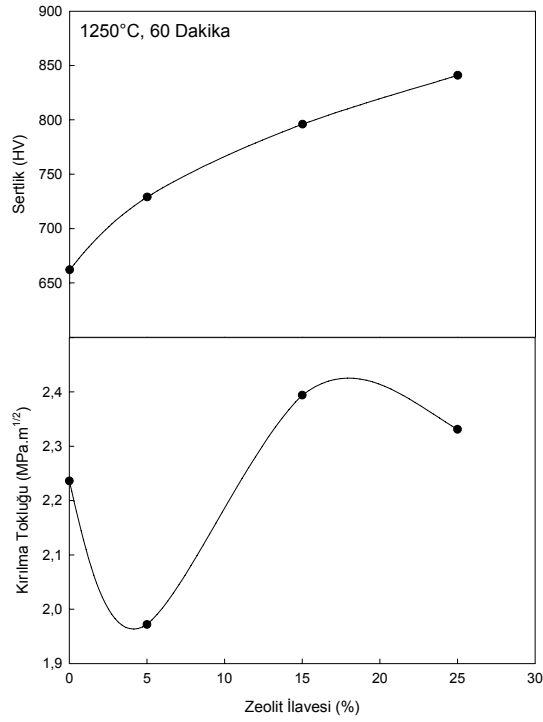


Şekil 6.129. Z25 bileşiminin sinterleme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak ize kırılma tokluğu değişimi

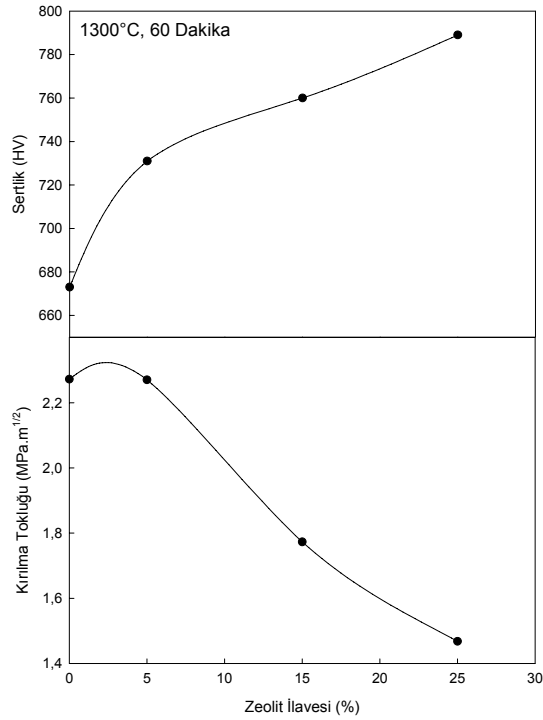
Şekil 6.130-132’de 1200, 1250 ve 1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde zeolit ilavesine bağlı olarak sertlik değerleri ve kırılma tokluğunda meydana gelen değişimlerin karşılaştırmaları görülmektedir. Genel olarak zeolit ilavesiyle birlikte bileşimlerin sertlik değerleri artarken kırılma toklukları düşmektedir.



Şekil 6.130. 1200°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sertlik değeri ve kırılma tokluğunun zeolit ilavesine bağlı olarak karşılaştırılması



Şekil 6.131. 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sertlik değeri ve kırılma tokluğunun zeolit ilavesine bağlı olarak karşılaştırılması



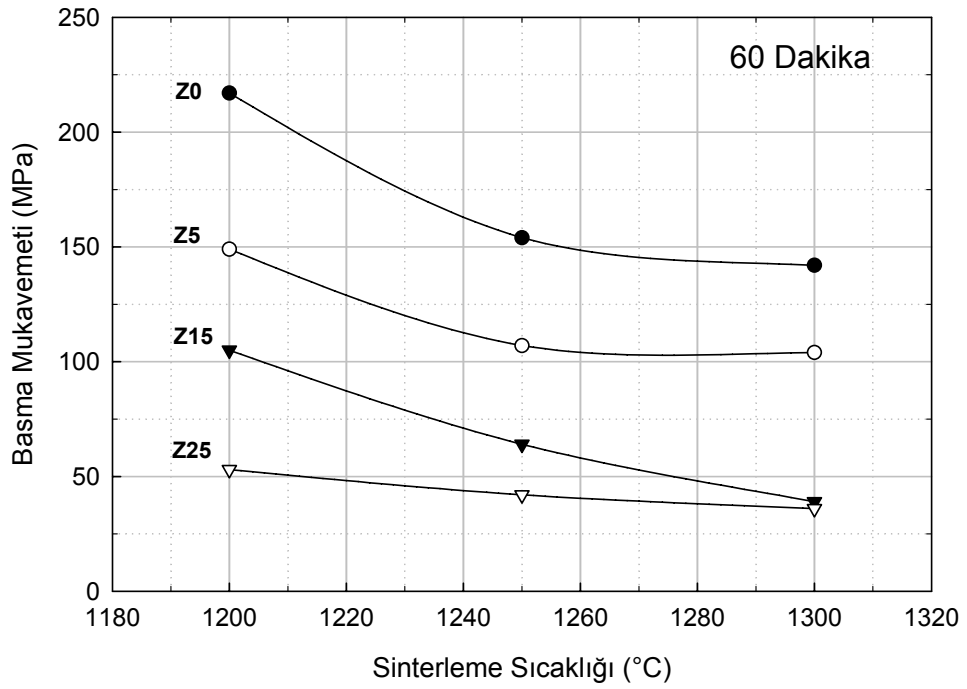
Şekil 6.132. 1300°C’de 60 dakika sinterleme süresinde sertlik değeri ve kırılma tokluğunun zeolit ilavesine bağlı olarak karşılaştırılması

6.2.10. Basma mukavemeti ölçümü

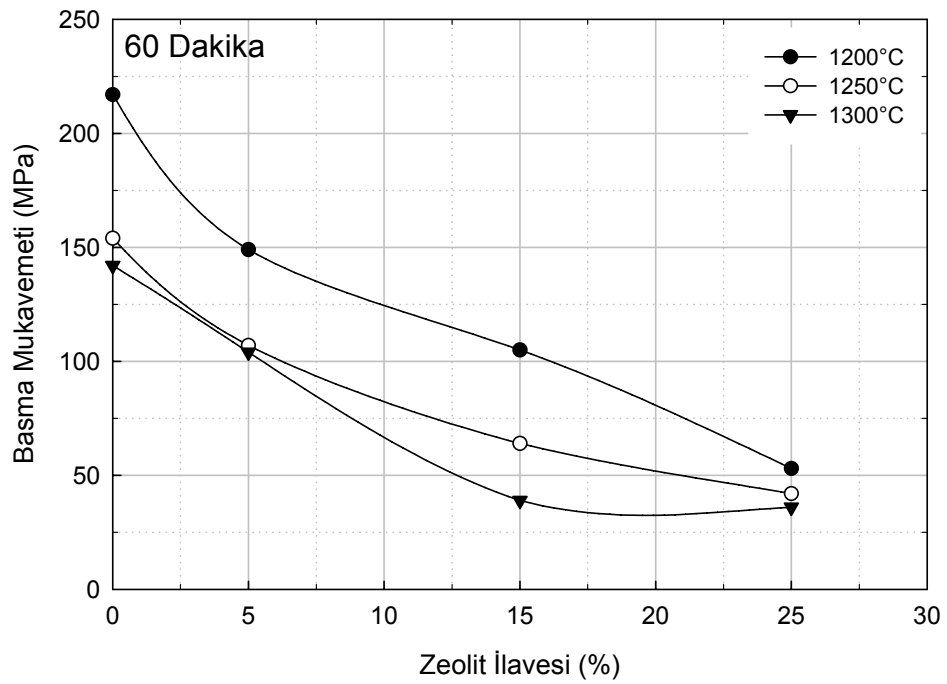
Yapılan tüm deneyler sonrası genel olarak bakıldığında özellikler açısından uygun sürenin 60 dakika olduğu görüldüğünden basma deneyleri için numuneler sadece bu sürede sinterlenerek üretildi. Ayrıca yapılan tüm sinterleme çalışmaları sonrasında 1150°C sıcaklıkta sinterleme işleminin tamamlanmadığı görüldüğü için bu sıcaklıkta sinterlenen numunelerde basma mukavemeti ölçümü yapılmadı. Üretilen malzemelerin, sinterleme sıcaklığı ve zeolit ilavesiyle basma mukavemetlerinde meydana gelen değişimler Tablo 6.14’de görülmektedir. Şekil 6.133’de sıcaklık artışıyla basma mukavemetinde meydana gelen değişimi gösteren grafik yer almaktadır. Bu grafikten de görüldüğü gibi, tüm bileşimlerde sıcaklık artışıyla birlikte basma mukavemeti düşmektedir. Şekil 6.134’de ise zeolit ilavesiyle basma mukavemetinde meydana gelen değişim görülmektedir. Grafikten, zeolit ilavesiyle birlikte basma mukavemetinin düştüğü belirlenmiştir.

Tablo 6.14. Sinterleme sıcaklığı ve zeolit ilavesine bağlı olarak elde edilen basma mukavemeti değerleri

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Sinterleme Süresi (dak.)	Basma Mukavemeti (MPa)			
		Z0	Z5	Z15	Z25
1200	60	217 ± 24,23	149 ± 22,01	105 ± 25,02	53 ± 28,48
1250	60	154 ± 30	107 ± 35,08	64 ± 15,54	42 ± 18,58
1300	60	142 ± 9,61	104 ± 20,42	39 ± 14,52	36 ± 3,21



Şekil 6.133. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak basma mukavemetinde meydana gelen değişim



Şekil 6.134. Zeolit ilavesi ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak basma mukavemetinde meydana gelen değişim

6.2.11. Şekil değiştirmeksizin dayanılabilen sıcaklığın tespiti

1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin yük uygulanmadan şekil değiştirmeksizin dayanabilecekleri sıcaklığı tespit etmek için yapılan deneyler sonucunda tüm bileşimlerin 1270°C’ye kadar şekil değiştirmedikleri görölmüştür. Ancak 1270°C’de özellikle Z25 bileşiminde gevreklik meydana gelmesi dikkat çekmiştir. 1290°C’den sonra özellikle zeolit ilave edilmiş numunelerde çarpılmalar başlamıştır. Dolayısıyla, tüm bileşimler için özelliklerini ve şekillerini değiştirmeden dayanabilecekleri sıcaklık 1260°C olarak tespit edilmiştir.

6.2.12. Mikroyapı incelemesi

Numuneler klasik metalografi hazırlama işlemlerinden sonra optik mikroskop ve SEM ile incelenmiş, noktasal, çizgisel analizler yapılmış ve elementel dağılımları tespit edilmiştir. Numunelerin mikroyapı incelemesi; dağlama işlemi yapılmadan ve dağlama işlemi yapıldıktan sonra olmak üzere iki aşamada yapılmıştır.

6.2.12.1. Dağlama işlemi yapılmadan önce mikroyapı incelemesi

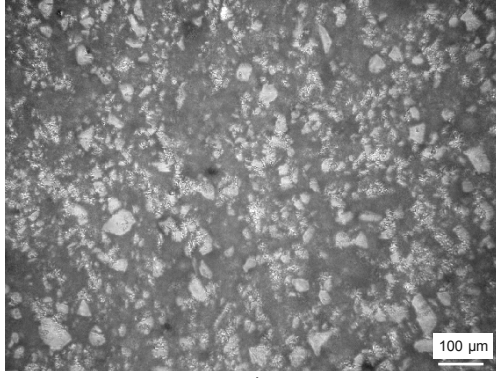
şekil 6.135’de Z0 bileşiminin 30 dakika süreyle 1150, 1200, 1250 ve 1300°C’de sinterlenen numunelerin optik mikrografları görölmektedir. Bu mikrograflar incelendiğinde Z0 bileşiminin 1300°C’den itibaren sinterlenmeye başladığı dikkat çekmektedir. Bu da Z0 bileşimi için 30 dakika sinterleme süresinin yeterli olmadığını göstermektedir. Oysa %25 zeolit içeren bileşimin optik mikrografları incelendiğinde sinterlenmenin 1200°C’de 30 dakikadan itibaren başladığı görölmektedir (şekil 6. 136). şekil 6.136’da sıcaklık artışıyla birlikte porozite miktarının arttığı aşıkardır. şekil 6. 137-138’de ise Z0 ve Z25 bileşiminin 60 dakika süreyle 1150, 1200, 1250 ve 1300°C’de sinterlenen optik mikrografları yer almaktadır. Görüldüğü gibi, Z0 bileşimi için bu şartlarda en iyi sinterlenme 1300°C’de gerçekleşmiştir. Z25 bileşiminde ise sıcaklık ve süre artışıyla birlikte porozite miktarı artmaktadır. Porozitelerin daha ziyade yuvarlak olması bir gaz çıkışının göstergesidir. Her dört sıcaklıkta da 90 dakika süreyle sinterlenen Z0 ve Z25 numunelerin mikrograflarının

yer aldığı Şekil 6.139-140'a göz atılacak olursa, Z25 bileşiminin 1150°C'den itibaren sinterlenmeye başladığı görülecektir.

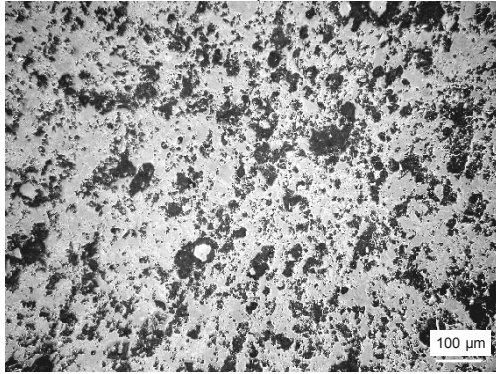
Şekil 6. 141-144 arasındaki optik mikrograflarda sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin tüm sıcaklıklarda 60 dakika sinterleme süresinde optik mikrografları yer almaktadır. Bu mikrograflar incelendiğinde, zeolit ilavesiyle birlikte sinterlenmenin kolaylaştığı ve daha çabuk gerçekleştiği açıkça görülmektedir.

Şekil 6.145-146'da diğer özelliklerde dikkate alındığında, optimum sıcaklık olarak görülen 1250°C'de tüm sinterleme sürelerinde Z0 ve Z25 bileşimlerinin dağlanmamış optik mikrografları görülmektedir. Bu sıcaklığın Z25 bileşimi için yeterli, Z0 bileşimi için yetersiz olduğu açıkça söylenebilir.

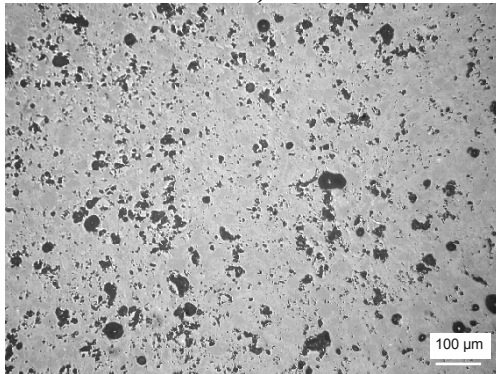
Şekil 6.147-148'de ise sırasıyla 1200 ve 1250°C sıcaklıkta 60 dakika sinterleme süresinde tüm bileşenlerin dağlanmamış optik mikrografları yer almaktadır. Z25 bileşimi için 1200°C'de 60 dakika sinterlemenin yeterli olacağı ancak diğer bileşimler için yeterli olamayacağı görülmektedir.



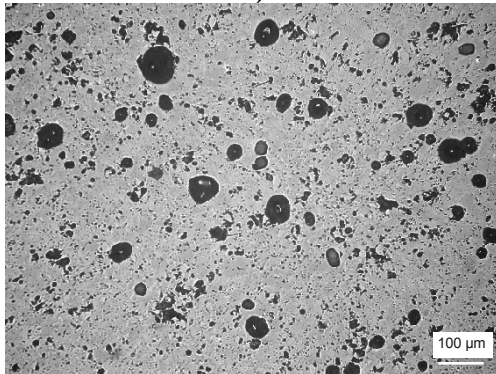
a)



b)

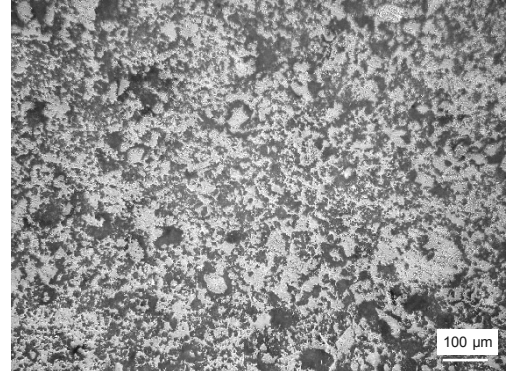


c)

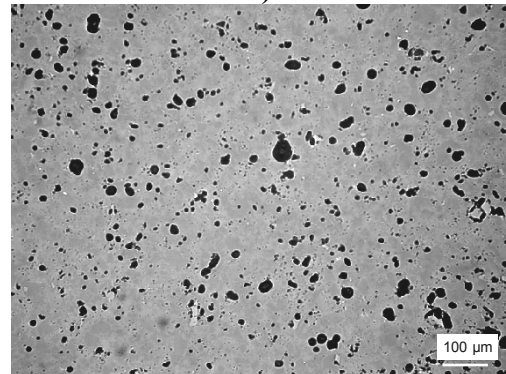


d)

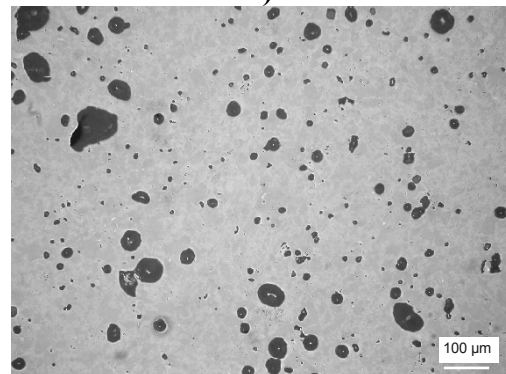
Şekil 6.135. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



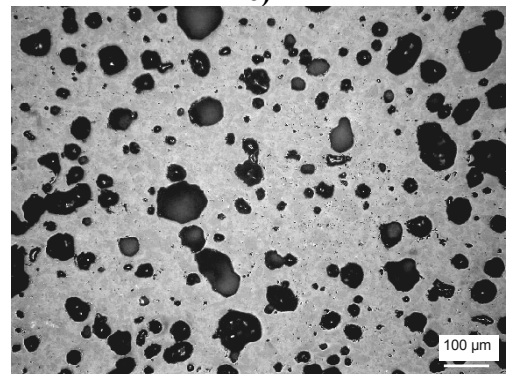
a)



b)

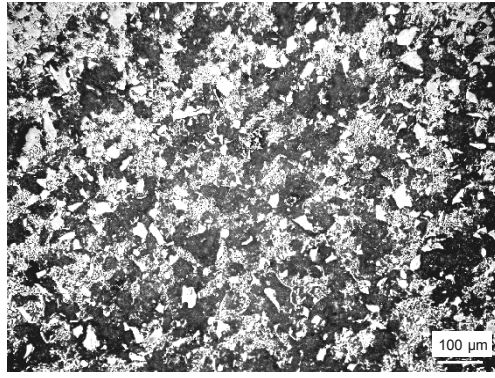


c)

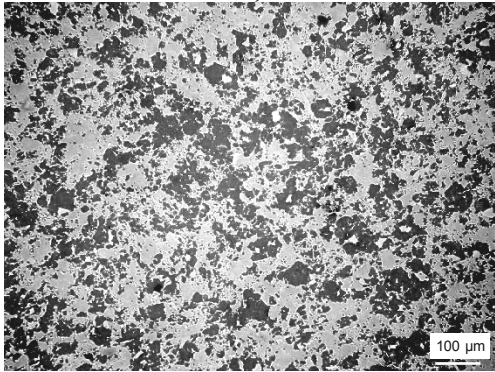


d)

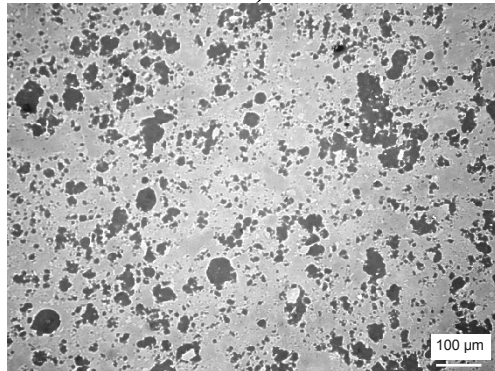
Şekil 6.136. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



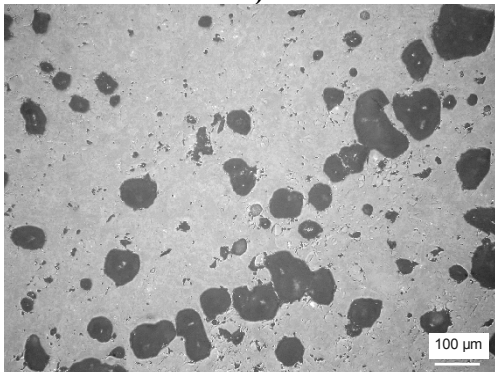
a)



b)

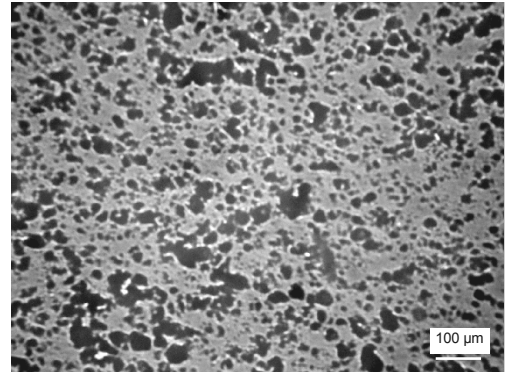


c)

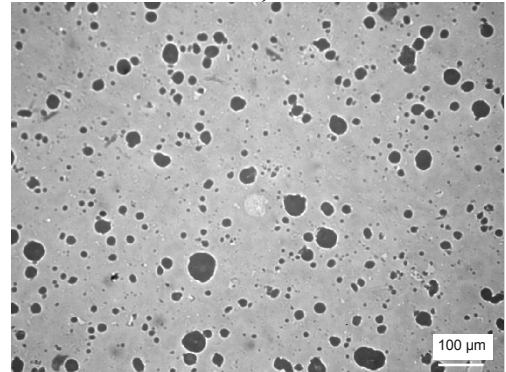


d)

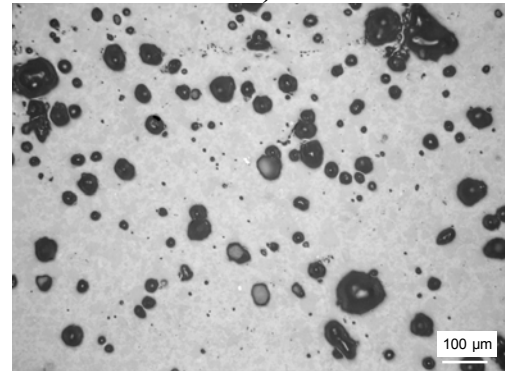
Şekil 6.137. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



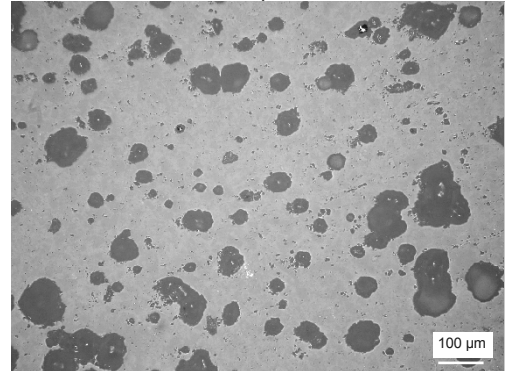
a)



b)

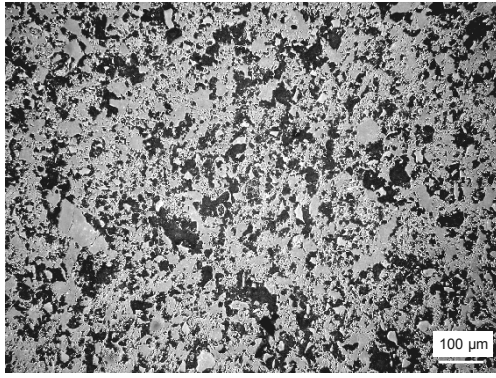


c)

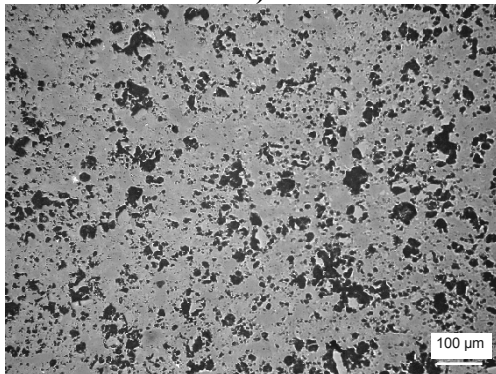


d)

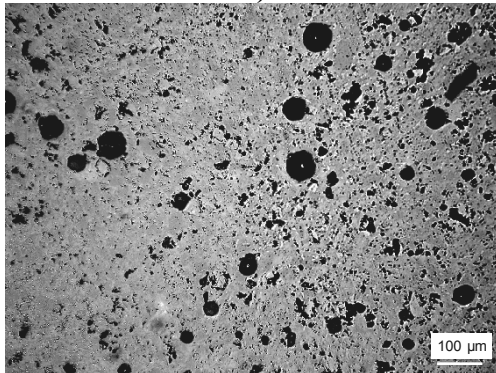
Şekil 6.138. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süreyle sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



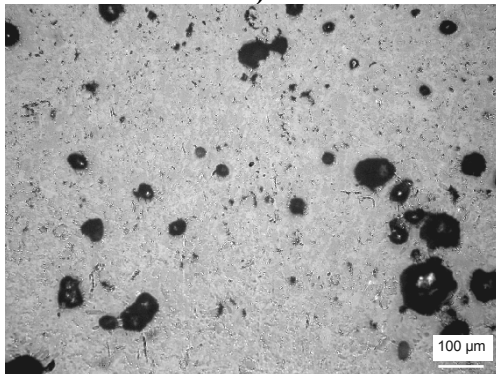
a)



b)

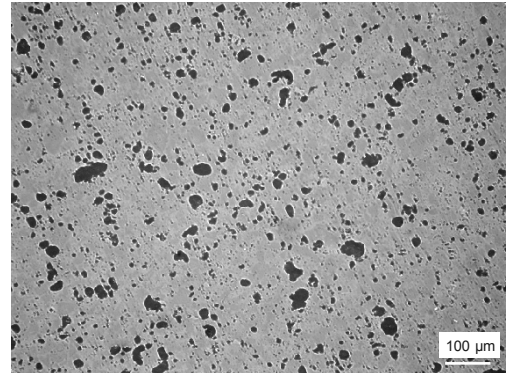


c)

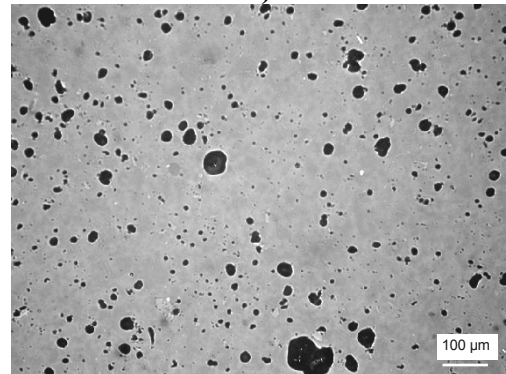


d)

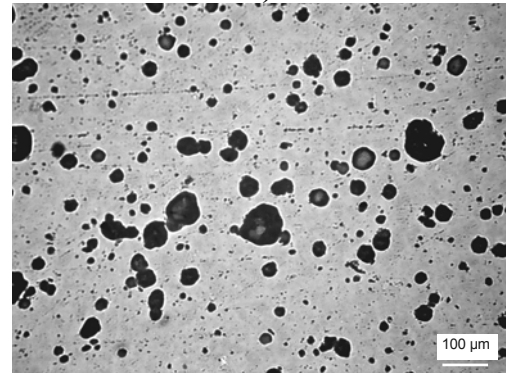
Şekil 6.139. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



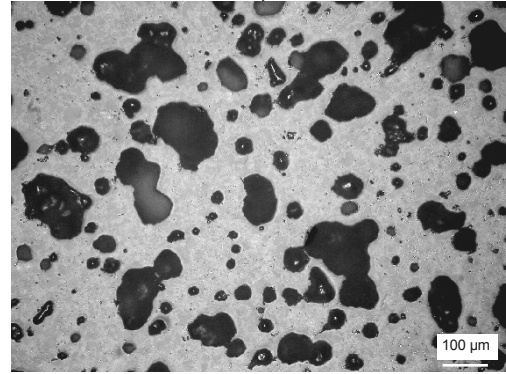
a)



b)

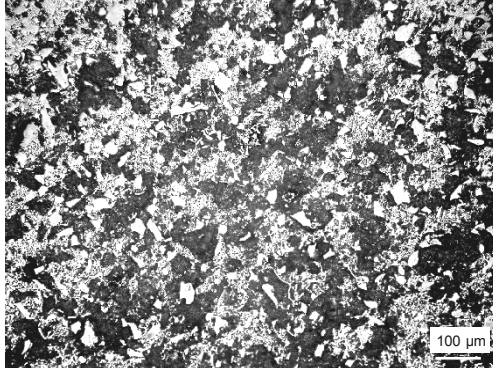


c)

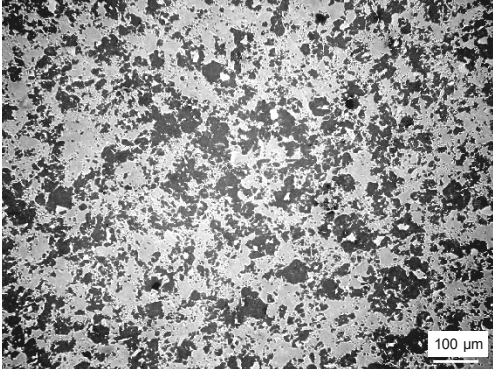


d)

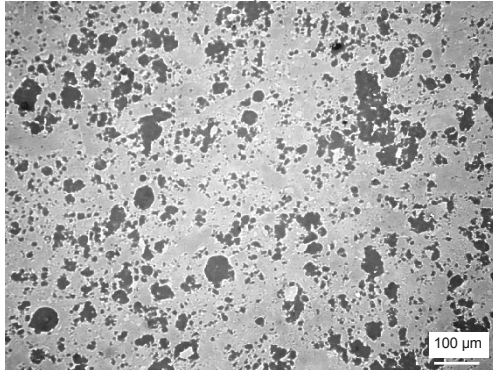
Şekil 6.140. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



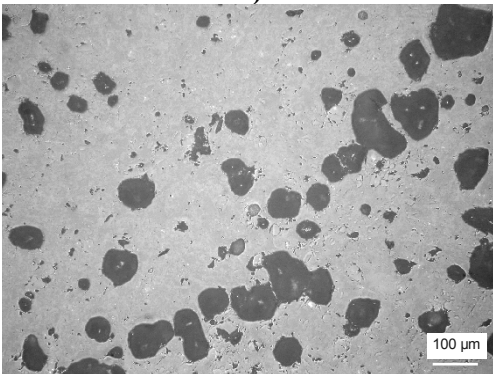
a)



b)

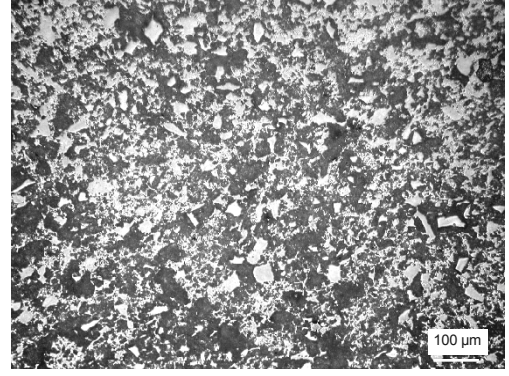


c)

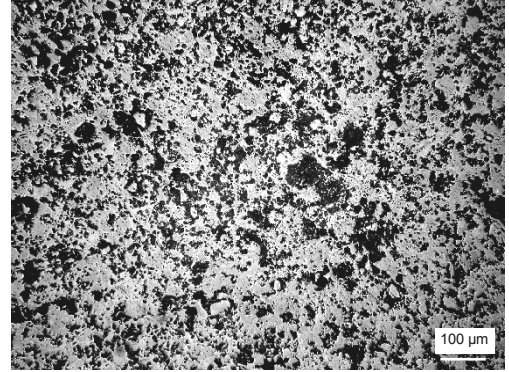


d)

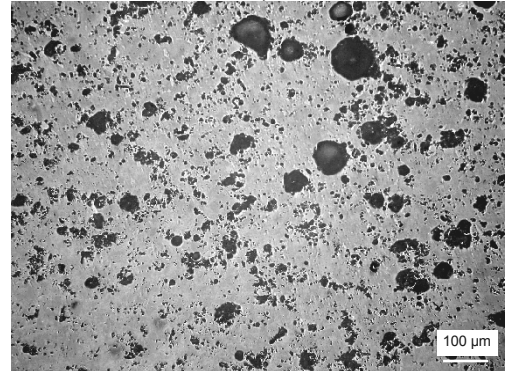
Şekil 6.141. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



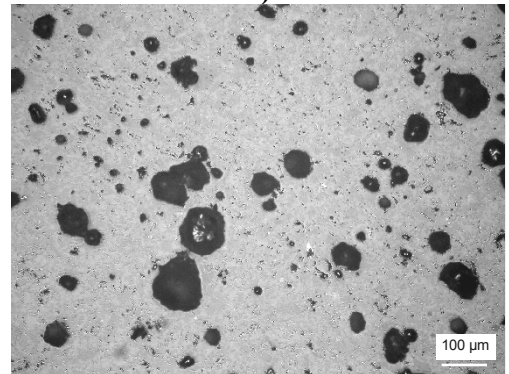
a)



b)

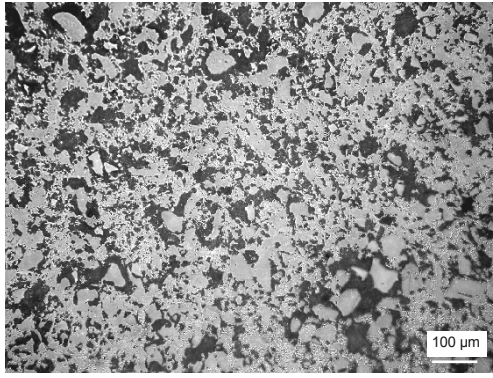


c)

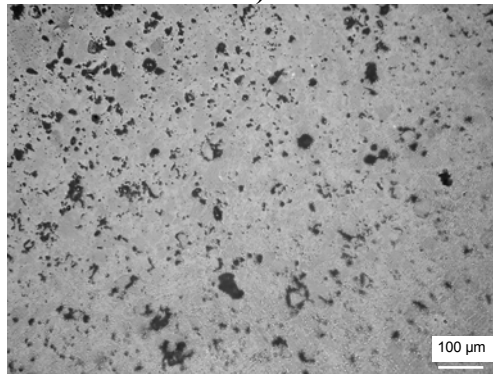


d)

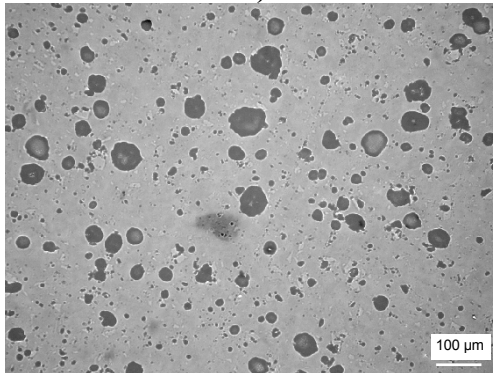
Şekil 6.142. Z5 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



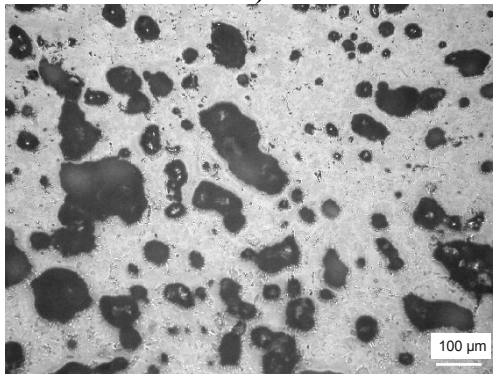
a)



b)

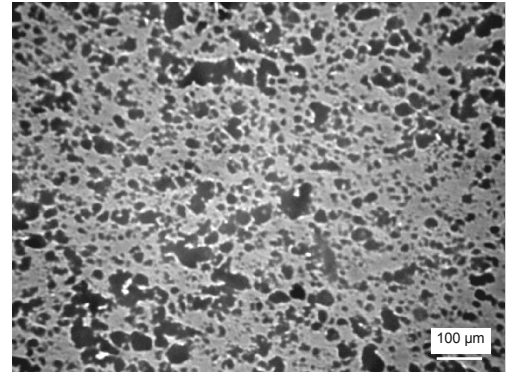


c)

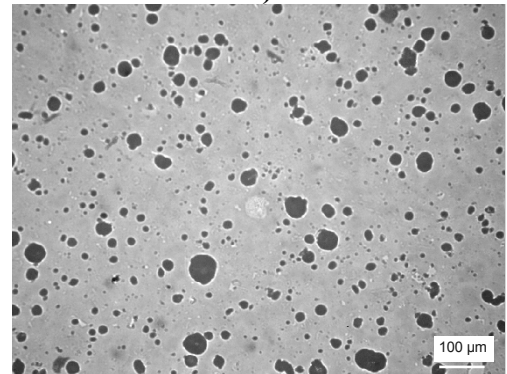


d)

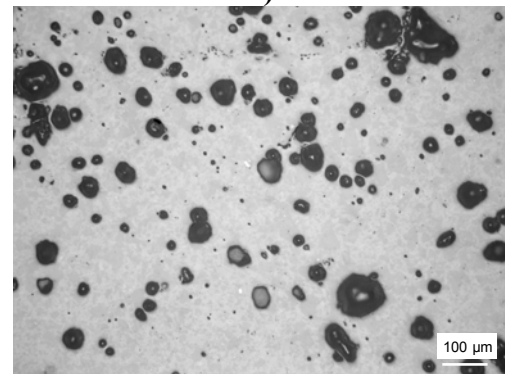
Şekil 6.143. Z15 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



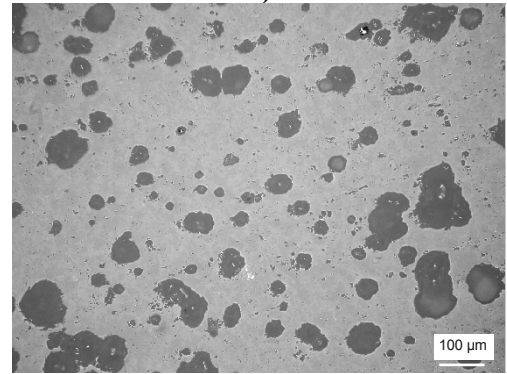
a)



b)

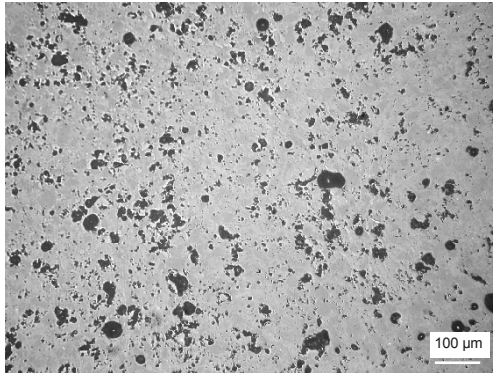


c)

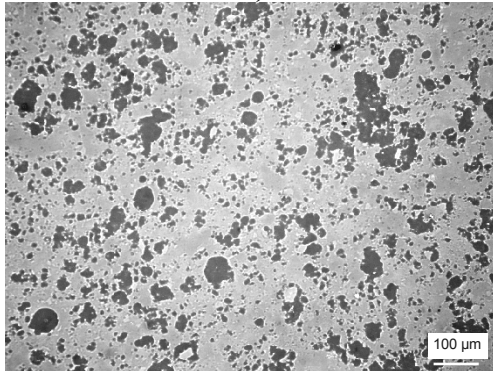


d)

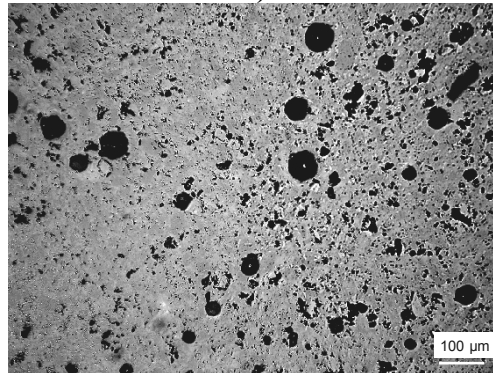
Şekil 6.144. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



a)

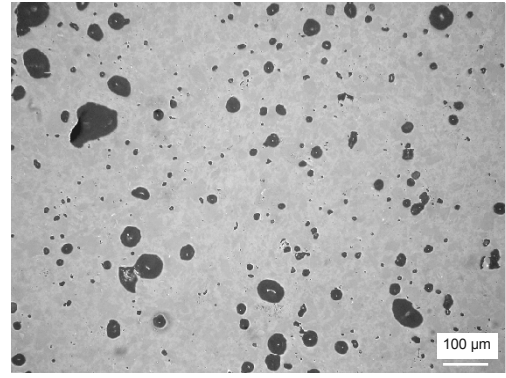


b)

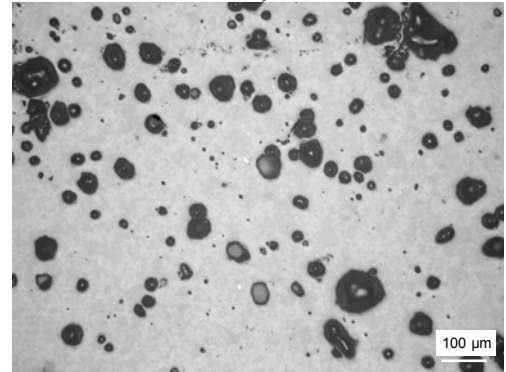


c)

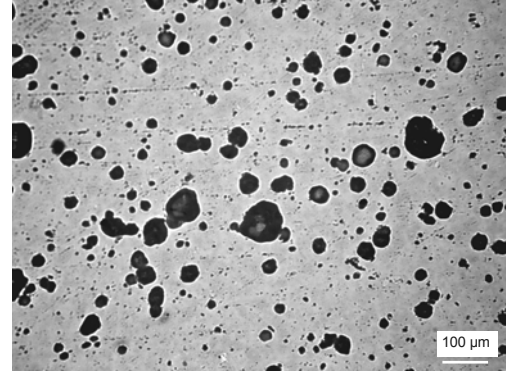
Şekil 6.145. 1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z0 bileşimine ait dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



a)

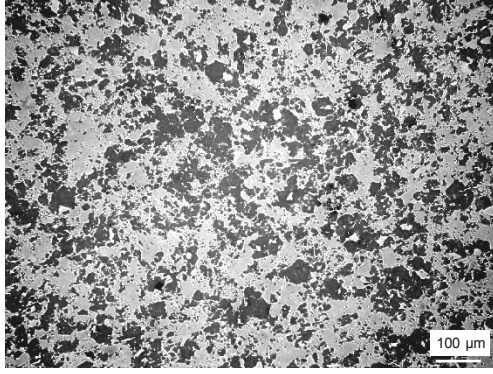


b)

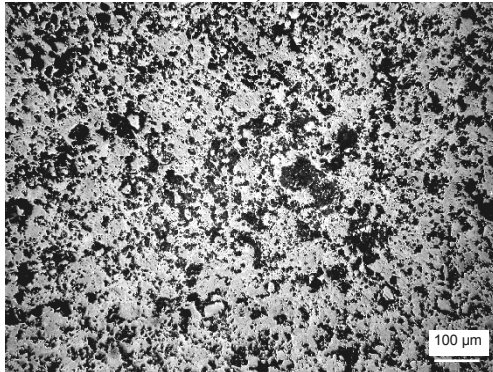


c)

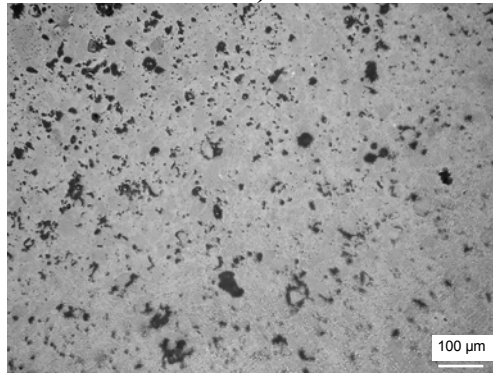
Şekil 6.146. 1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z25 bileşimine ait dağlanmamış numunelerin optik mikrografları



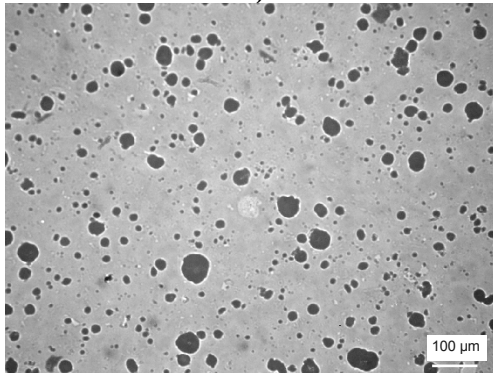
a)



b)

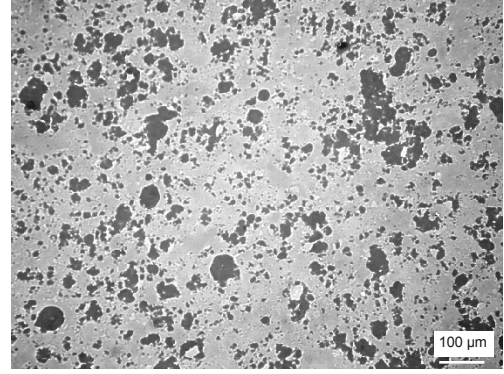


c)

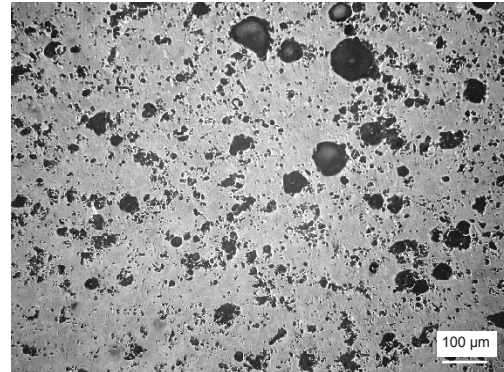


d)

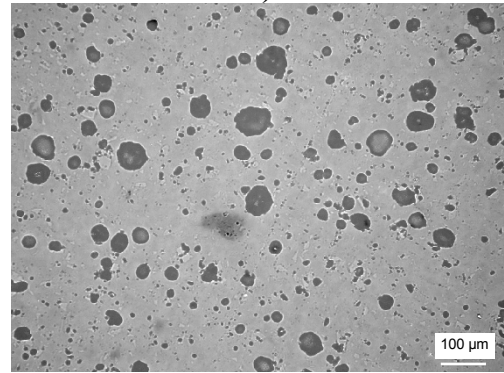
Şekil 6.147. 1200°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmamış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları



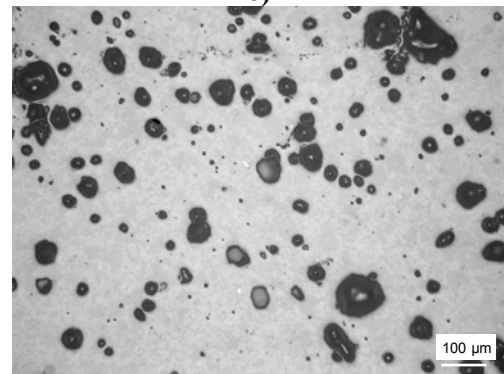
a)



b)



c)

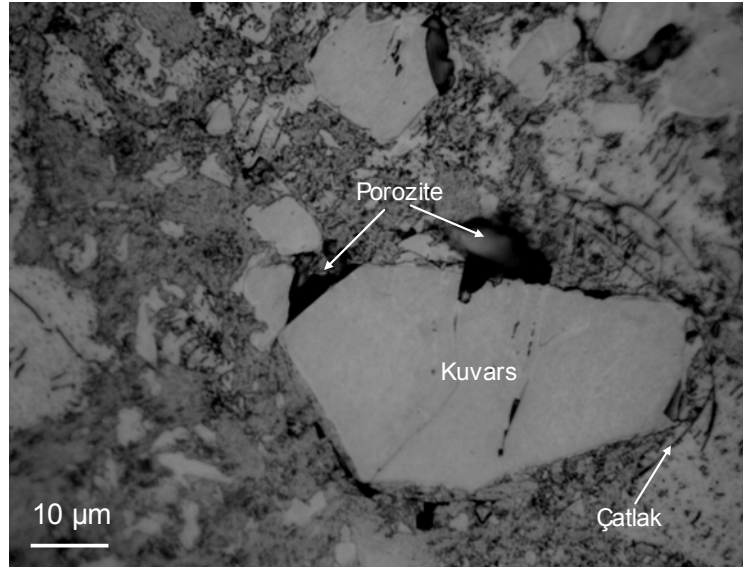


d)

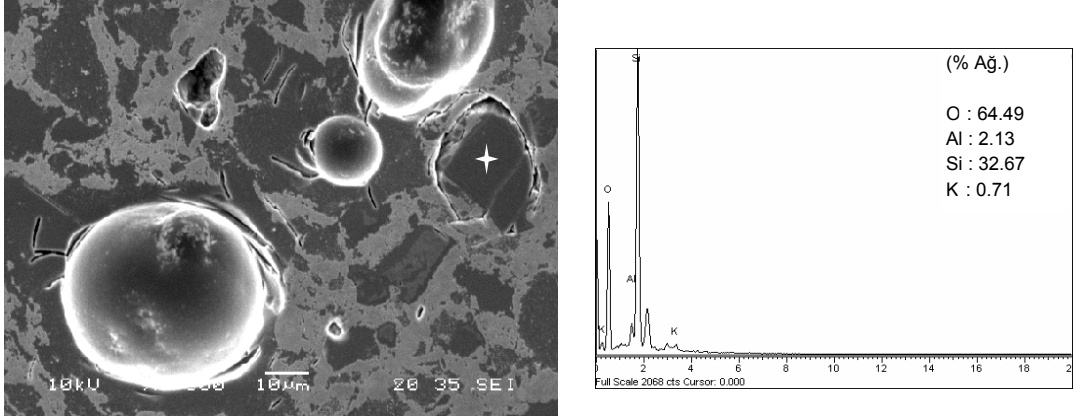
Şekil 6.148. 1250°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmamış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları

6.2.12.2. Dağlama işlemi sonrası mikroyapı incelemesi

Referans 62'de porselenlerin yapıları hakkında çok bileşenli olması nedeniyle meydana gelen değişimlerin tam olarak anlaşılamadığı, genellikle elektrik yalıtımı için üretilen porselenin mikroyapısının çok ayrışık olduğu, reaksiyona girmeden kalan iri kuvars tanelerinin yüksek miktarda silika camı içeren bir çözelti halkasıyla çevrildiği, ayrıca yapıda feldispat artıklarının içinden geçen müllit iğneleri ve ince müllit cam karışımlarının bulunduğu konularından bahsedilmektedir [62]. Bu çalışmada üretilen numunelerin gerek optik, gerekse SEM incelemeleri sonucu elde edilen mikroyapıları Referans 62 ile uyum içindedir. Genel olarak, mikroyapılarda dönüşmeden kalmış kuvars taneleri, nadir olarak karşılaşılan saf titanyum taneleri, küresel görünümünde mevcut cam yapısı, ipliksi yapıda mikroçatlaklar, poroziteler, açık ve koyu gri bölgeler görülmüştür. X-ışınları difraksiyon analizlerinden mevcut olduğu tespit edilen müllit fazı ise görüntülenememiştir. Şekil 6.149'da %15 oranında zeolit içeren 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş numunenin optik mikrografında reaksiyona girmemiş kuvars tanesi açık olarak görülmektedir. Bu mikrograftan da görüldüğü gibi, kuvars tanesi çevresinde boşluklar ve mikroçatlaklar bulunmaktadır. Şekil 6.150'de ise 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z25 bileşimine ait numunenin SEM mikrografı ve bu mikrograf üzerinde görülen kuvars tanesinin noktasal analizi verilmiştir.



Şekil 6.149. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminde kuvars tanesinin optik mikroskop görünümü

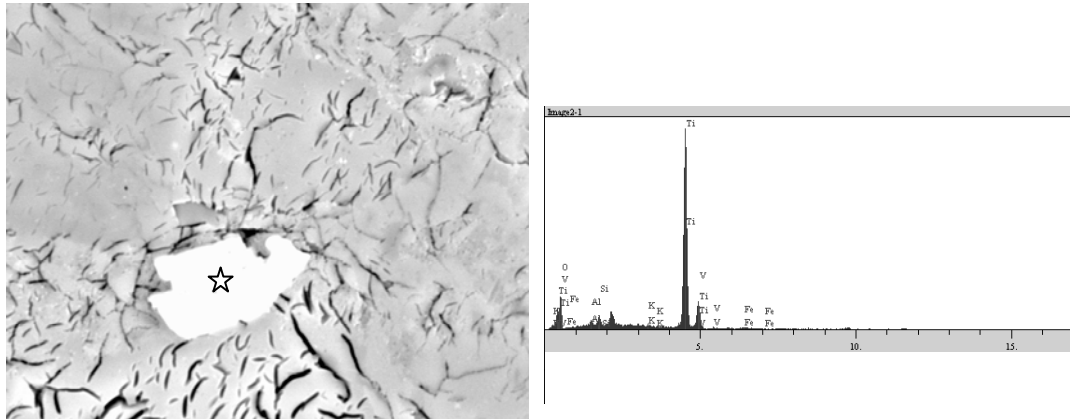


a)

b)

Şekil 6.150. 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin a) SEM mikrografi ve b) mikrografta görülen kuvars tanesinin noktasal analizi

Şekil 6.151’de 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z25 bileşimine ait numunenin SEM mikrografi ve bu mikrograf üzerinde görülen saf metalik tanenin noktasal analizi görülmektedir. Analizden de anlaşılacağı üzere, bu tane saf titanyumdan oluşmaktadır.

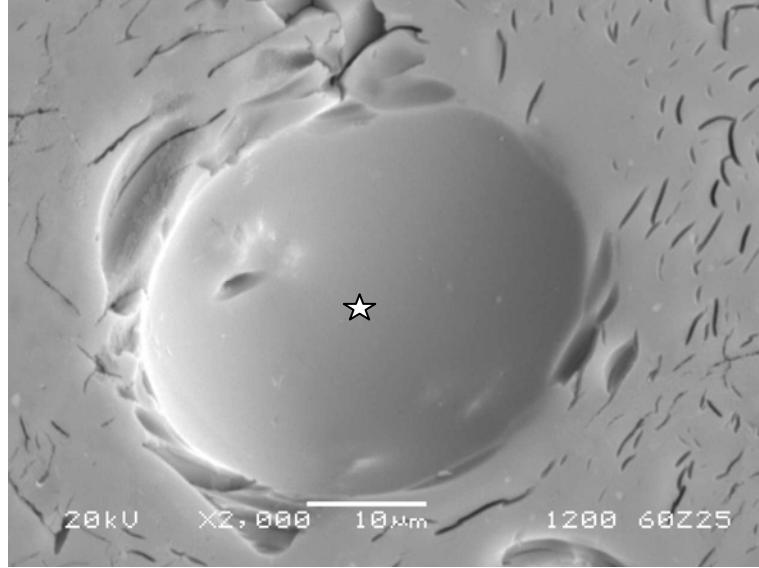


a)

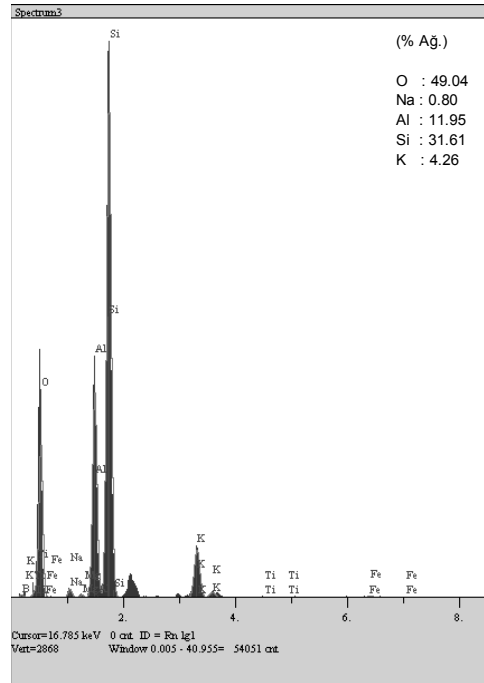
b)

Şekil 6.151. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin a) SEM mikrografi ve b) mikrografta görülen saf metalik tanenin noktasal analizi

Şekil 6.152'de 1200°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z25 bileşimine ait numunenin SEM mikrografı üzerinde görülen küresel yapının noktasal analizlerden K içeren bir cam olduğu tespit edilmiştir.



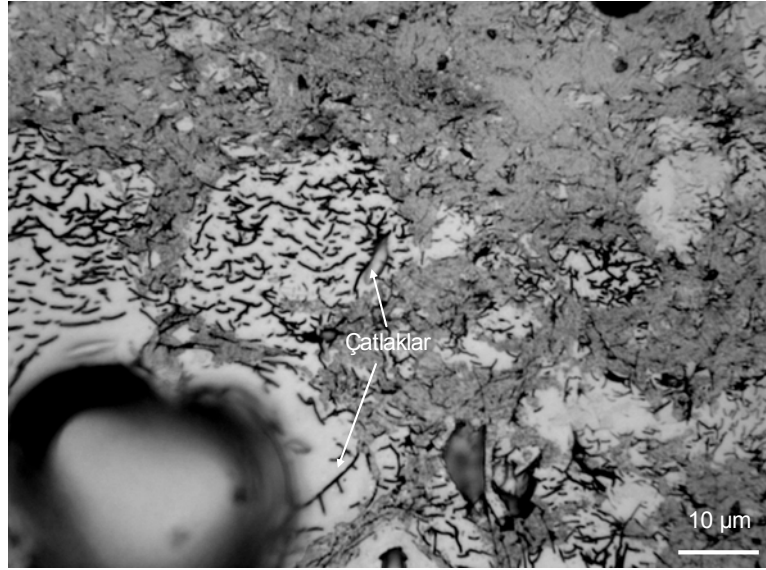
a)



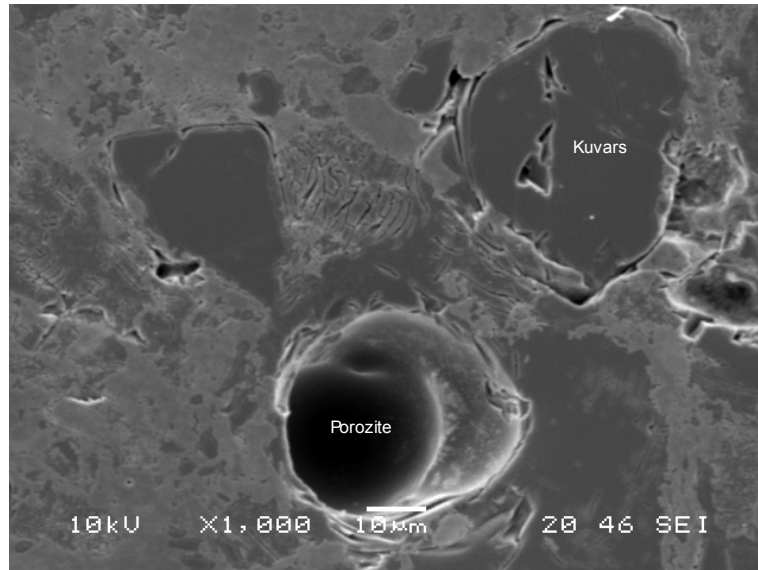
b)

Şekil 6.152. 1200°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin a) SEM mikrografı ve b) mikrografta görülen küresel yapının noktasal analizi

Şekil 6.153’de 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z25 bileşimine ait numunenin optik mikrografi görülmektedir. Bu mikrograftaki ipliksi yapıların mikroçatlaklar olduğu detaylı SEM çalışmalarıyla tespit edilmiştir. Bu mikroçatlakların miktarının sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresiyle değiştiği belirlenmiştir. Örneğin, aynı bileşim için (Z25 bileşimi) aynı sürede ancak 1250°C’de sinterlenen numunelerde mikroçatlakların çok daha az olduğu görülmüştür.

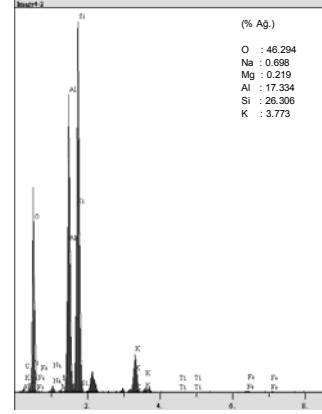
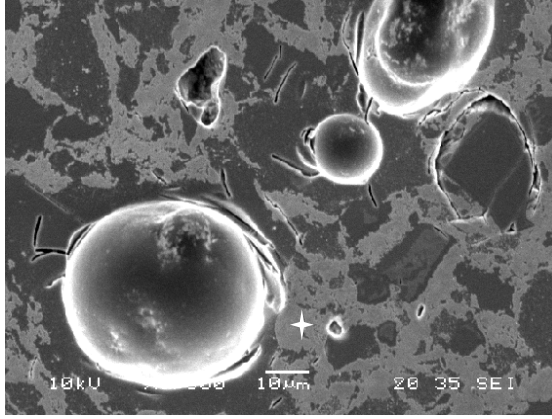


Şekil 6.153. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminde mikroçatlakların görüldüğü optik mikrograf

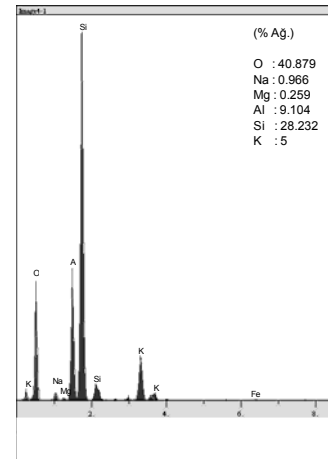
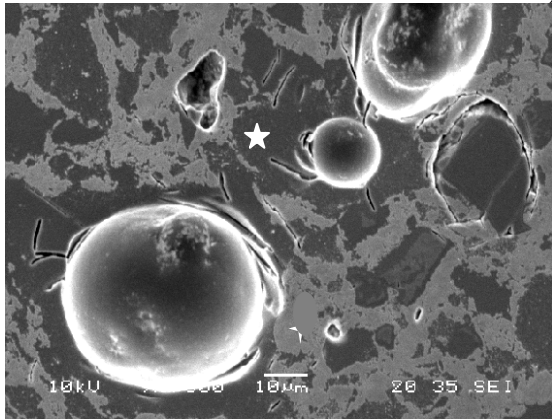


Şekil 6.154. 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminde porozitenin görüldüğü SEM mikrografi

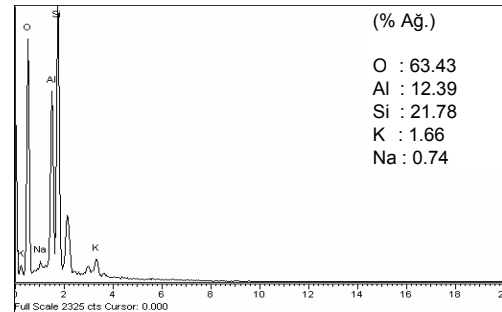
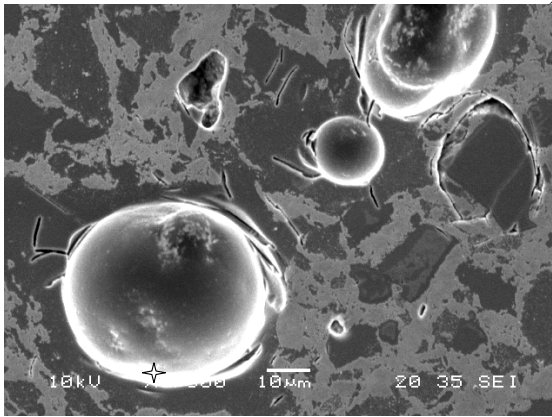
Şekil 6.154'de 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z15 bileşimine ait numunenin SEM mikrografi üzerinde porozite görülmektedir. Ayrıca mikrografta açık ve koyu gri bölgeler dikkat çekmektedir. Şekil 6.155'de ise 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin SEM mikrografında görülen açık gri bölgenin, koyu gri bölgenin ve porozite çevresinin noktasal analizi yer almaktadır.



a)



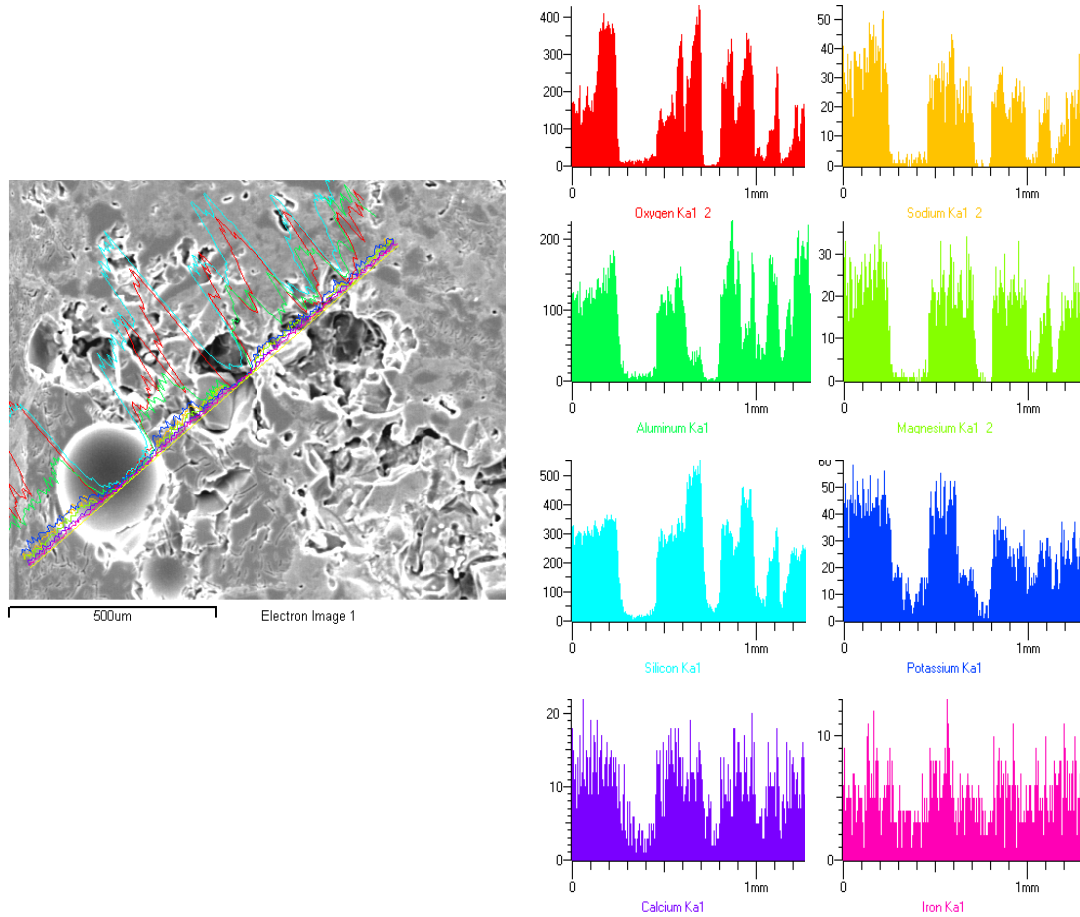
b)



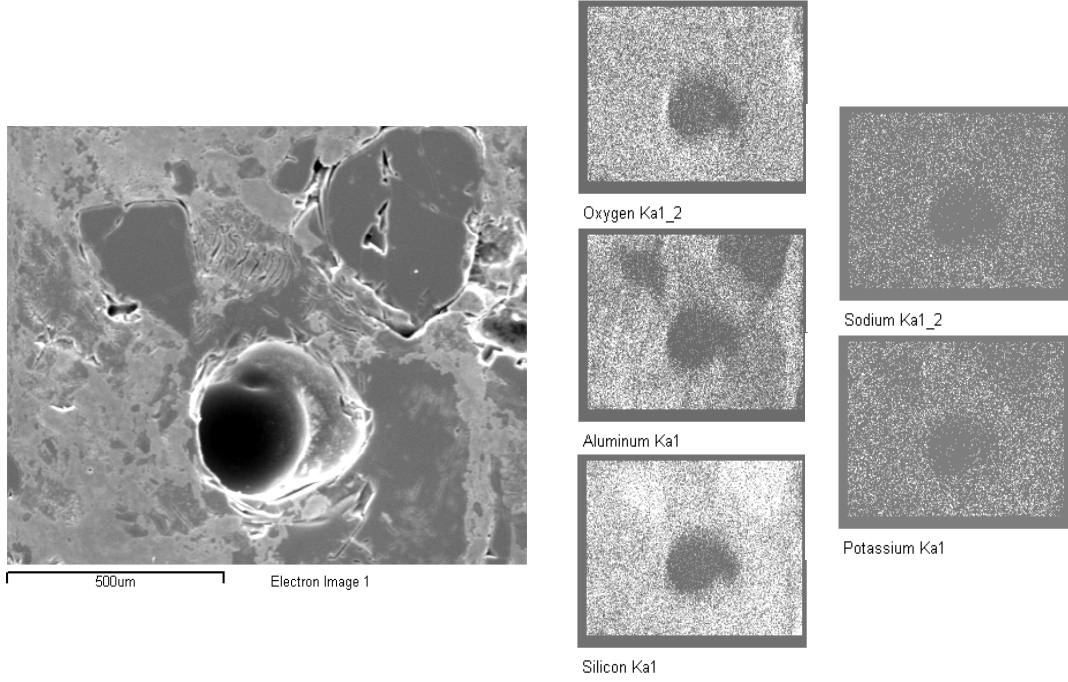
c)

Şekil 6.155. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin SEM mikrografında görülen a) açık gri bölgenin, b) koyu gri bölgenin ve c) porozite çevresinin noktasal analizi

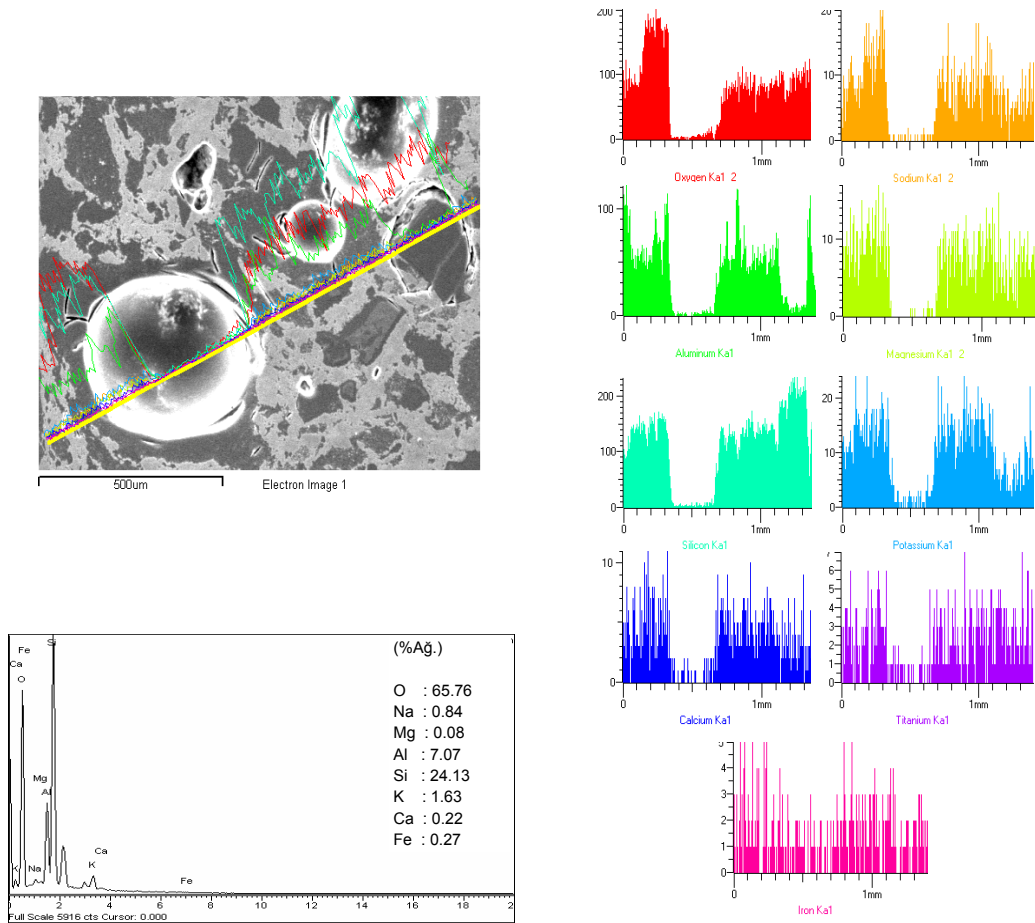
1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z0 bileşiminin çizgisel analizi Şekil 6.156'da yer almaktadır. Şekil 6.157'de ise aynı şartlarda üretilmiş Z15 bileşiminde elementlerin dağılımını gösteren harita bulunmaktadır. Bu haritalar elementlerin homojen dağıldığını göstermektedir. Şekil 6.158' de ise 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z25 bileşiminin çizgisel analizi verilmiştir. Mikrografta küresel olarak görülen yapının, çizgisel analizle boşluk olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.155 b'de bulunan noktasal analizden de görüldüğü gibi, porozitelerin etrafında yüksek oranda Al, Si, O, çok az miktarda potasyum ve sodyum elementlerini içeren bir yapı yer almaktadır.



Şekil 6.156. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z0 bileşiminin çizgisel analizi

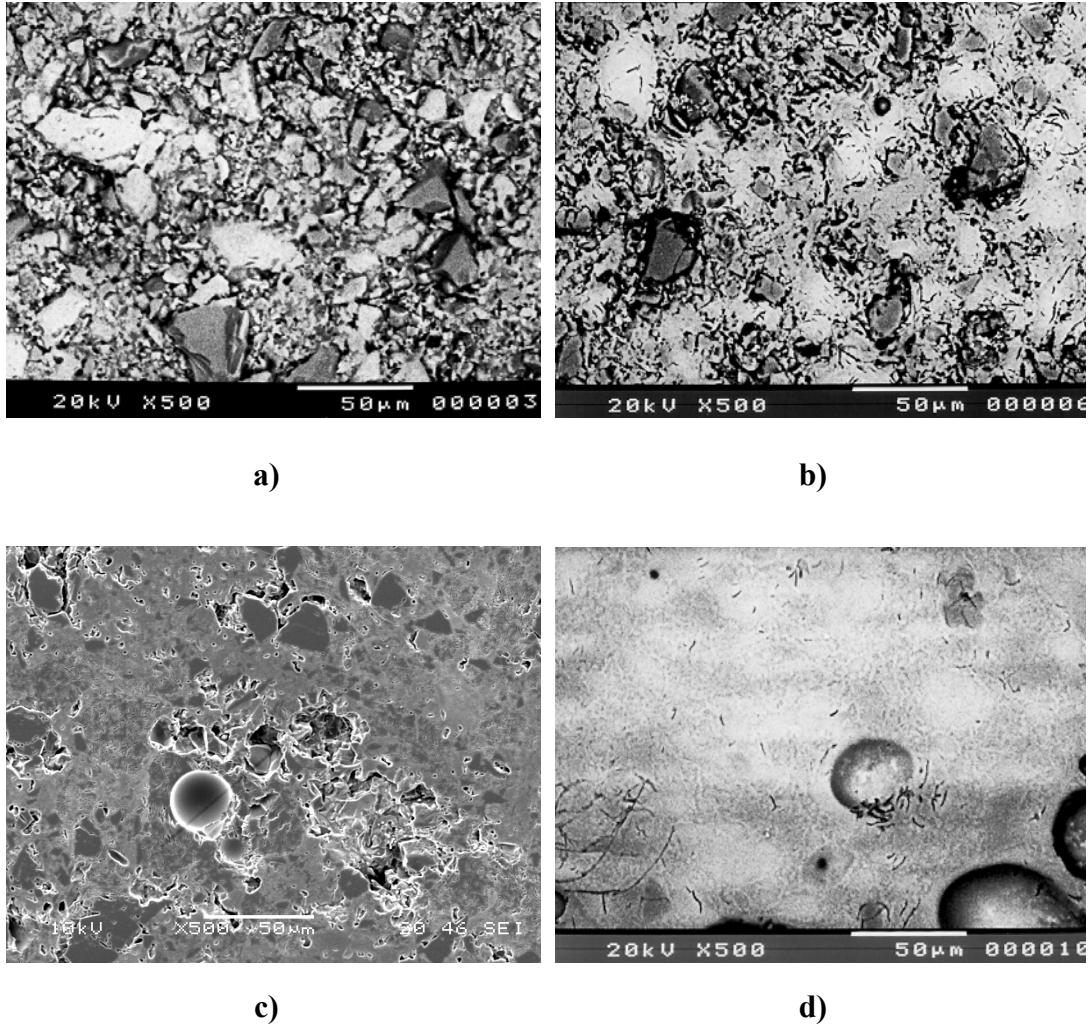


Şekil 6.157. 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z15 bileşiminde elementlerin dağılım haritaları

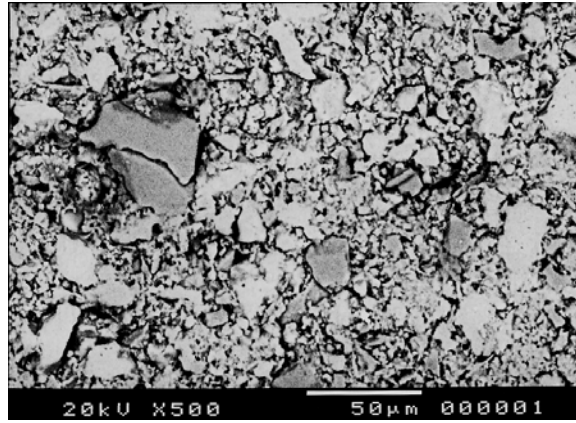


Şekil 6.158. 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmiş Z25 bileşiminin çizgisel analizi

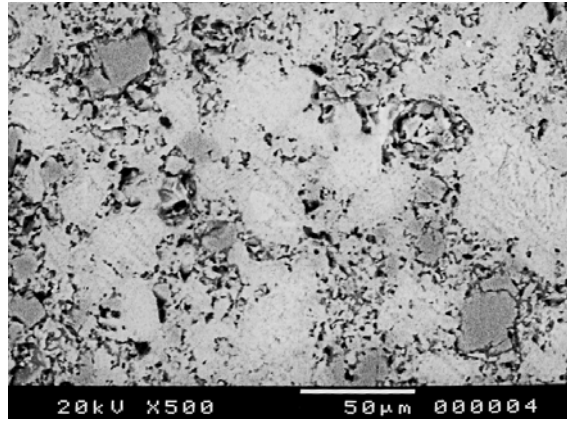
60 dakika süreyle sinterlenen sırasıyla Z0, Z5 ve Z25 bileşimlerinin SEM mikrografları Şekil 6.159-161'de yer almaktadır. Bu mikrograflardan da görüldüğü gibi, Z0 bileşimi için sinterleme 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinden sonra gerçekleşmektedir. Z5 bileşiminde, bir önceki bileşime göre sinterlemenin daha düşük sıcaklıkta ve Z25 bileşiminin ise çok daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmeye başladığı açıkça görülmektedir.



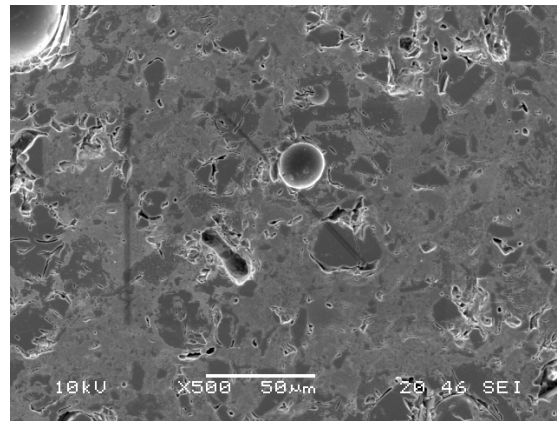
Şekil 6.159. 60 dakika süreyle sinterlenen Z0 bileşiminin SEM mikrografları: a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C ve d) 1300°C



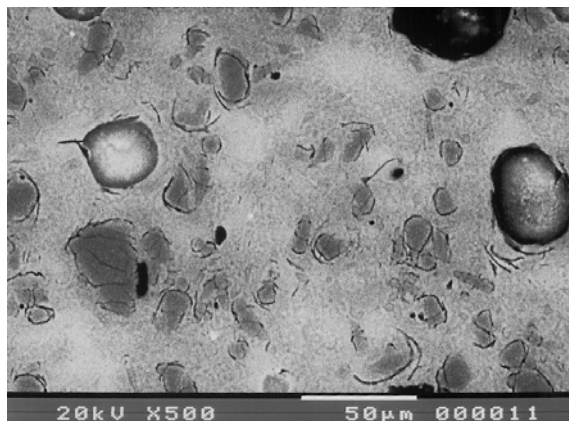
a)



b)

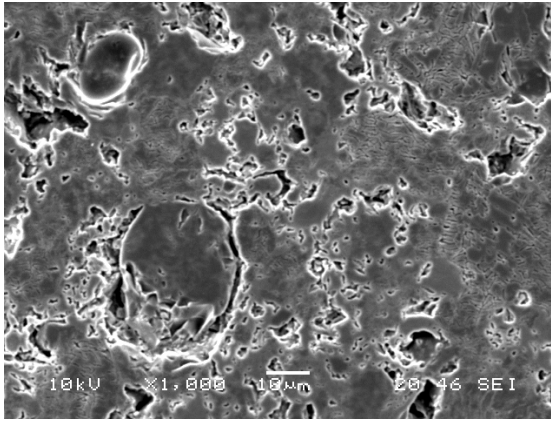


c)

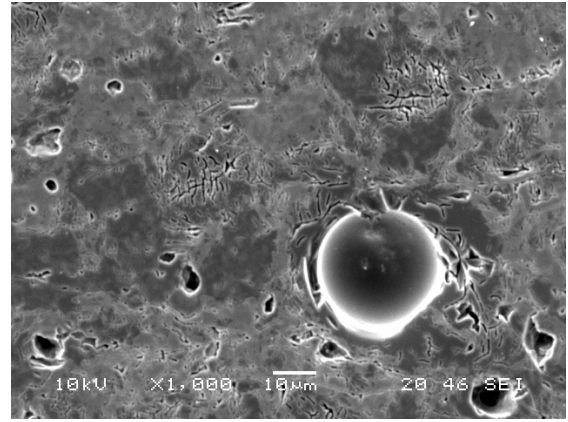


d)

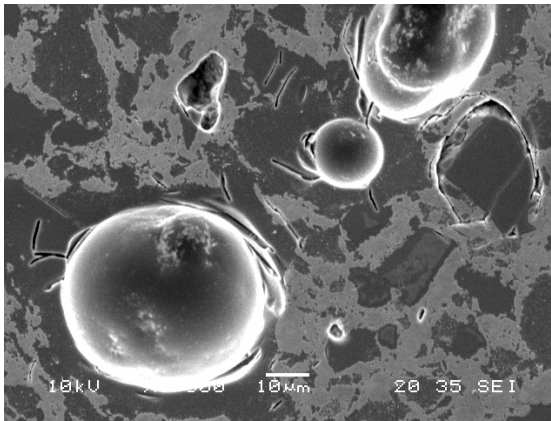
Şekil 6.160. 60 dakika süreyle sinterlenen Z5 bileşiminin SEM mikrografları: a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C ve d) 1300°C



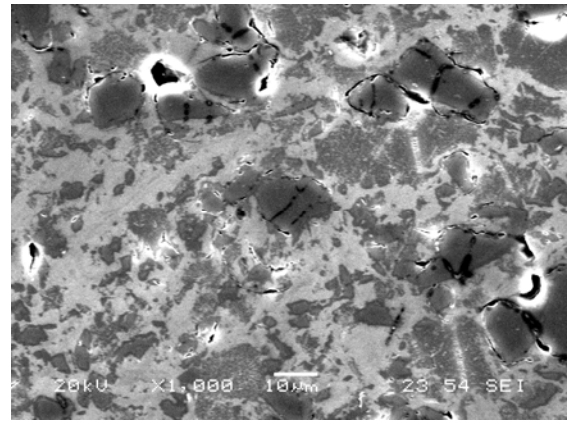
a)



b)



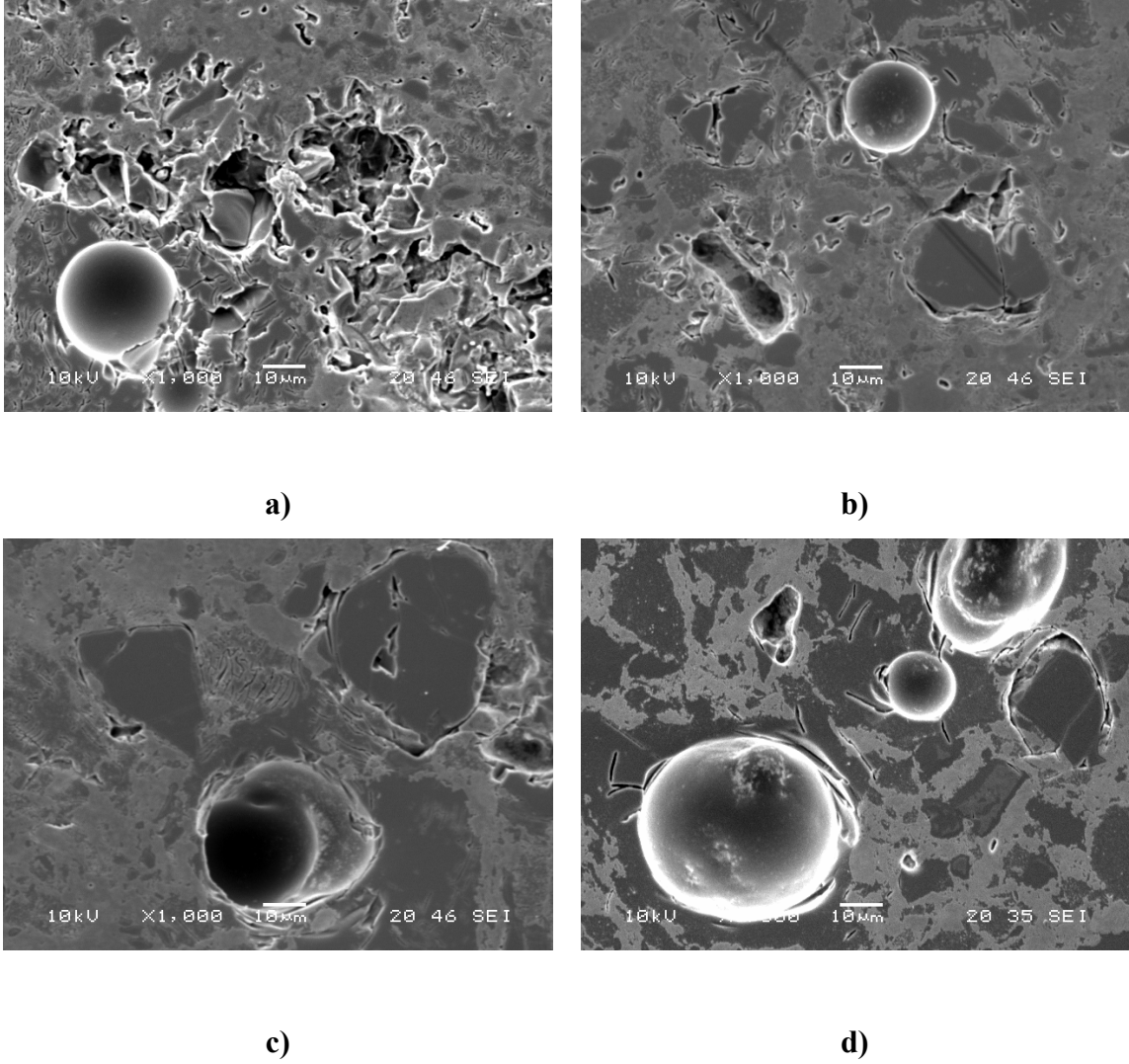
c)



d)

Şekil 6.161. 60 dakika süreyle sinterlenen Z25 bileşiminin SEM mikrografları: a) 1150°C, b) 1200°C, c) 1250°C ve d) 1300°C

Şekil 6.162’de ise tüm bileşimlerin 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu oluşan mikroyapıların karşılaştırmaları verilmiştir. Buna göre, ilgili sıcaklık ve sinterleme süresinde zeolit ilavesiyle birlikte koyu gri bölgelerin miktarında biraz artış meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 6.162. 1250°C’de 60 dakika süreyle sinterlenen tüm bileşimlerin SEM mikrografları: **a)** Z0, **b)** Z5, **c)** Z15 ve **d)** Z25 bileşimi

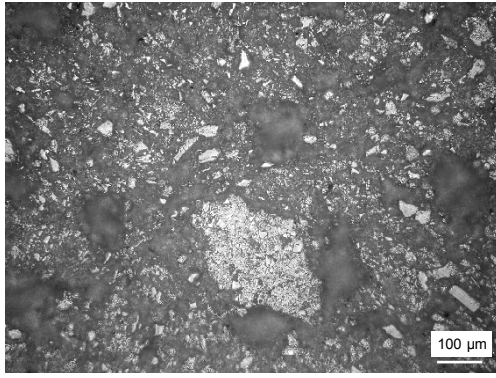
Şekil 6.163-164’de 30 dakika süreyle 1150, 1200, 1250 ve 1300°C’de sinterlenen Z0 ve Z25 bileşimlerine ait numunelerin dağlanmış haldeki optik mikrografları yer almaktadır. Bu mikrograflar incelendiğinde, Z0 bileşiminde 1300°C’den itibaren kuvars taneleri görülürken, %25 zeolit içeren bileşimde 1200°C’de 30 dakikalık bir süreden itibaren görülmeye başlamıştır. Şekil 6.165-166’da ise Z0 ve Z25 bileşiminin 60 dakika süreyle 1150, 1200, 1250 ve 1300°C’de sinterlenen dağlanmış optik mikrografları bulunmaktadır. Z0 bileşimi için bu şartlarda kuvars kristalleri 1250°C’de, Z25 bileşiminde ise 1200°C’de görülmektedir. Her dört sıcaklıkta da 90 dakika süreyle sinterlenen Z0 ve Z25 bileşimine ait numunelerin optik

mikrograflarının yer aldığı Şekil 6.167-168'e bakılacak olursa, Z25 bileşiminin 1150°C'den itibaren sinterlenmeye başladığı görülecektir.

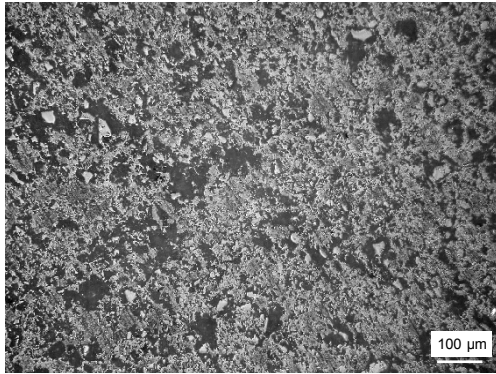
Şekil 6. 169-172 arasındaki dağlanmış optik mikrograflarda sırasıyla Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin tüm sıcaklıklarda 60 dakika sinterleme süresindeki mikroyapıları yer almaktadır.

Şekil 6.173-174'de 1250°C'de tüm sinterleme sürelerinde Z0 ve Z25 bileşimlerinin dağlanmış optik mikrografları görülmektedir. Bu sıcaklıkta Z0 bileşimi için kuvars kristalleri 60 dakikada dikkat çekerken, Z25 bileşiminde 30 dakika sonrası görülmektedir.

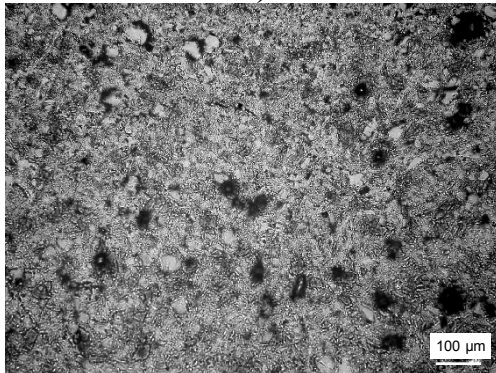
Şekil 6.175-176'da ise sırasıyla 1200 ve 1250°C sıcaklıkta 60 dakika sinterleme süresinde tüm bileşenlerin dağlanmış optik mikrografları yer almaktadır. Bu mikroyapılarda zeolit ilavesiyle birlikte kuvars tanelerinin arttığı görülmektedir. Aslında kuvars tanelerinin ortaya çıkması sinterlemenin gerçekleşmesiyle alakalıdır. Yani sinterleme gerçekleştiğinde camsı faz oluştuktan sonra dönüşmemiş kuvars taneleri mikroyapıda daha net görülmektedir.



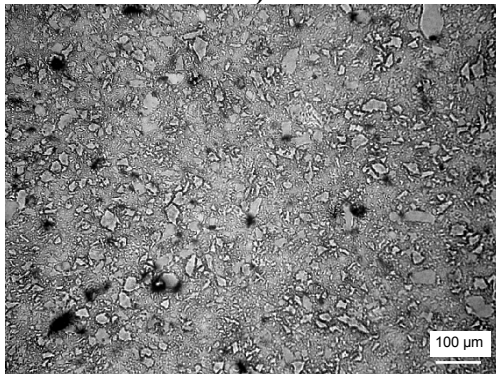
a)



b)

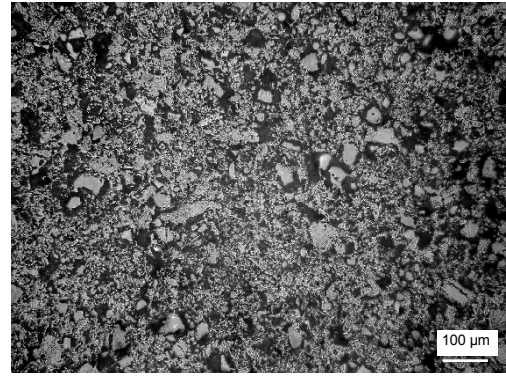


c)

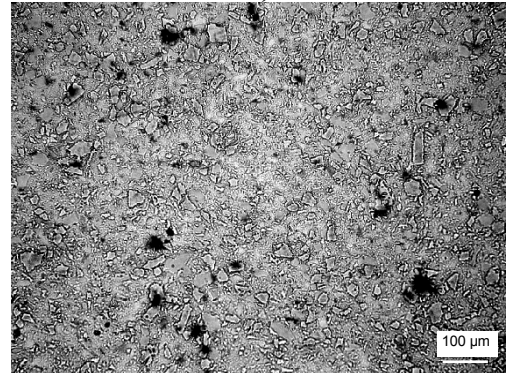


d)

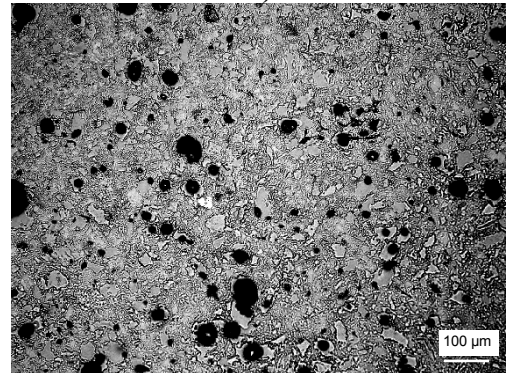
Şekil 6.163. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



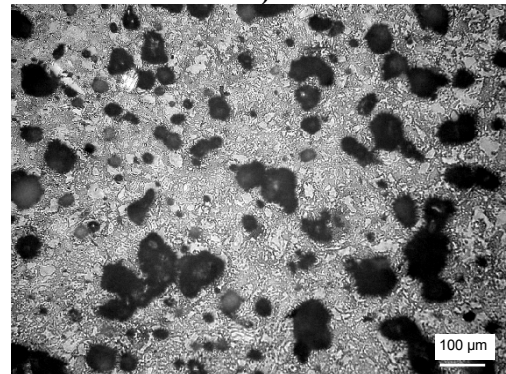
a)



b)

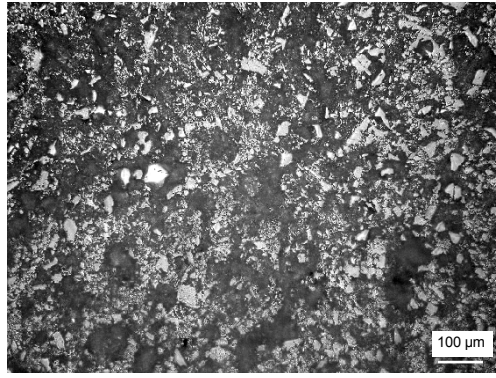


c)

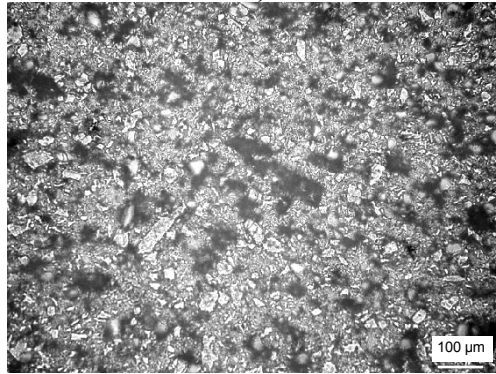


d)

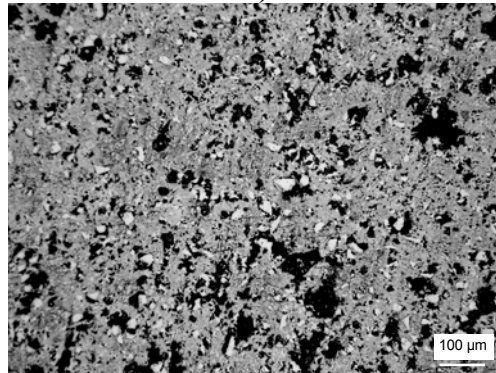
Şekil 6.164. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 30 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



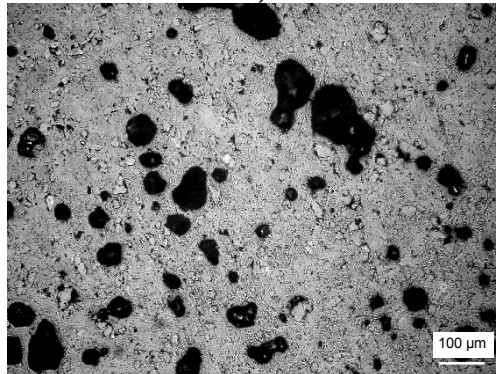
a)



b)

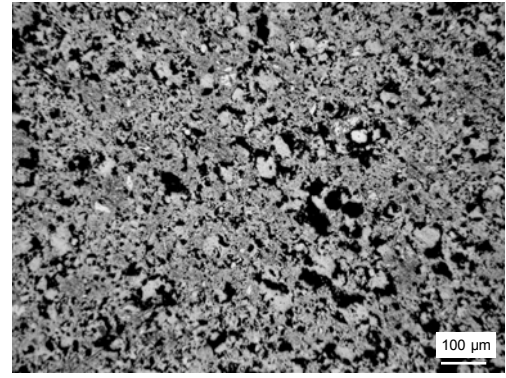


c)

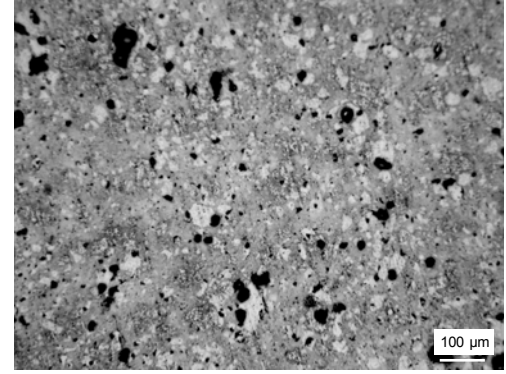


d)

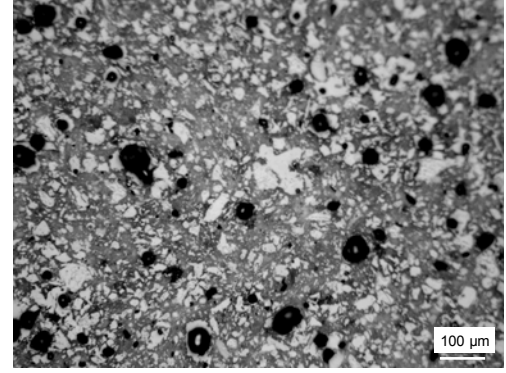
Şekil 6.165. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



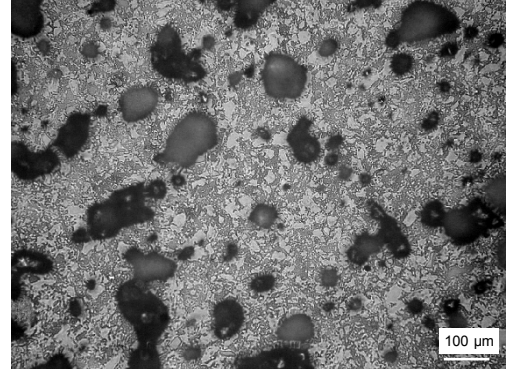
a)



b)

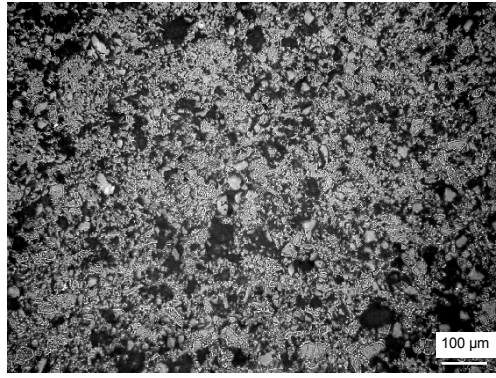


c)

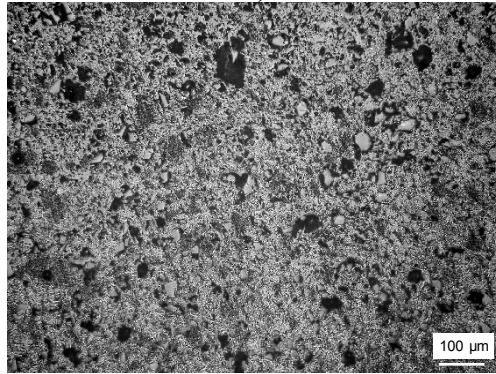


d)

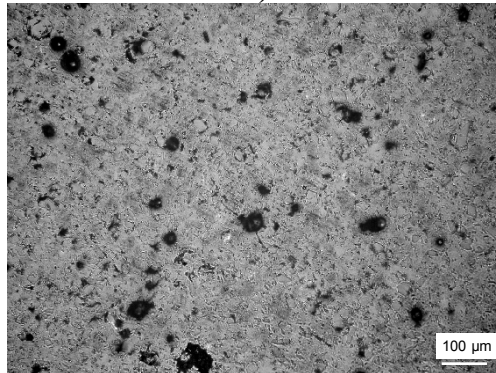
Şekil 6.166. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



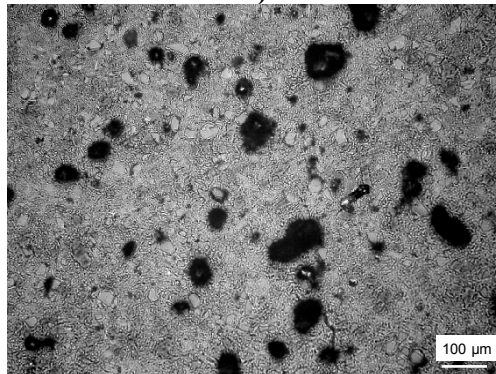
a)



b)

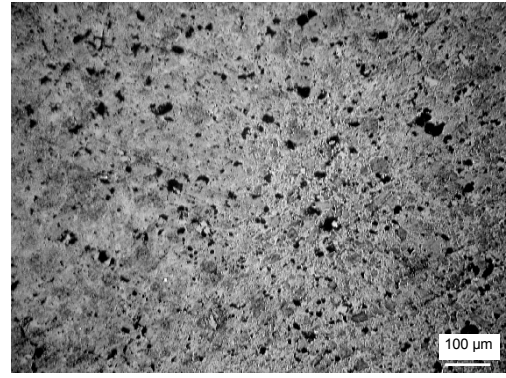


c)

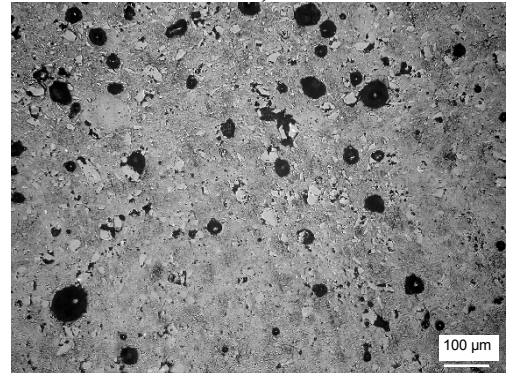


d)

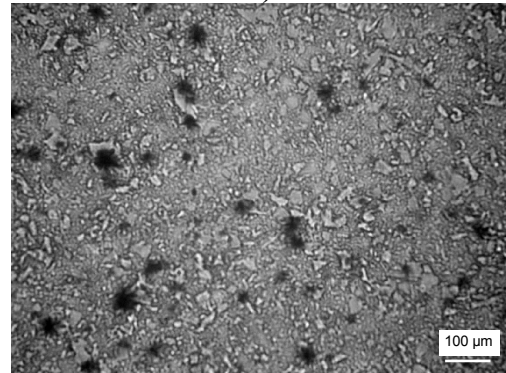
Şekil 6.167. Z0 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



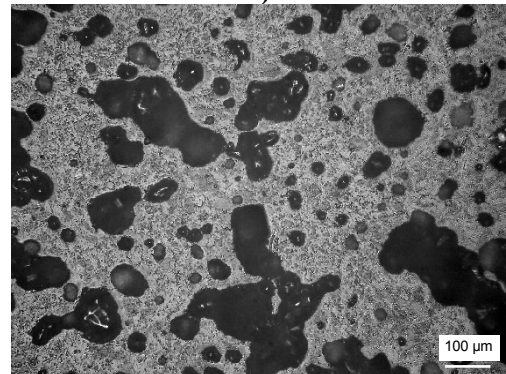
a)



b)

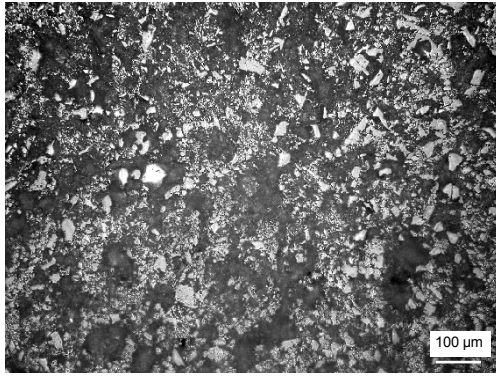


c)

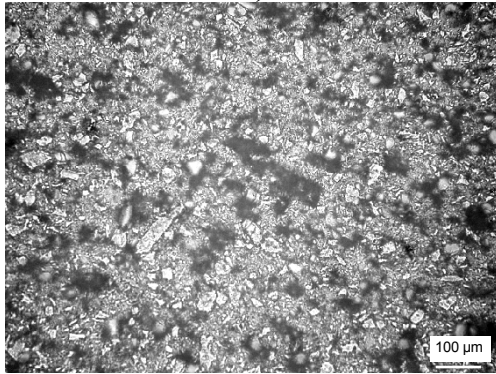


d)

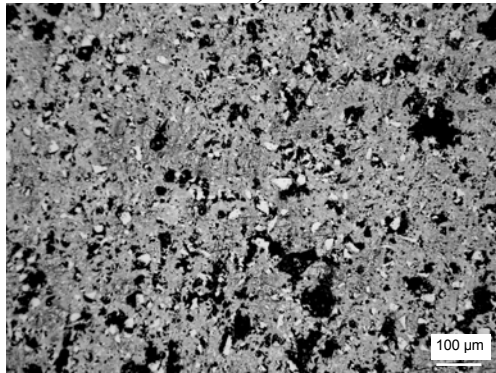
Şekil 6.168. Z25 bileşiminin a) 1150 b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 90 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



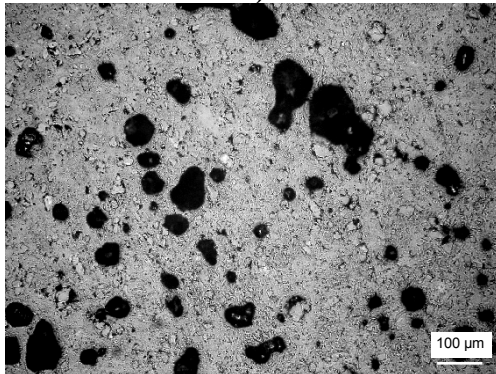
a)



b)

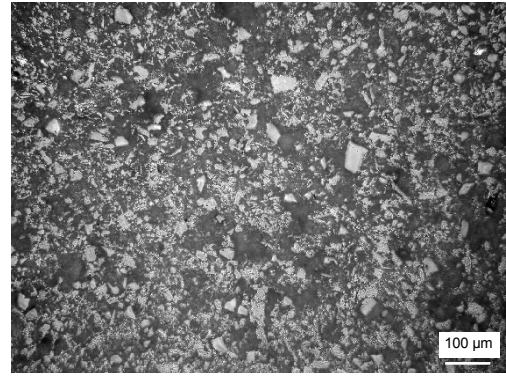


c)

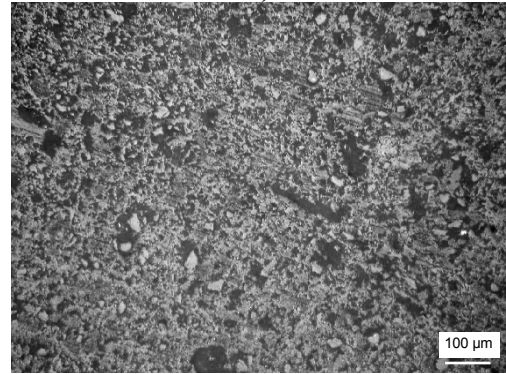


d)

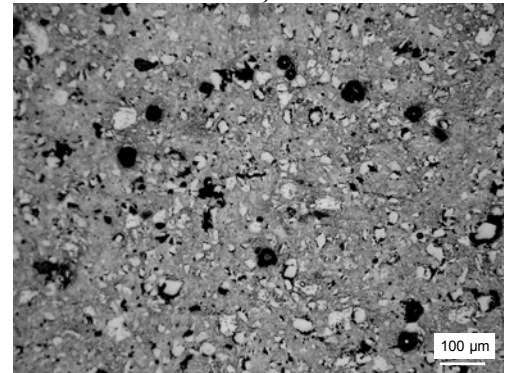
Şekil 6.169. Z0 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



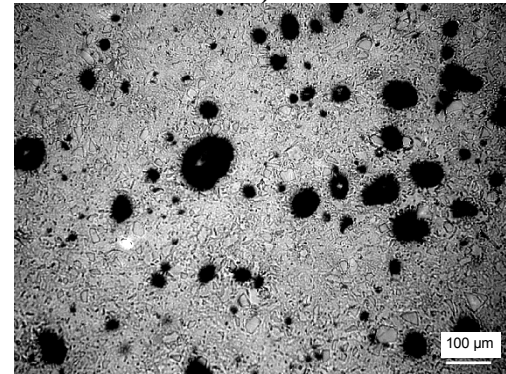
a)



b)

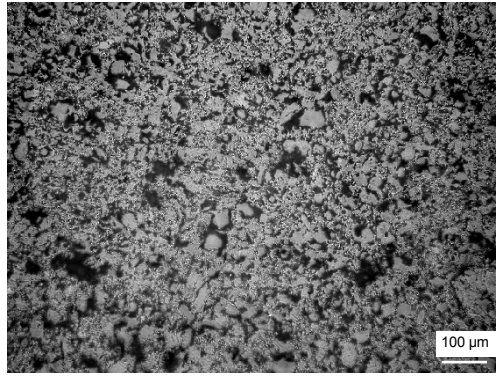


c)

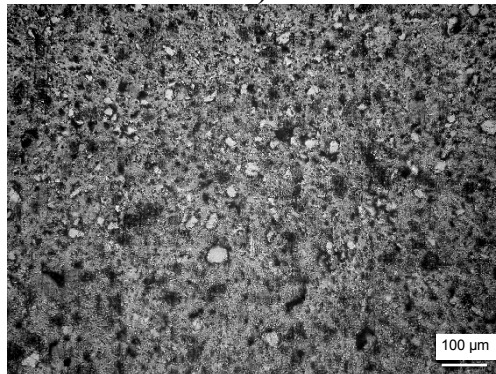


d)

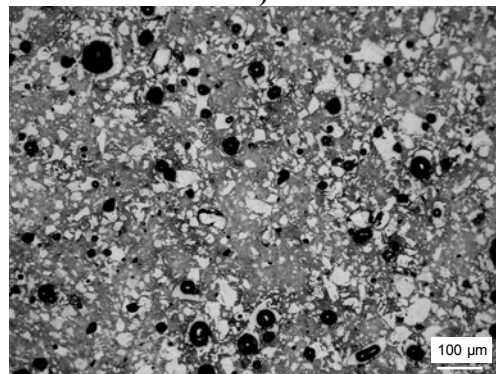
Şekil 6.170. Z5 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunenin optik mikrografları



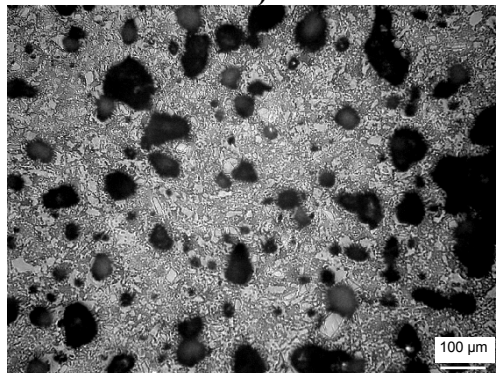
a)



b)

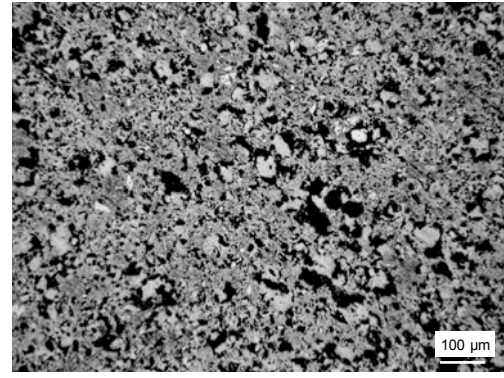


c)

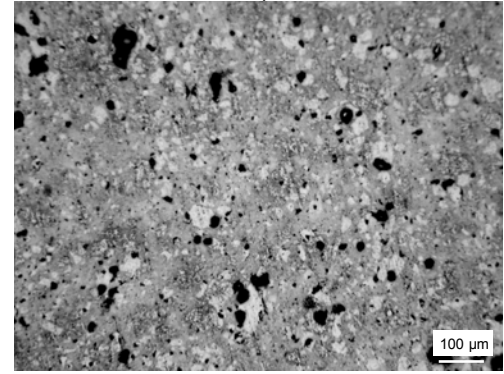


d)

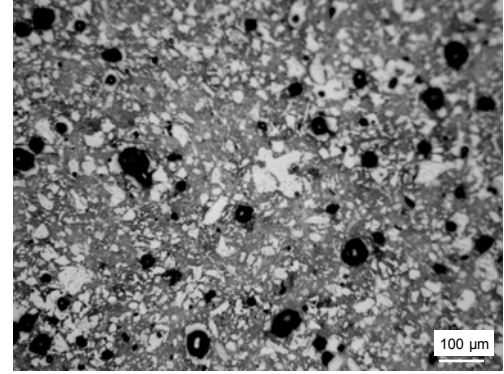
Şekil 6.171. Z15 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



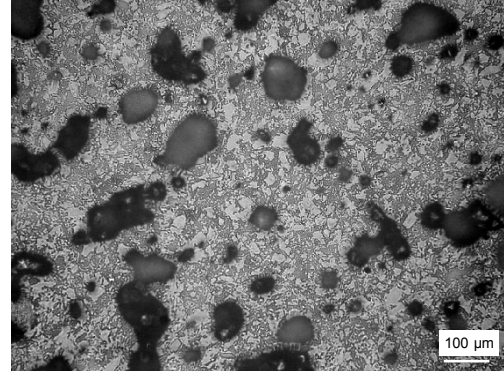
a)



b)

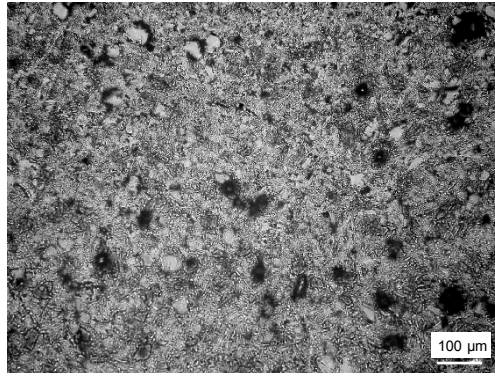


c)

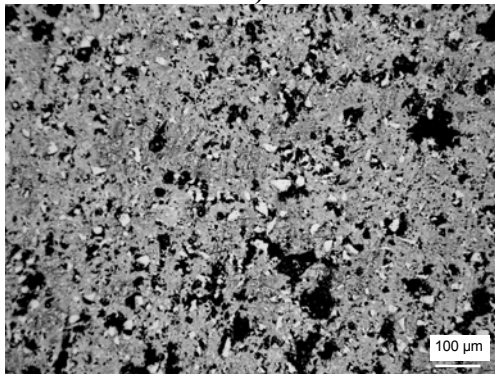


d)

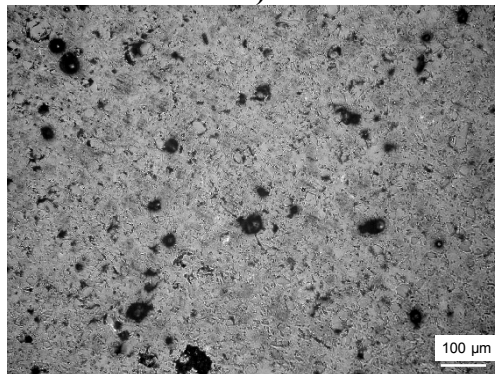
Şekil 6.172. Z25 bileşiminin a) 1150, b) 1200, c) 1250 ve d) 1300°C' de 60 dakika süre ile sinterleme sonrası dağlanmış numunelerin optik mikrografları



a)

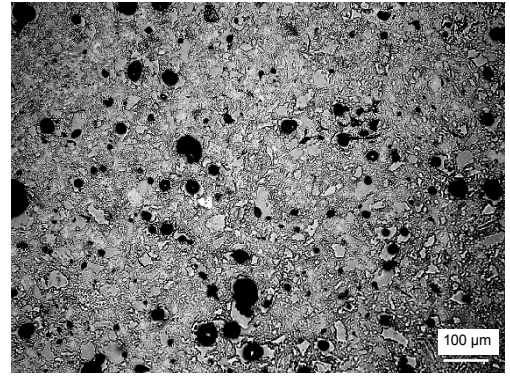


b)

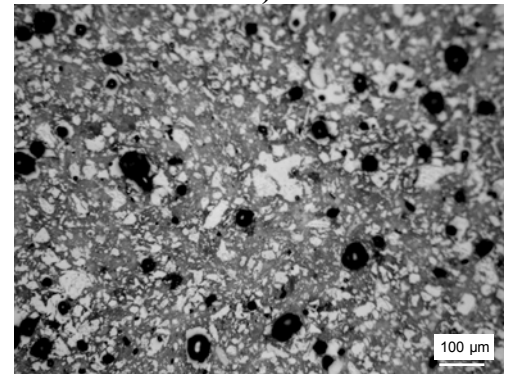


c)

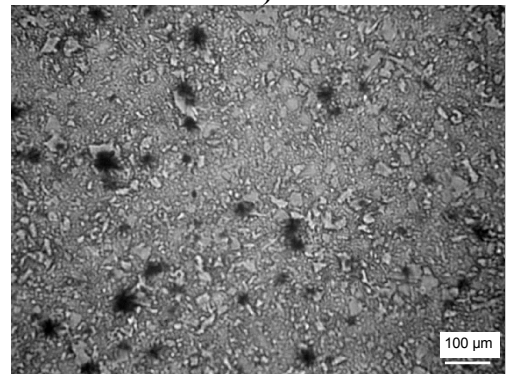
Şekil 6.173. 1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z0 bileşimine ait dağlanmış numunelerin optik mikrografları



a)

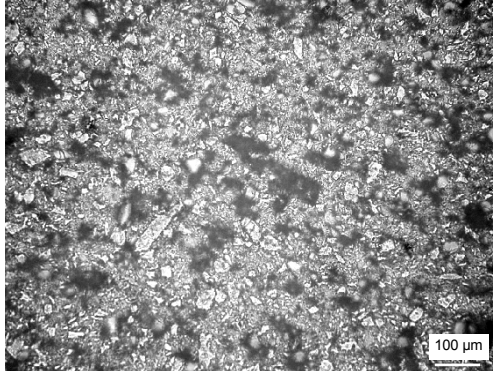


b)

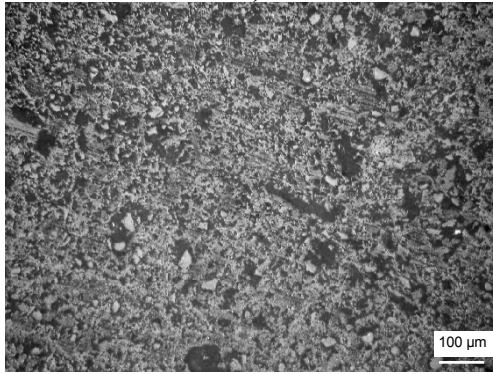


c)

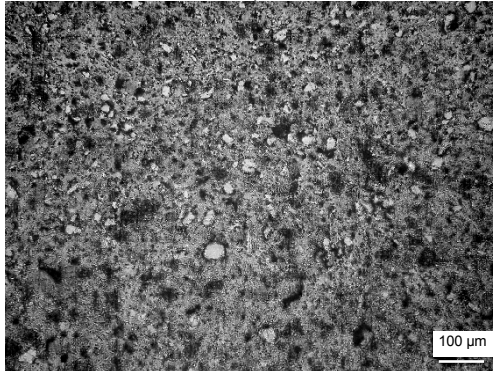
Şekil 6.174. 1250°C' de a) 30 dakika, b) 60 dakika, c) 90 dakika süre ile sinterlenen Z25 bileşimine ait dağlanmış numunelerin optik mikrografları



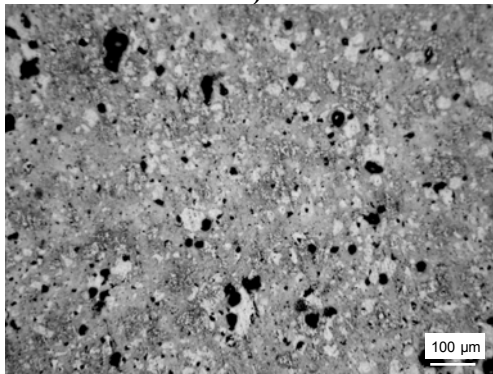
a)



b)

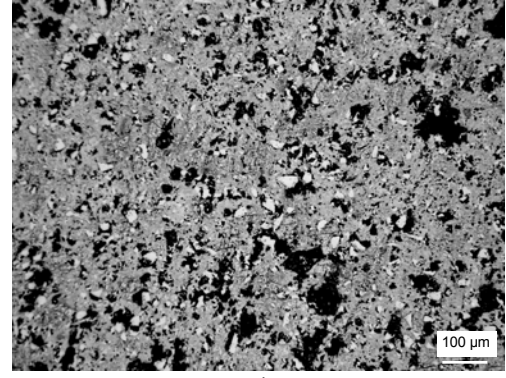


c)

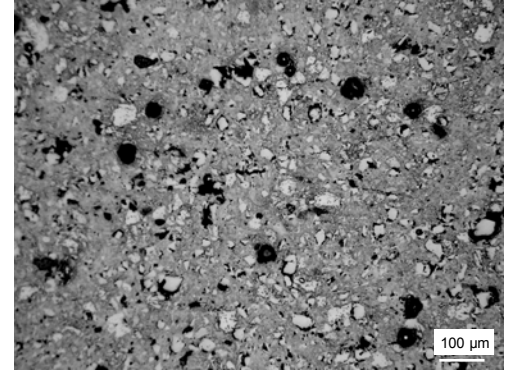


d)

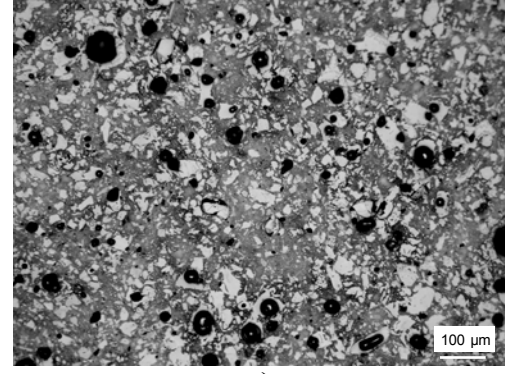
Şekil 6.175. 1200°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları



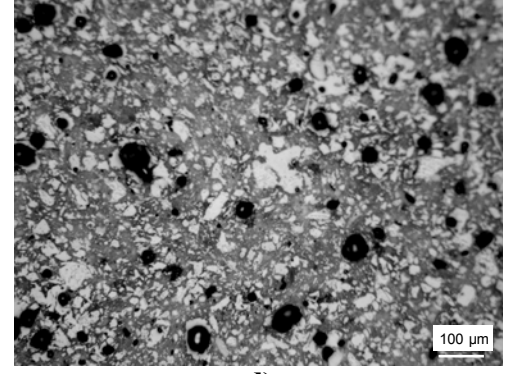
a)



b)



c)



d)

Şekil 6.176. 1250°C'de 60 dakika süre ile sinterlenmiş ve dağlanmış, a) Z0, b) Z5, c) Z15 ve d) Z25 bileşimine sahip numunelerin optik mikrografları

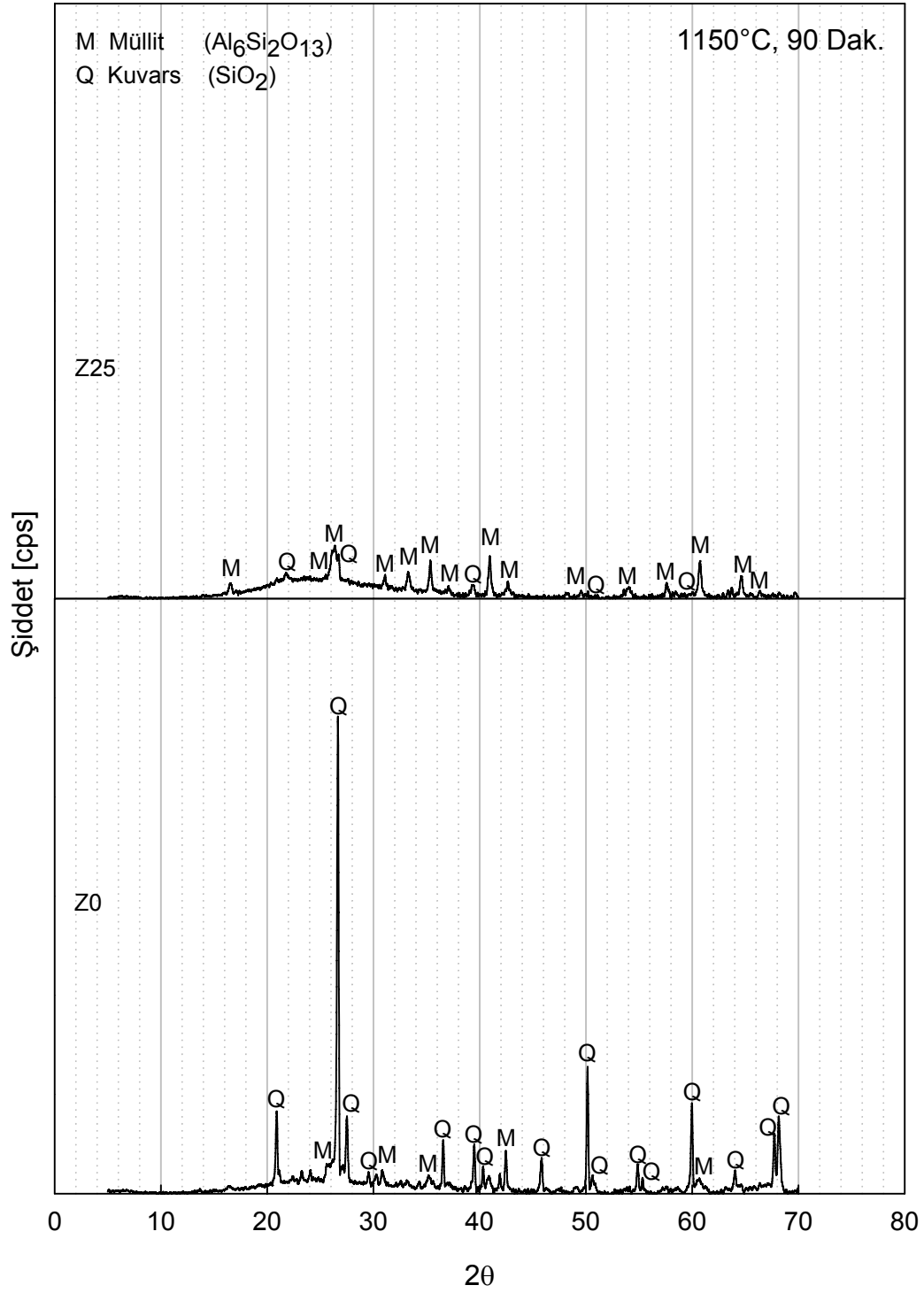
6.2.13. X-ışınları difraksiyon analizi

1150, 1200, 1250, 1300°C’de 30, 60 ve 90 dakika süreyle sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinde bulunan fazların tespiti için x-ışınları difraksiyon analizi kullanılmıştır. Cu K α ($\lambda=1.5406$) radyasyonu yardımı ile gerçekleştirilen x-ışınları analizleri sonucu tespit edilen fazlar ve bu fazlara ilişkin özellikler Tablo 6.15’de yer almaktadır. Bu fazların mevcudiyeti üzerine sinterleme sıcaklığının, sinterleme süresi ve zeolit ilavesinin etkili olduğu x-ışınları difraksiyon paternlerinde açıkça görülmektedir. Şekil 6.177’de bulunan 1150°C’de 90 dakika sinterleme süresi sonucu elde edilen Z0 ve Z25 bileşimlerinin x-ışınları difraksiyon paternleri, bu şartlarda sinterlemenin Z25 bileşiminde daha iyi olduğunu açıkça göstermekte ve bu bileşimde daha fazla camsı faz ve müllit oluşumu dikkat çekmektedir.

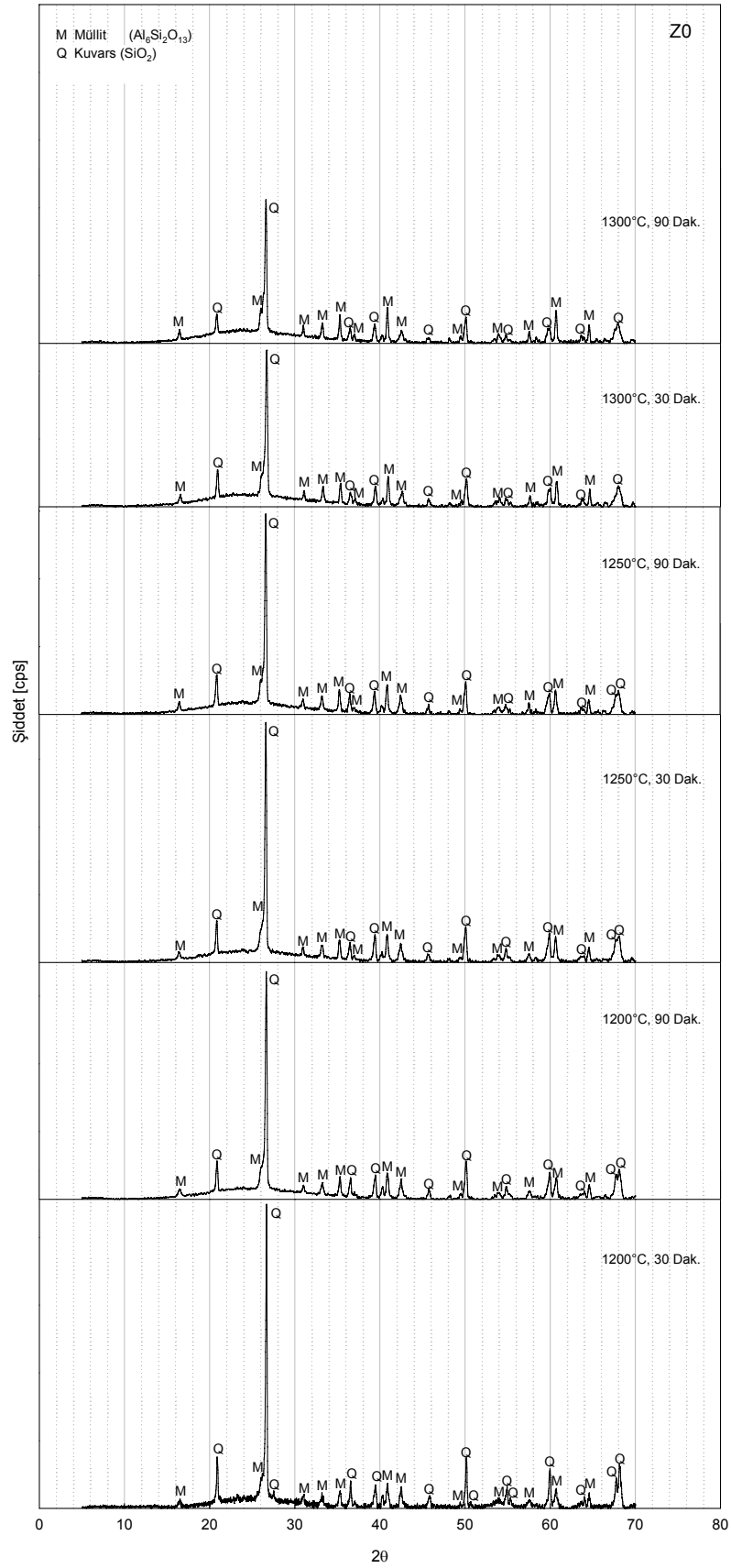
Şekil 6.178’de yer alan Z0 bileşimine ait x-ışınları difraksiyon paternlerine bakılacak olursa mevcut fazların kuvars ile müllit olduğu ve bunların yanı sıra camsı fazın da oluştuğu görülecektir. Sinterleme sıcaklığı ve süresi arttıkça kuvars fazı azalırken, müllit ve camsı faz oluşumu ise artmaktadır.

Tablo 6.15. Farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerindeki mevcut fazlar

Mevcut Fazlar	Müllit		Kuvars	
Kullanılan Kart No	15-0776		46-1045	
Kristal Yapı	Ortorombik		Hegzagonal	
Birim Hücre Sabitleri	7,5456		4,91344	
	7,6898		4,91344	
	2,8842		5,40524	
Kartta Şiddeti En Yüksek Piklerin 2θ Değerleri	I	2 θ	I	2 θ
	100	26.267	100	26.639
	95	25.971	16	20.859
	60	40.874	13	50.138

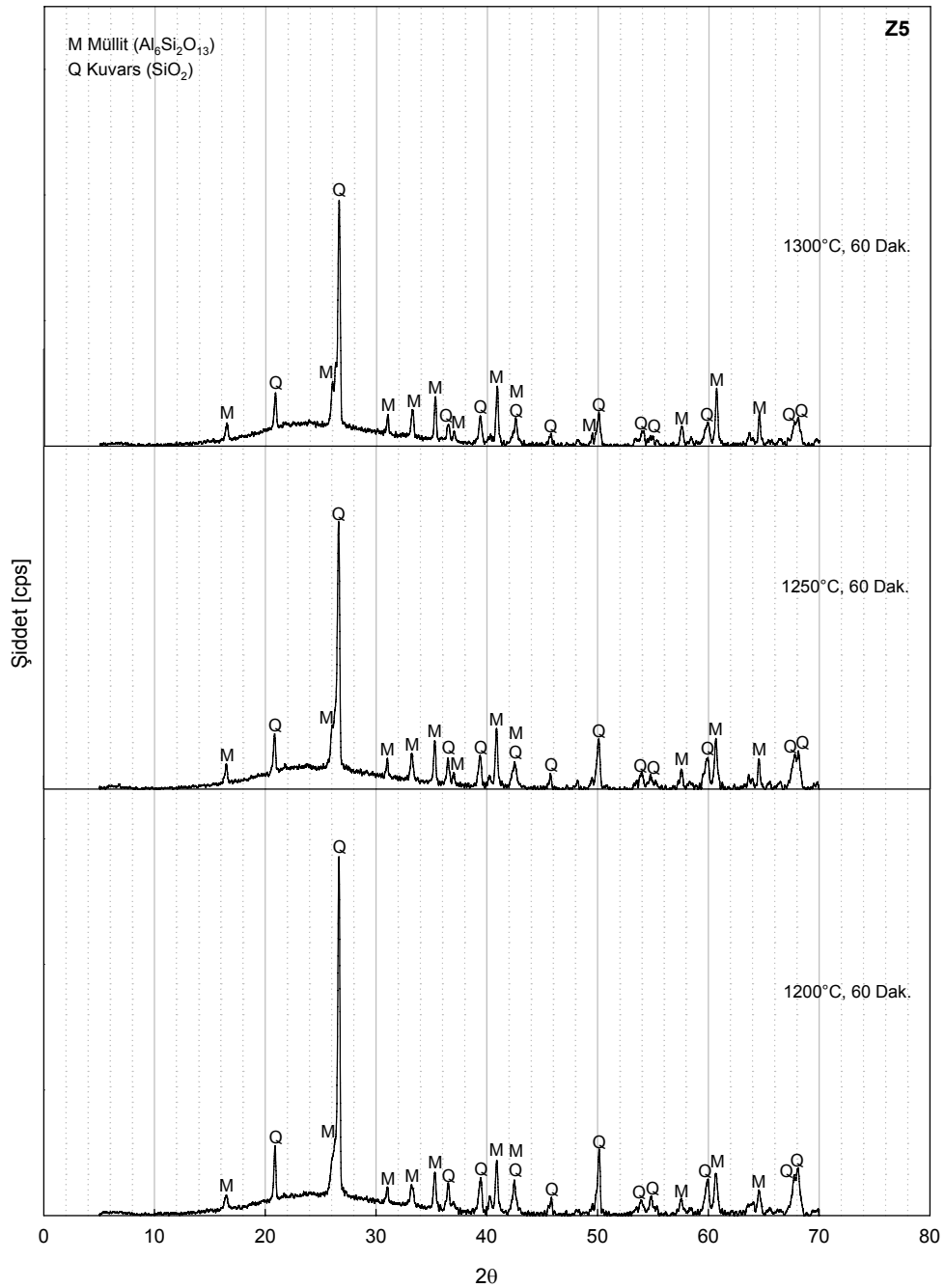


Şekil 6.177. 1150°C'de 90 dakika süre ile sinterlenen Z0 ve Z25 bileşimlerinin x-ışınları difraksiyon paternleri

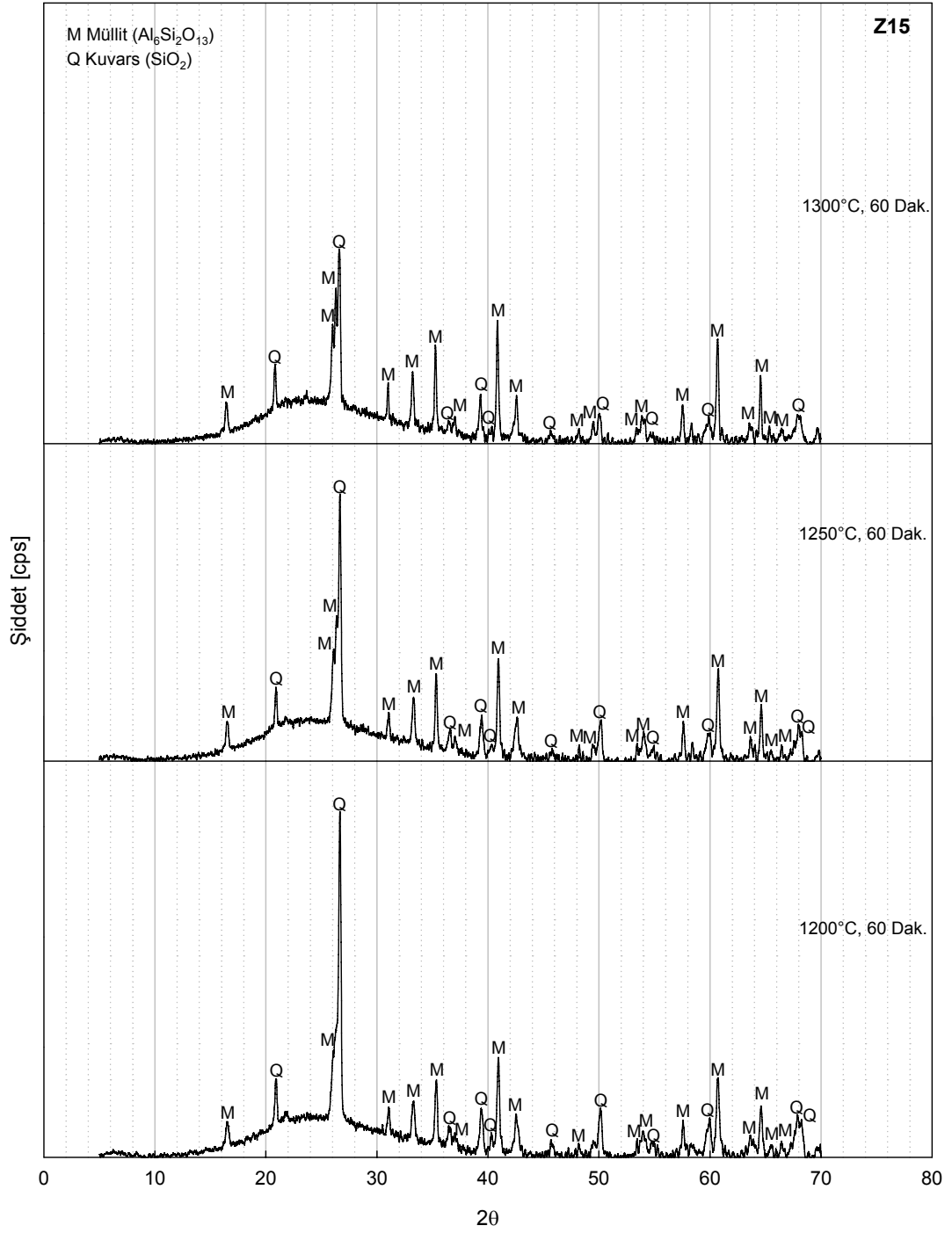


Şekil 6.178. Z0 bileşiminin çeşitli sıcaklık ve sürelerdeki x-ışınları difraksiyon paternleri

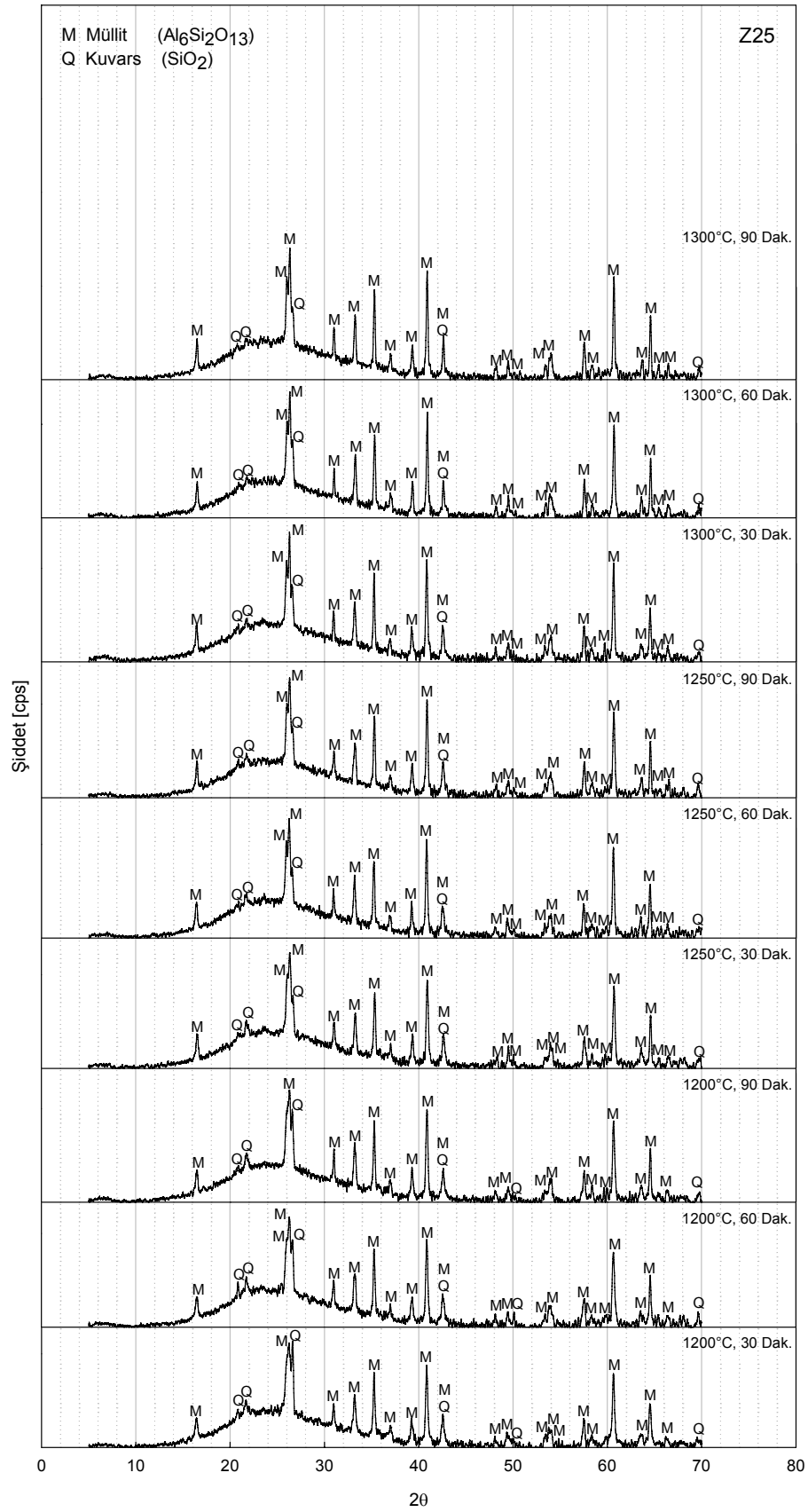
Şekil 6. 179-181’de bulunan Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerine ait x-ışınları difraksiyon paternleri de sinterleme sıcaklığı ve süresi arttıkça kuvars fazının azaldığını, müllit ve camsı faz oluşumunun arttığını göstermektedir. Şekil 6.182’de ise 1250°C’de 60 dakika süre ile sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerine ait paternler bulunmaktadır. Bu paternlerde dikkat çeken şey ise bileşimler arasındaki camsı faz oluşum miktarıdır.



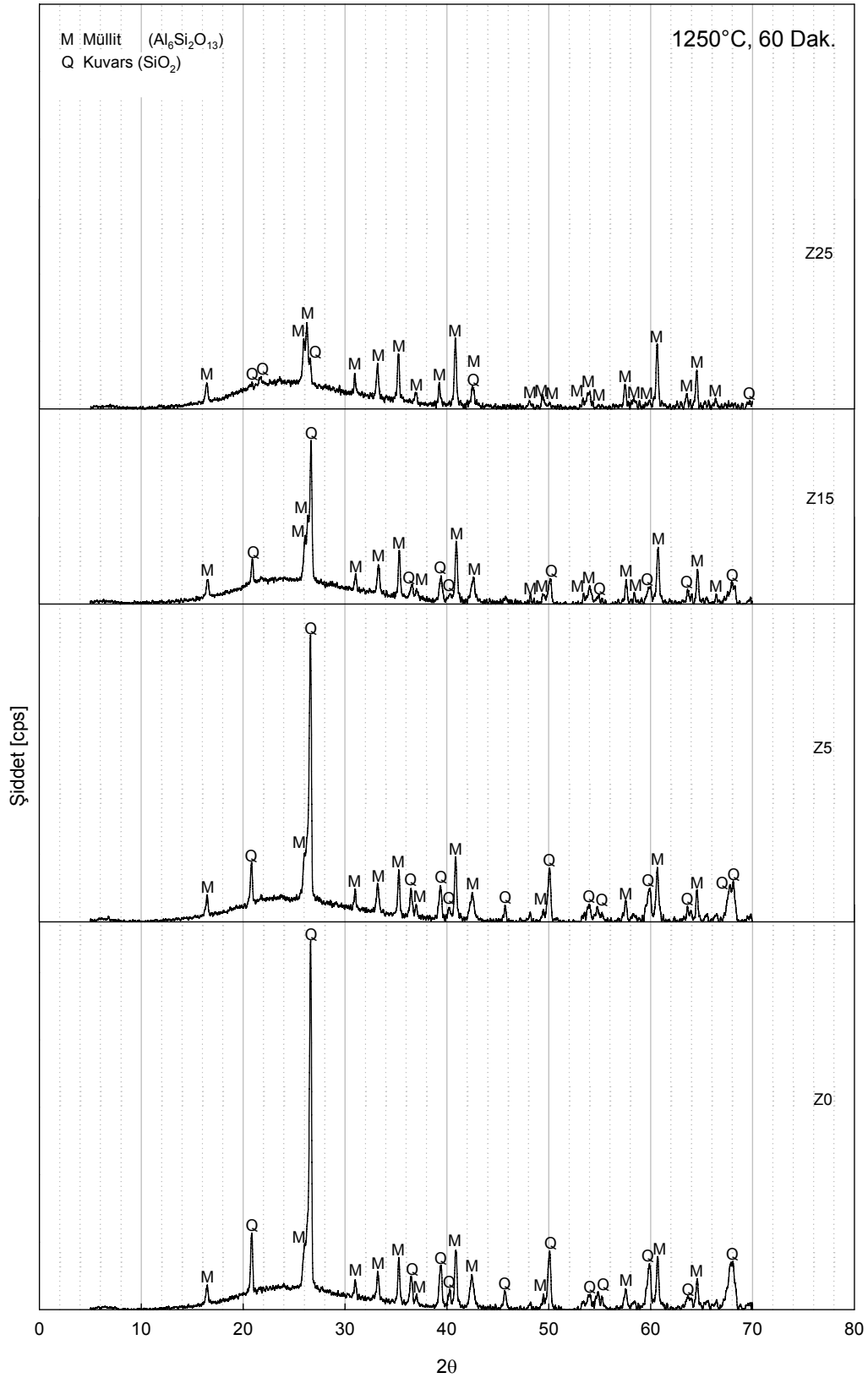
Şekil 6.179. Çeşitli sıcaklıklarda 60 dakika süre ile sinterlenen Z5 bileşiminin x-ışınları difraksiyon paternleri



Şekil 6.180. Çeşitli sıcaklıklarda 60 dakika süre ile sinterlenen Z15 bileşiminin x-ışınları difraksiyon paternleri



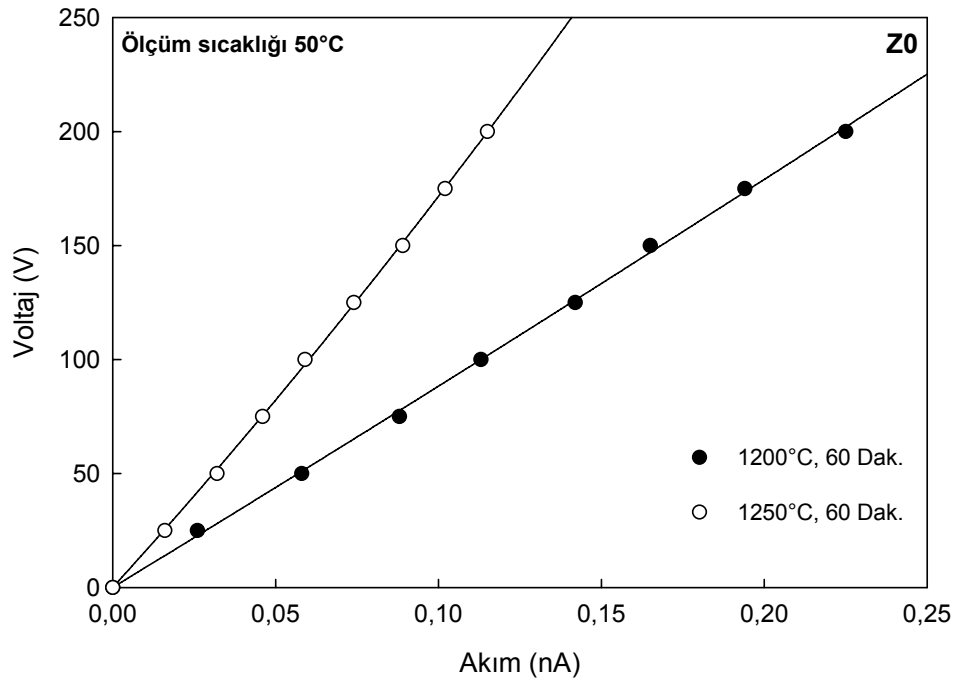
Şekil 6.181. Z25 bileşiminin çeşitli sıcaklık ve sürelerdeki x-ışınları difraksiyon paternleri



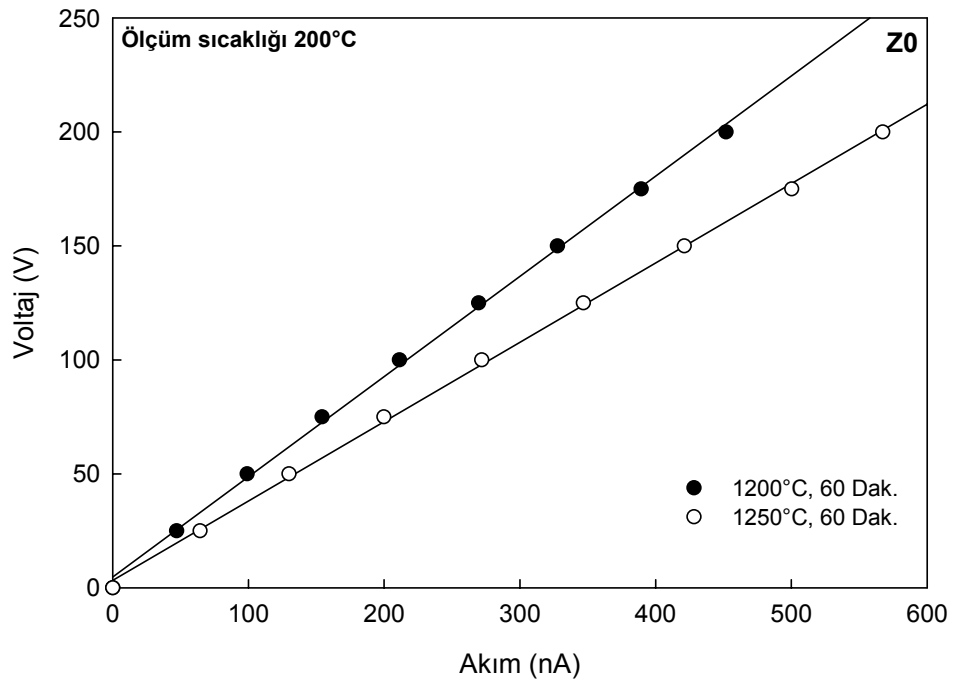
Şekil 6.182. 1250°C'de 60 dakika süre ile sinterlenen Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin x-ışınları difraksiyon paternleri

6.2.14. Elektriksel ölçümler

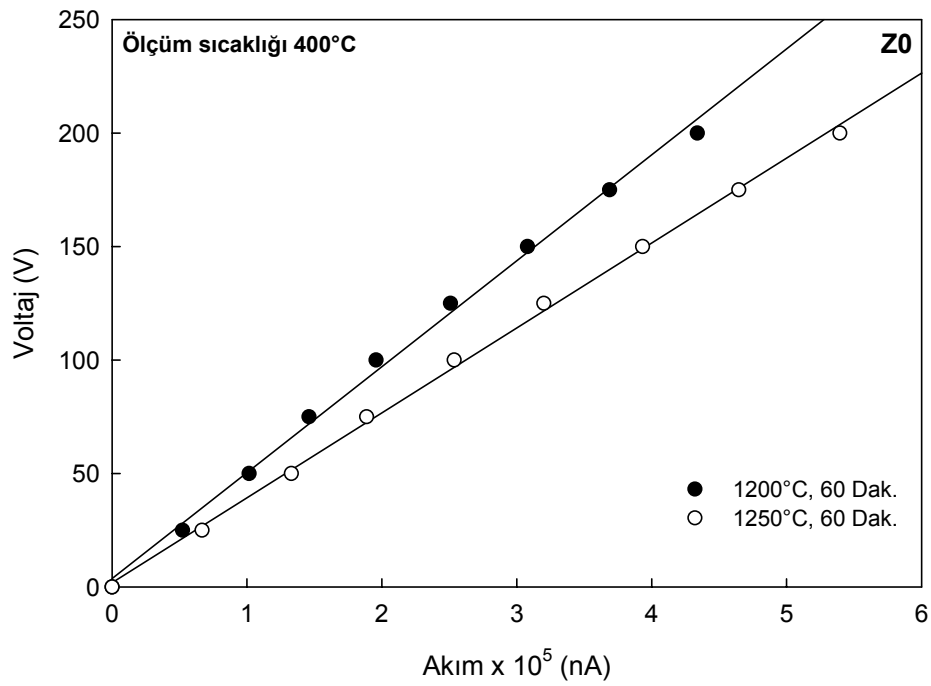
1150 ve 1300°C sinterleme sıcaklığında üretilen numunelerin tüm özelliklerinde olumsuz sonuçlar elde edildiğinden, elektriksel özellikler incelenirken sadece 1200 ve 1250°C'de 60 dakika sinterlenerek üretilmiş numuneler kullanılmıştır. 50, 200, 400 ve 600°C'de numunelere voltaj uygulanmış ve geçen akım miktarları tespit edilerek I-V grafikleri çizilmiştir. I-V grafiklerinin eğimleri elektriksel direnç değerlerini vermektedir. Şekil 6.183-186'da Z0 bileşiminin değişik ölçüm sıcaklıklarındaki I-V grafikleri bulunmaktadır. Tüm grafiklerde uygulanan voltaj değişikliğiyle numuneden geçen akımın lineer bir değişim gösterdiği dikkat çekmektedir. I-V grafiklerindeki eğim çizgilerinde görülen sapmalar hassas olarak yapılamayan ölçümlerin sonuçlarıdır. Düşük sıcaklıklarda yapılan ölçümler çok daha hassas sonuçlar verirken, yüksek sıcaklıklarda hassasiyetin daha azaldığı görülmektedir (Şekil 6.186). Bu da yüksek sıcaklıklarda iletkenliğin artmasından kaynaklanmaktadır. 50°C'de yapılan ölçümlerde, 1250°C'de üretilen numunenin eğiminin daha fazla olması direncinin daha yüksek olduğunu ifade eder. Bu bileşim için diğer ölçüm sıcaklıklarında ise 1200°C'de üretilmiş numunelerin dirençleri daha yüksektir.



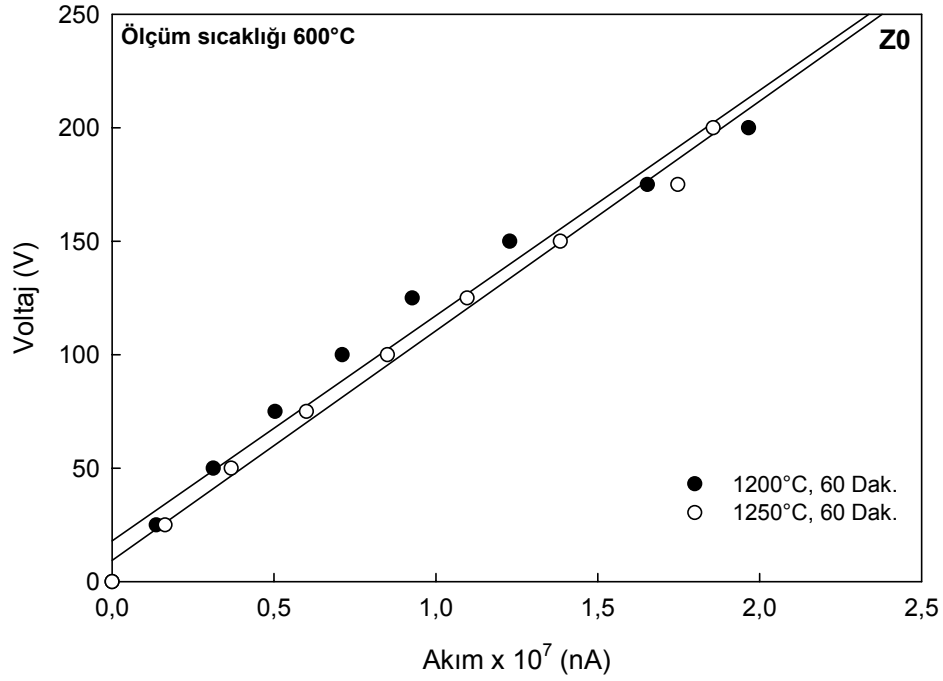
Şekil 6.183. 50°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği



Şekil 6.184. 200°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği

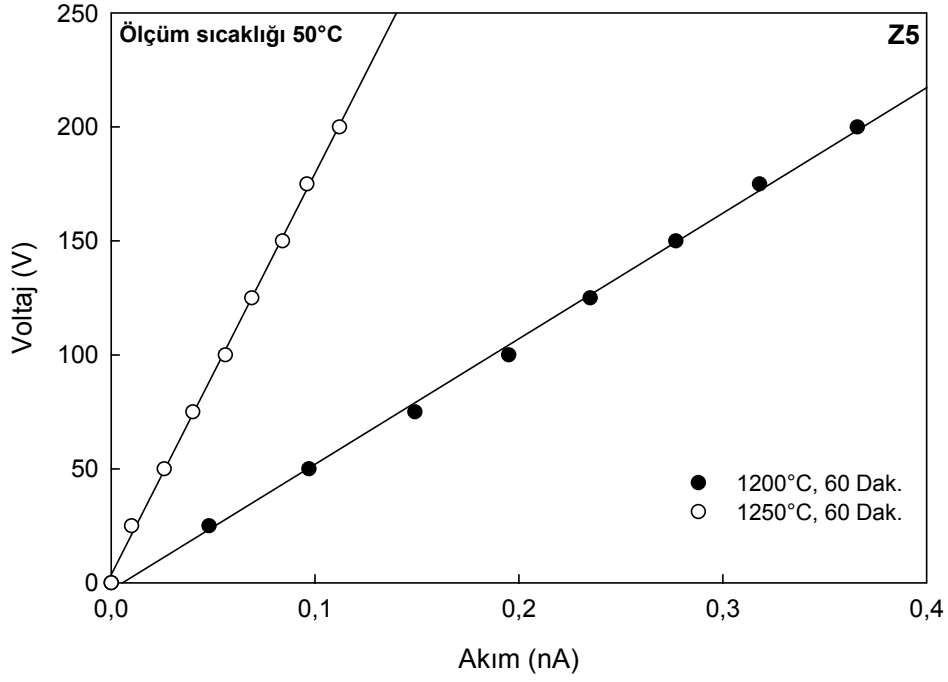


Şekil 6.185. 400°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği

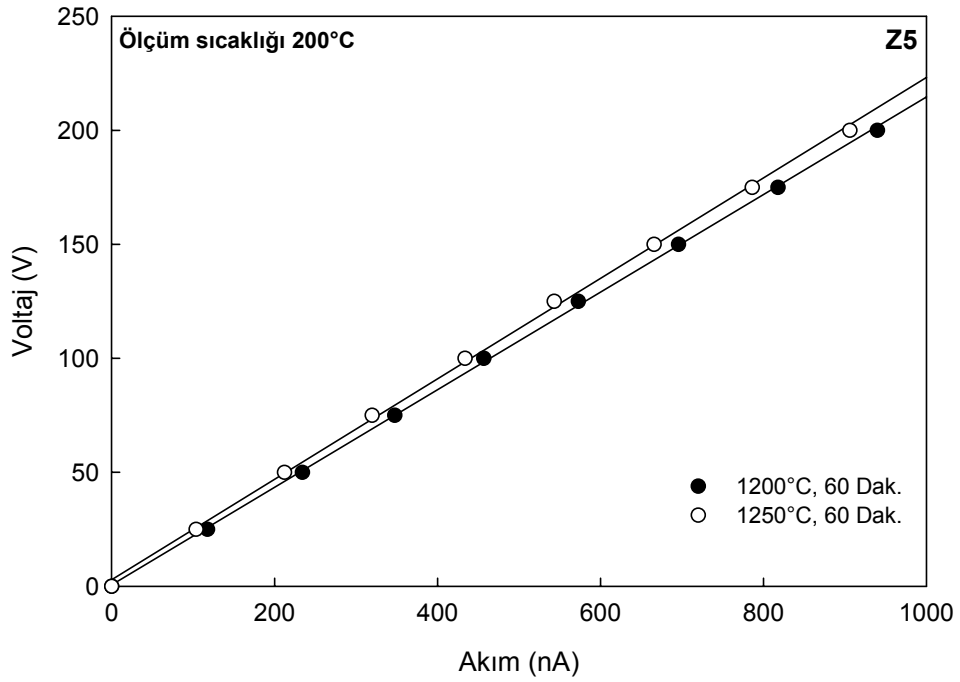


Şekil 6.186. 600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z0 bileşimine ait I-V grafiği

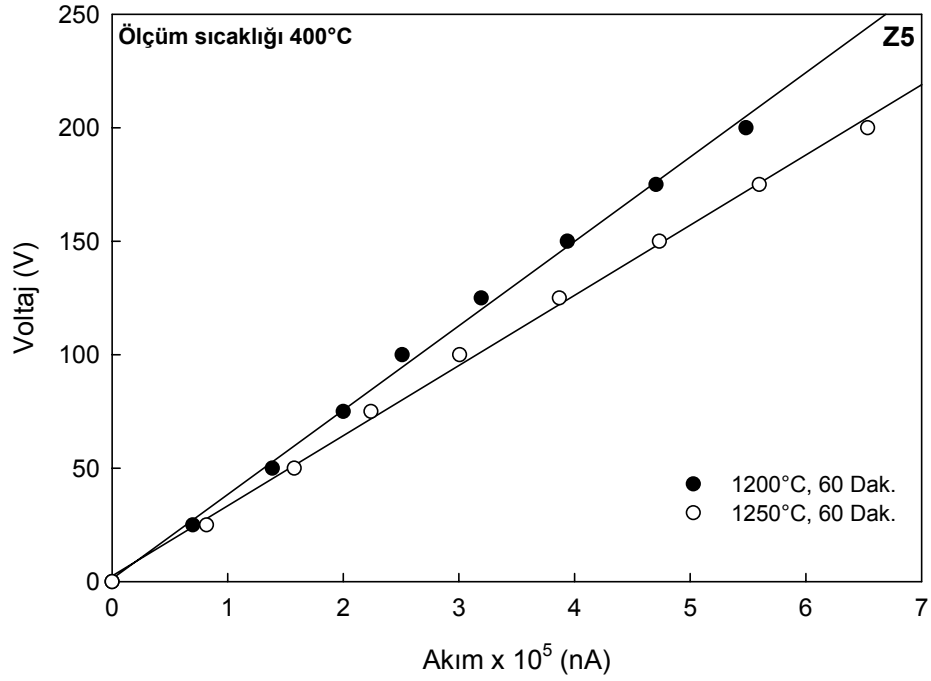
Şekil 6.187-190’da Z5 bileşimine ait değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen I-V grafikleri bulunmaktadır. Bu bileşim için 50 ve 200°C’de yapılan ölçümlerde 1250°C’de üretilmiş numunelerin, diğer sıcaklıklarda ise 1200°C’de üretilmiş numunelerin dirençleri daha yüksektir. Şekil 6.191-194’de ise Z15 bileşimine ait değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen I-V grafikleri yer almaktadır. Bu bileşimde 50,200, 400°C’de yapılan ölçümlerde, 1250°C’de üretilen numunelerin dirençleri daha yüksek iken, 600°C’de yapılan deneylerde 1200 ve 1250°C’de üretilmiş numunelerin dirençlerinin hemen hemen birbirine yakın olduğu görülmektedir. Şekil 6.195-198’de görülen Z25 bileşimine ait I-V grafiklerinden ise tüm sıcaklıklar için 1200°C’de üretilmiş numunelerin dirençlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir.



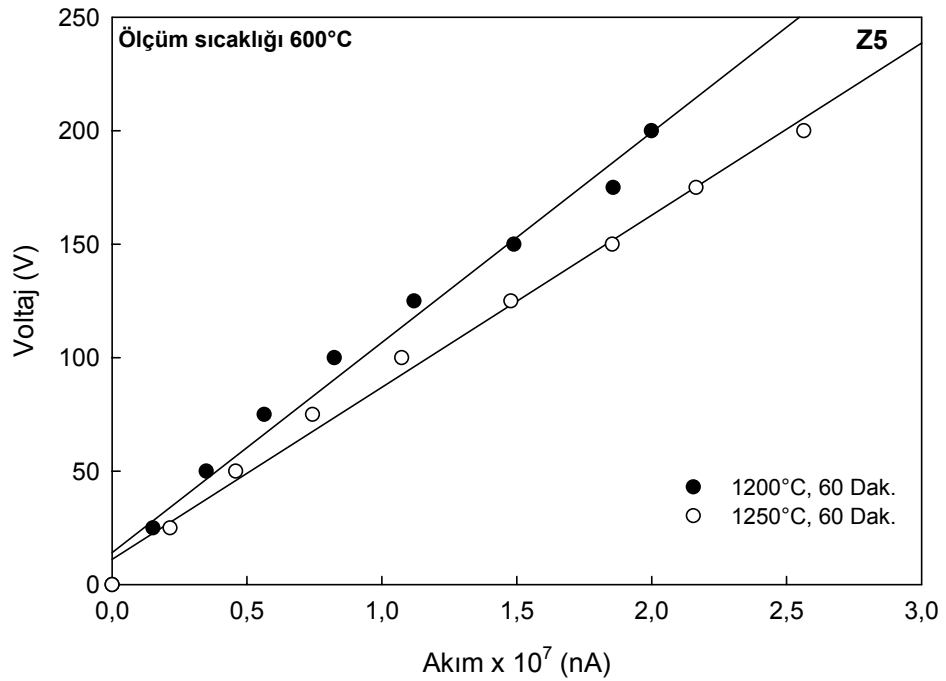
Şekil 6.187. 50°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği



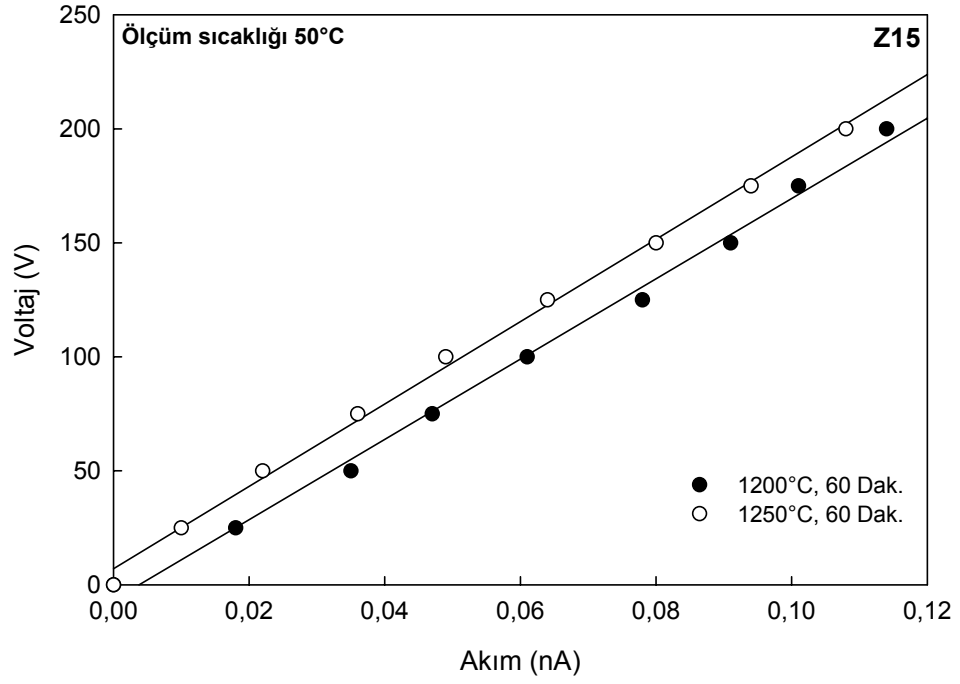
Şekil 6.188. 200°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği



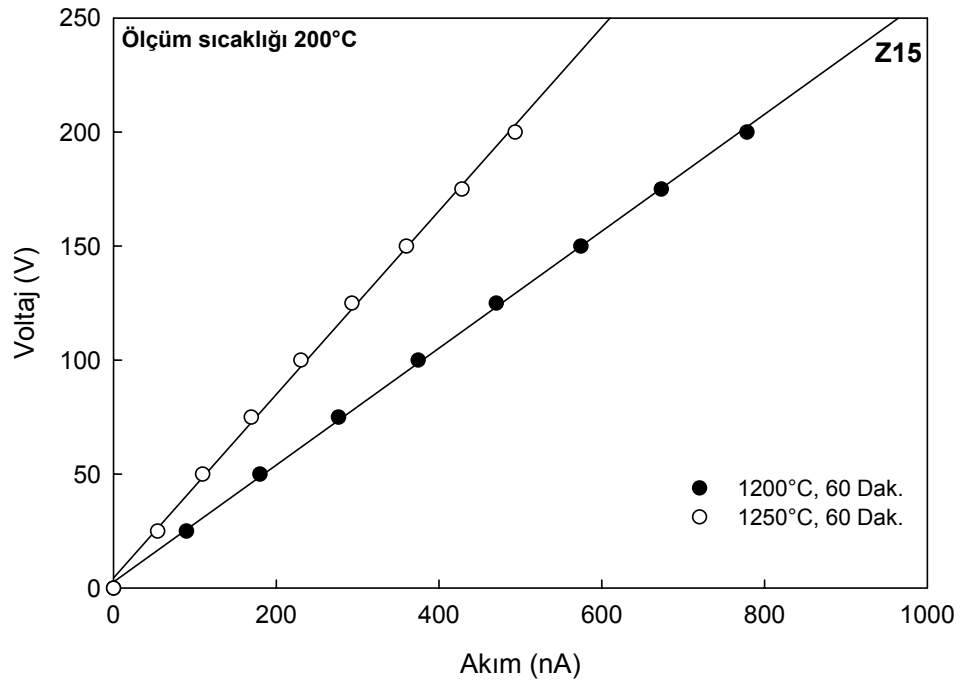
Şekil 6.189. 400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği



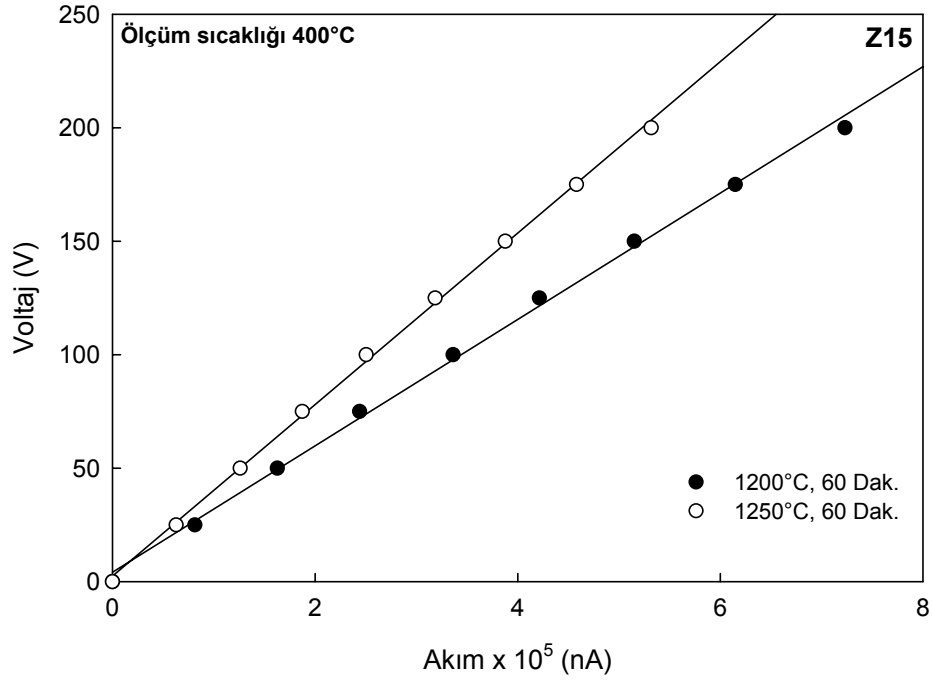
Şekil 6.190. 600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z5 bileşimine ait I-V grafiği



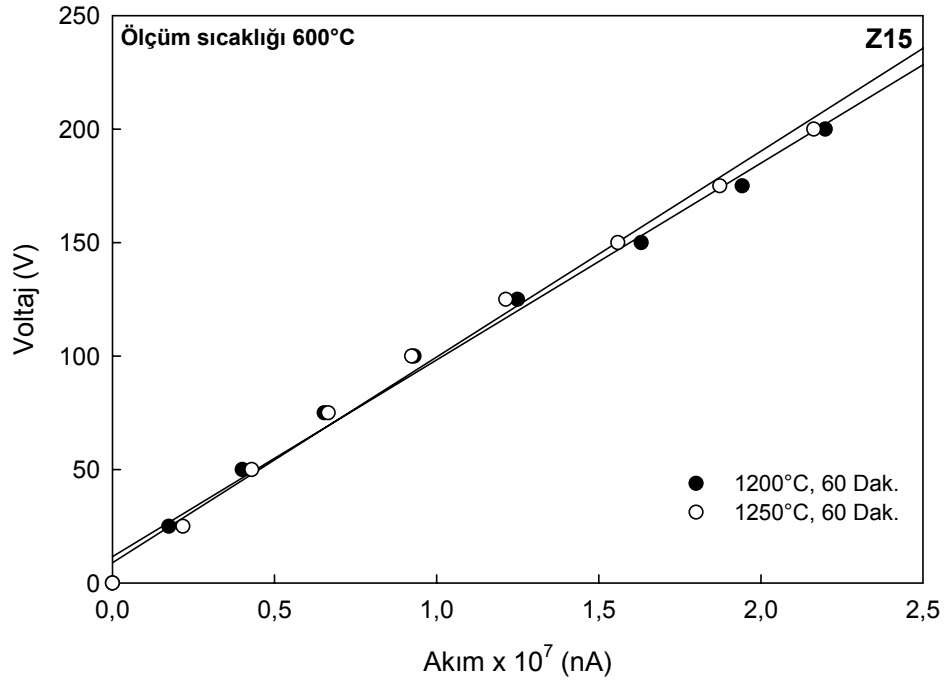
Şekil 6.191. 50°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği



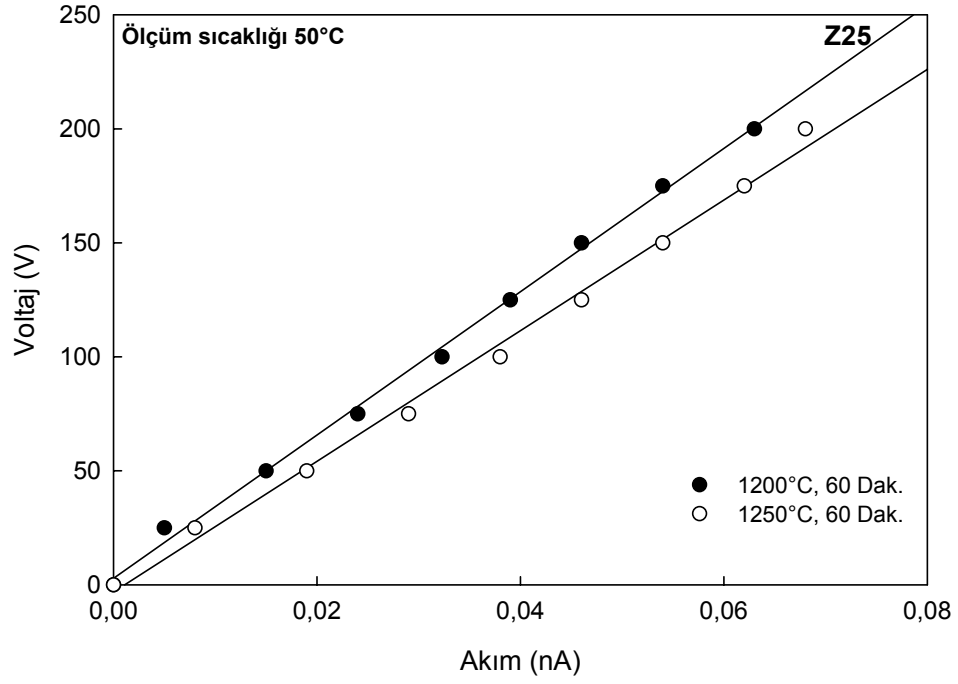
Şekil 6.192. 200°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği



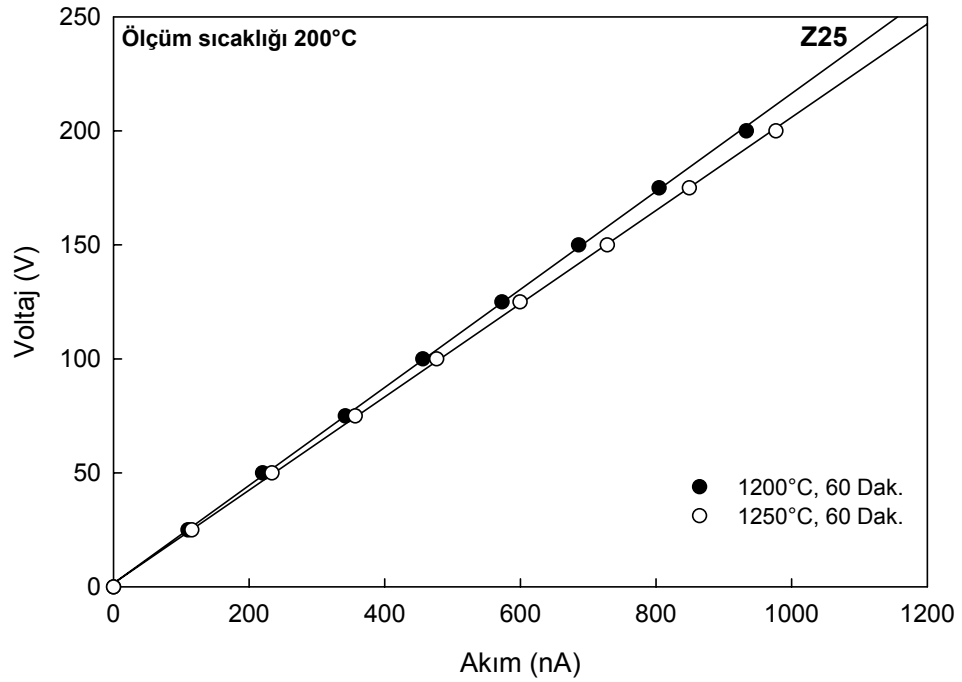
Şekil 6.193. 400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği



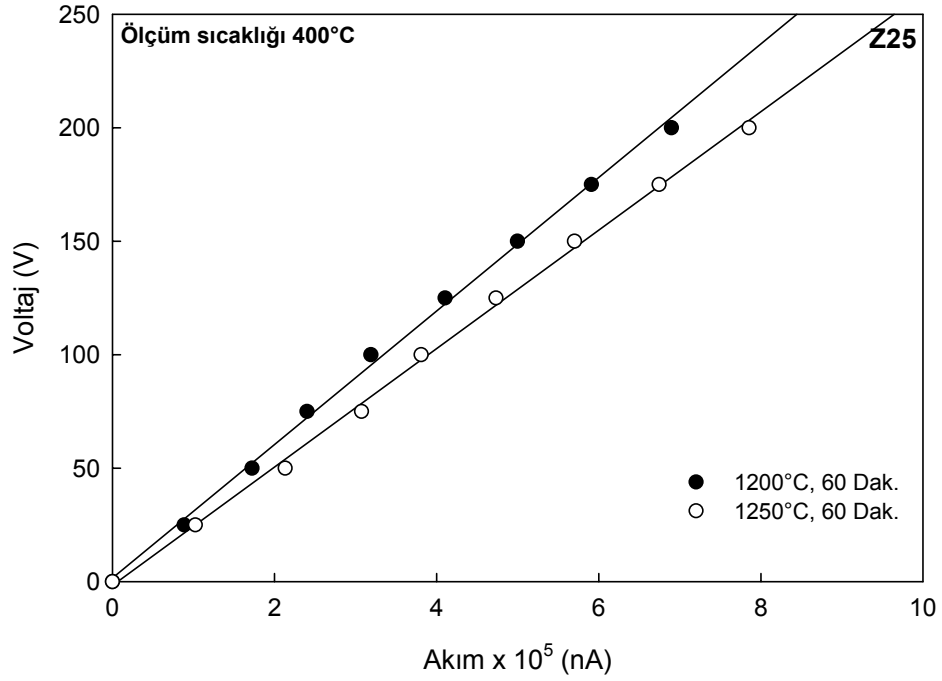
Şekil 6.194. 600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z15 bileşimine ait I-V grafiği



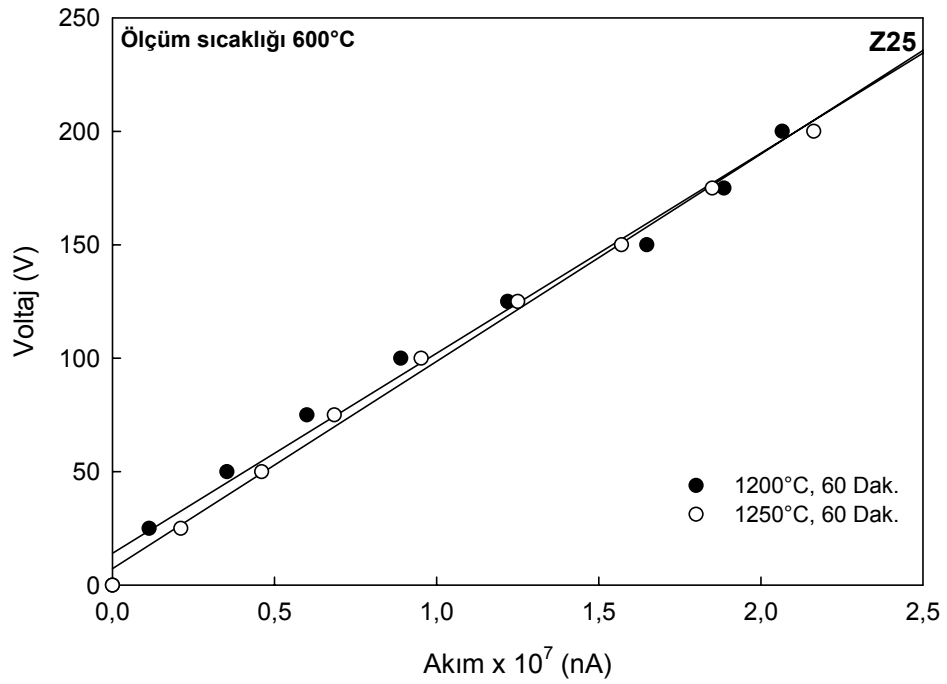
Şekil 6.195. 50°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği



Şekil 6.196. 200°C'de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği



Şekil 6.197. 400°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği

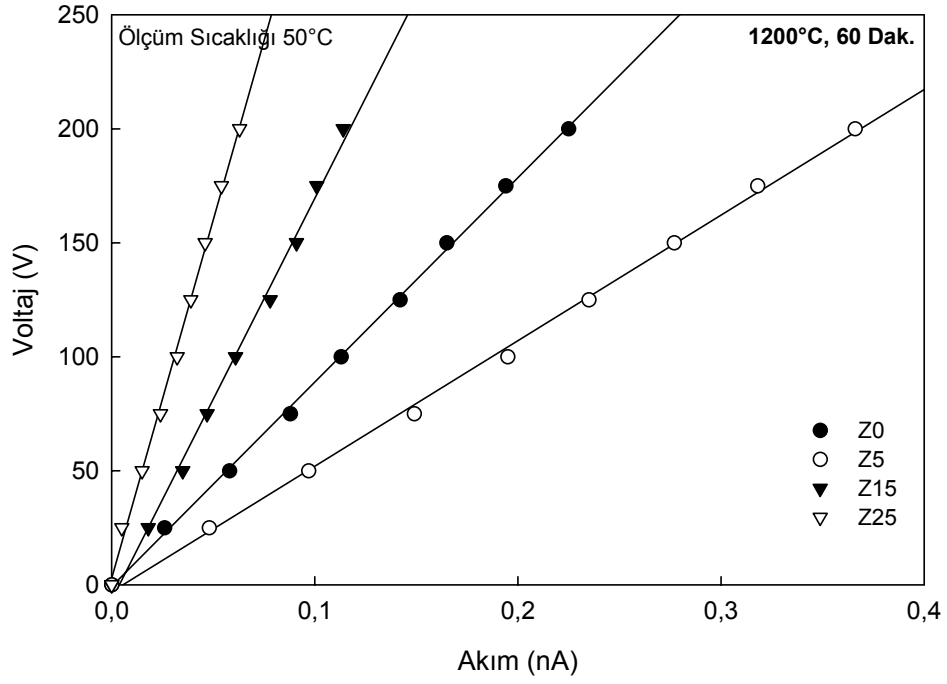


Şekil 6.198. 600°C’de yapılan elektriksel ölçümlerden elde edilen Z25 bileşimine ait I-V grafiği

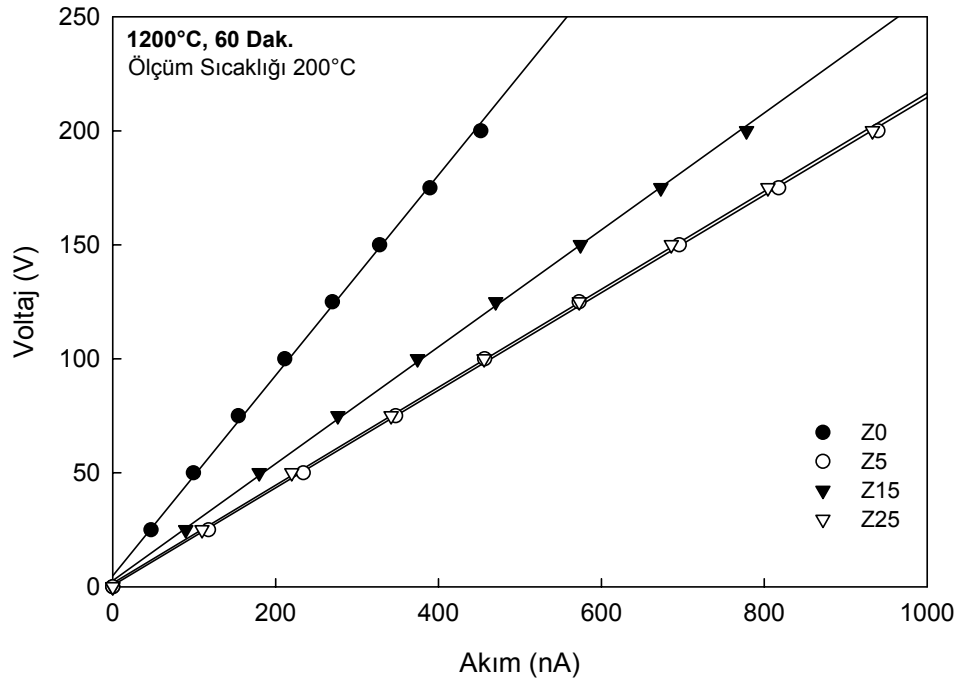
Yukarıdaki grafiklerden elde edilen direnç değerleri ve bu değerler kullanılarak hesaplanan öz direnç değerleri Tablo 6.16'da yer almaktadır. Tablodan görüldüğü gibi, ölçüm sıcaklığı arttıkça direnç ve öz direnç değerleri düşmektedir. Şekil 6.199-202'de 1200°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin sırasıyla 50, 200, 400 ve 600°C'deki ölçüm sonuçlarında karşılaştırmayı kolaylaştırmak için tekrar verilmiştir. Şekil 6. 203-206'da bulunan grafikler de yine aynı amaçla 1250°C'de üretilmiş numuneler için sunulmuştur.

Tablo 6.16. Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimlerinin değişik sıcaklıklardaki direnç ve öz direnç değerleri

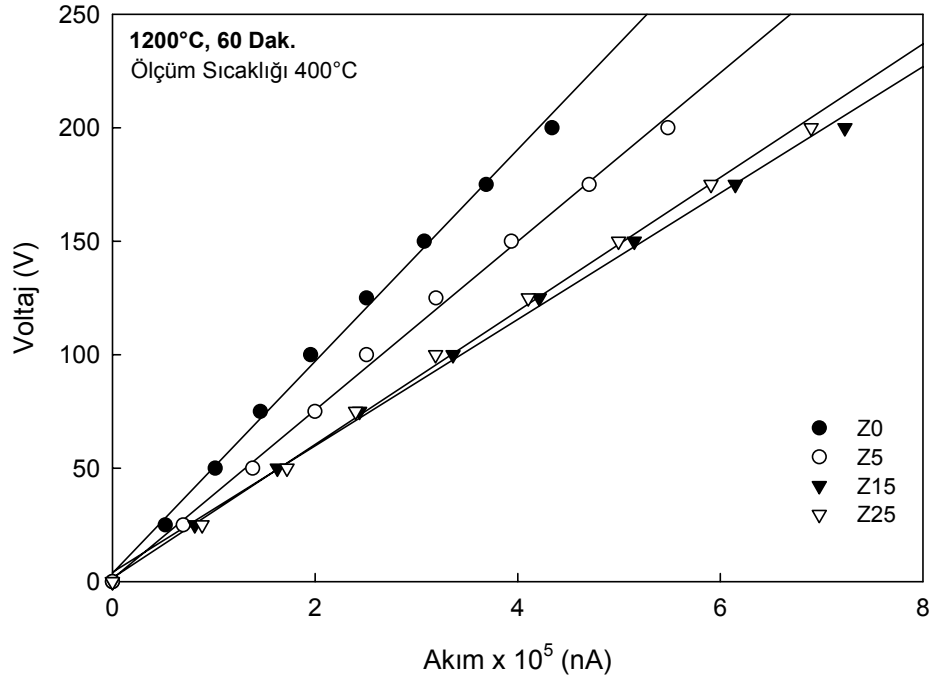
Bileşim	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Ölçüm Sıcaklığı (°C)	Direnç, Ω (ohm)	Öz direnç (ohm.m)
Z0	1200	50	$8,96 \times 10^{11}$	$0,68 \times 10^{11}$
		200	$4,40 \times 10^8$	$3,34 \times 10^7$
		400	$4,67 \times 10^5$	$3,55 \times 10^4$
		600	$9,93 \times 10^3$	$7,54 \times 10^2$
	1250	50	$1,74 \times 10^{12}$	$1,32 \times 10^{11}$
		200	$3,48 \times 10^8$	$2,65 \times 10^7$
		400	$3,74 \times 10^5$	$2,84 \times 10^4$
		600	$10,1 \times 10^3$	$7,69 \times 10^2$
Z5	1200	50	$5,51 \times 10^{11}$	$0,42 \times 10^{11}$
		200	$2,14 \times 10^8$	$1,63 \times 10^7$
		400	$3,72 \times 10^5$	$2,83 \times 10^4$
		600	$9,26 \times 10^3$	$7,04 \times 10^2$
	1250	50	$1,76 \times 10^{12}$	$1,34 \times 10^{11}$
		200	$2,20 \times 10^8$	$1,67 \times 10^7$
		400	$3,09 \times 10^5$	$2,35 \times 10^4$
		600	$7,60 \times 10^3$	$5,76 \times 10^2$
Z15	1200	50	$1,76 \times 10^{12}$	$1,34 \times 10^{11}$
		200	$2,56 \times 10^8$	$1,95 \times 10^7$
		400	$2,79 \times 10^5$	$2,12 \times 10^4$
		600	$8,67 \times 10^3$	$6,59 \times 10^2$
	1250	50	$1,81 \times 10^{12}$	$1,37 \times 10^{11}$
		200	$4,03 \times 10^8$	$3,06 \times 10^7$
		400	$3,78 \times 10^5$	$2,87 \times 10^4$
		600	$9,07 \times 10^3$	$6,89 \times 10^2$
Z25	1200	50	$3,14 \times 10^{12}$	$2,39 \times 10^{11}$
		200	$2,15 \times 10^8$	$1,63 \times 10^7$
		400	$2,94 \times 10^5$	$2,24 \times 10^4$
		600	$8,82 \times 10^3$	$6,70 \times 10^2$
	1250	50	$2,87 \times 10^{12}$	$2,18 \times 10^{11}$
		200	$2,04 \times 10^8$	$1,55 \times 10^7$
		400	$2,61 \times 10^5$	$1,98 \times 10^4$
		600	$9,13 \times 10^3$	$6,94 \times 10^2$



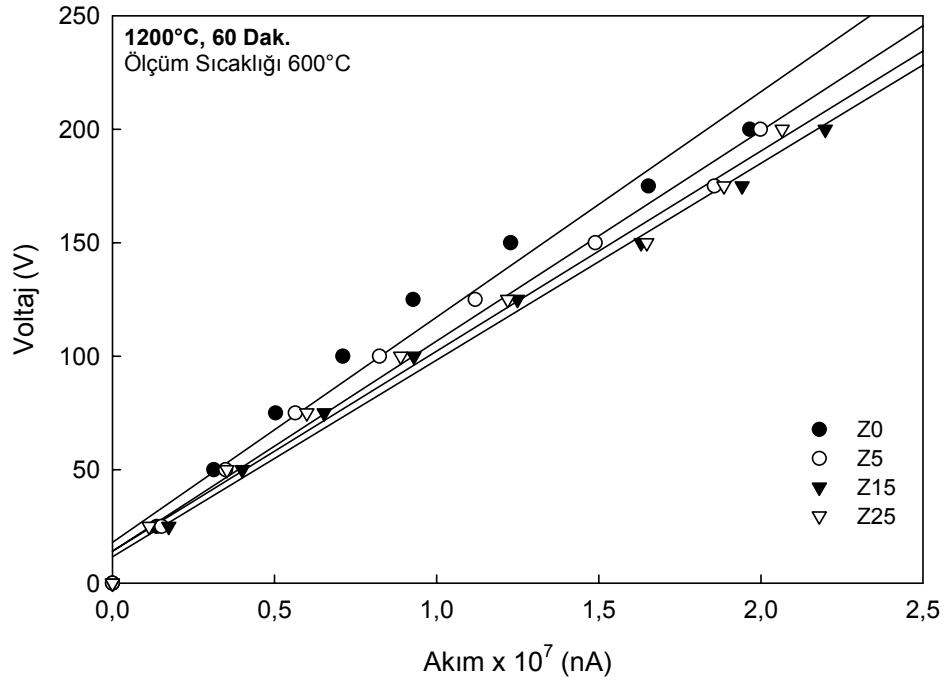
Şekil 6.199. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 50°C’deki I-V grafikleri



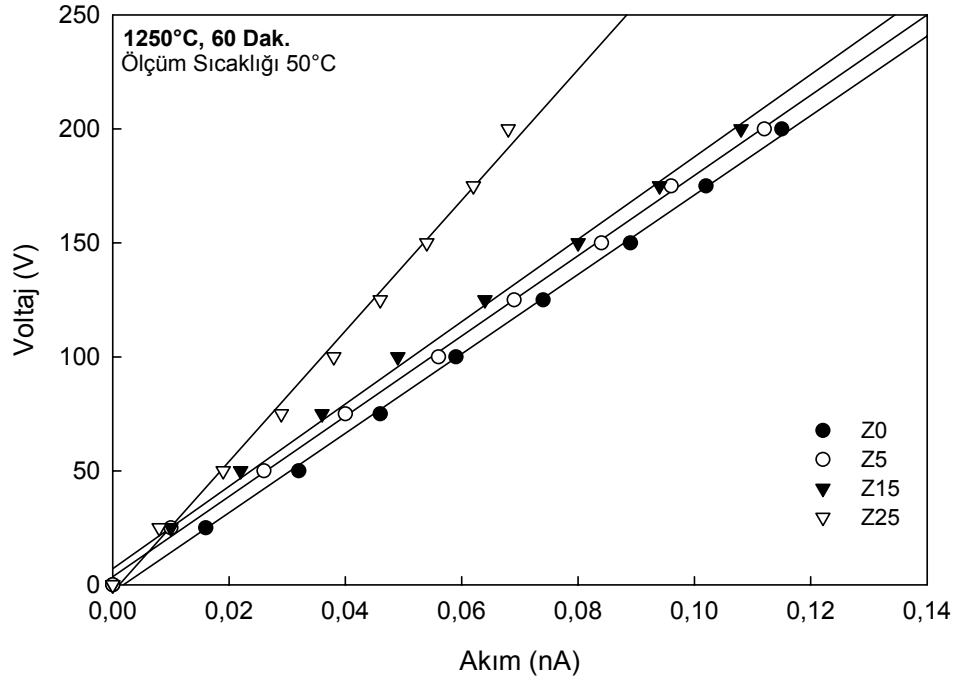
Şekil 6.200. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 200°C’deki I-V grafikleri



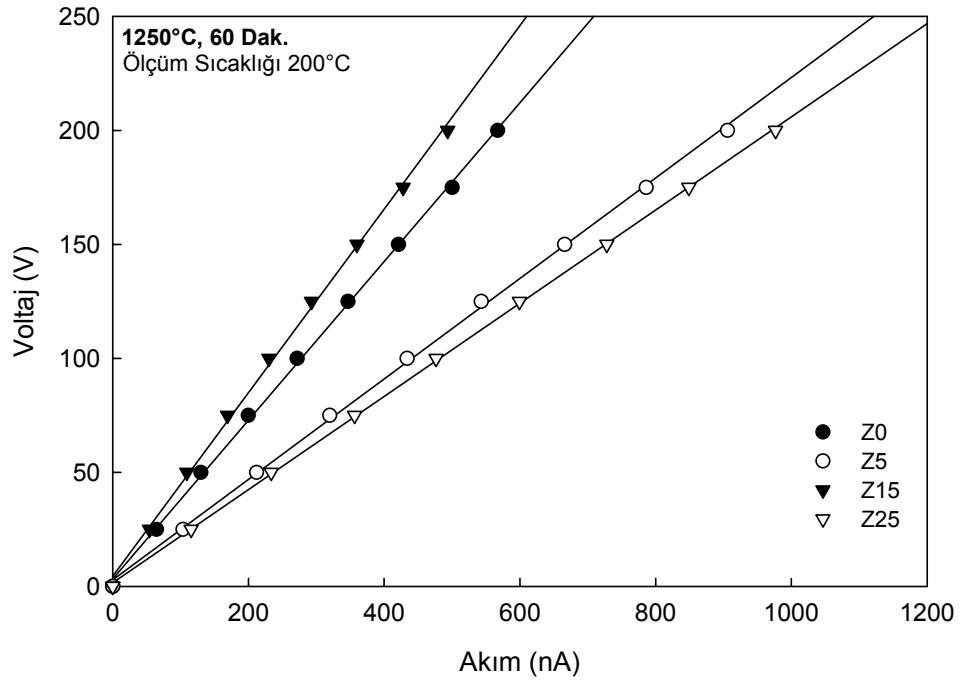
Şekil 6.201. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 400°C’deki I-V grafikleri



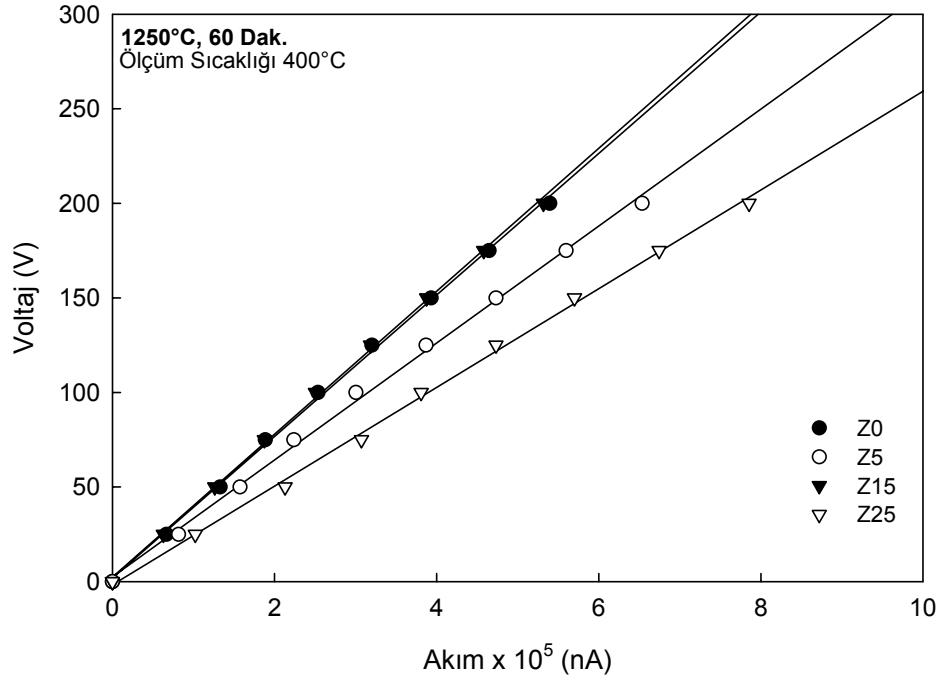
Şekil 6.202. 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 600°C’deki I-V grafikleri



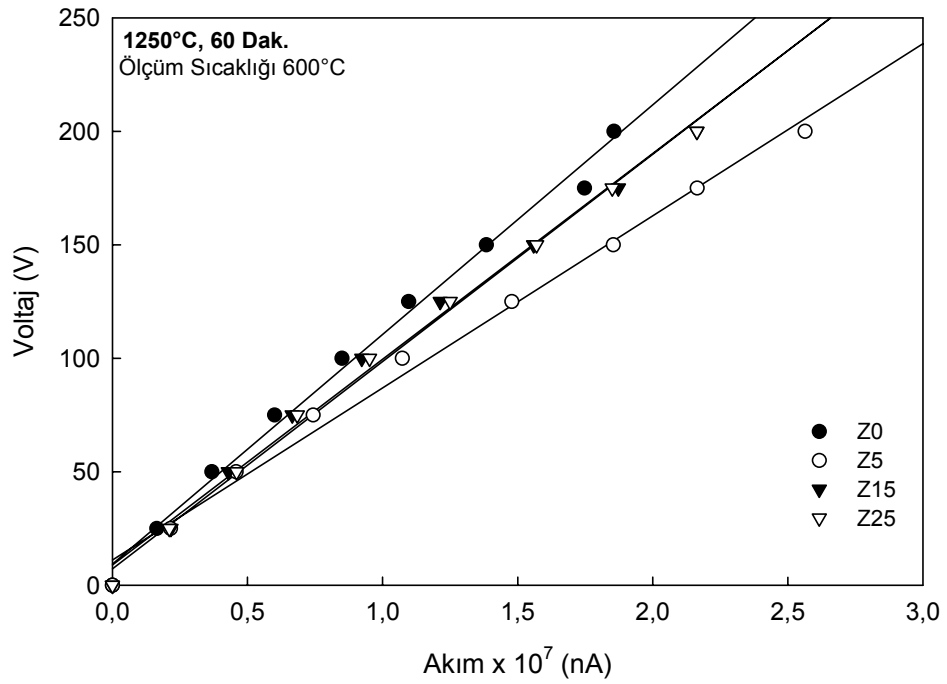
Şekil 6.203. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 50°C'deki I-V grafikleri



Şekil 6.204. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 200°C'deki I-V grafikleri

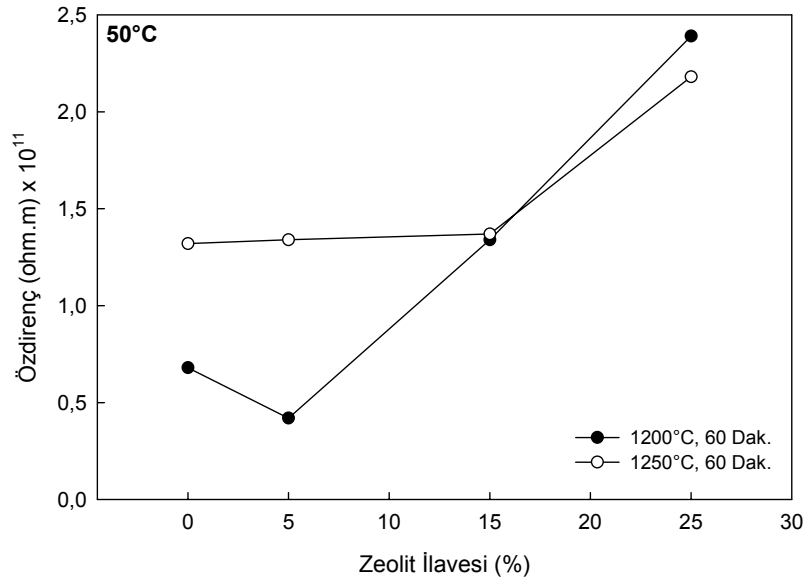


Şekil 6.205. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 400°C'deki I-V grafikleri

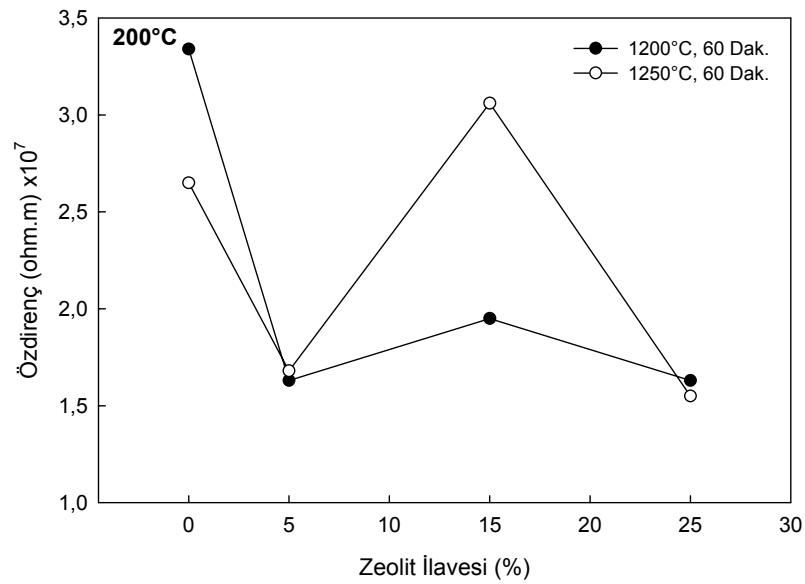


Şekil 6.206. 1250°C'de 60 dakika süreyle sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin 600°C'deki I-V grafikleri

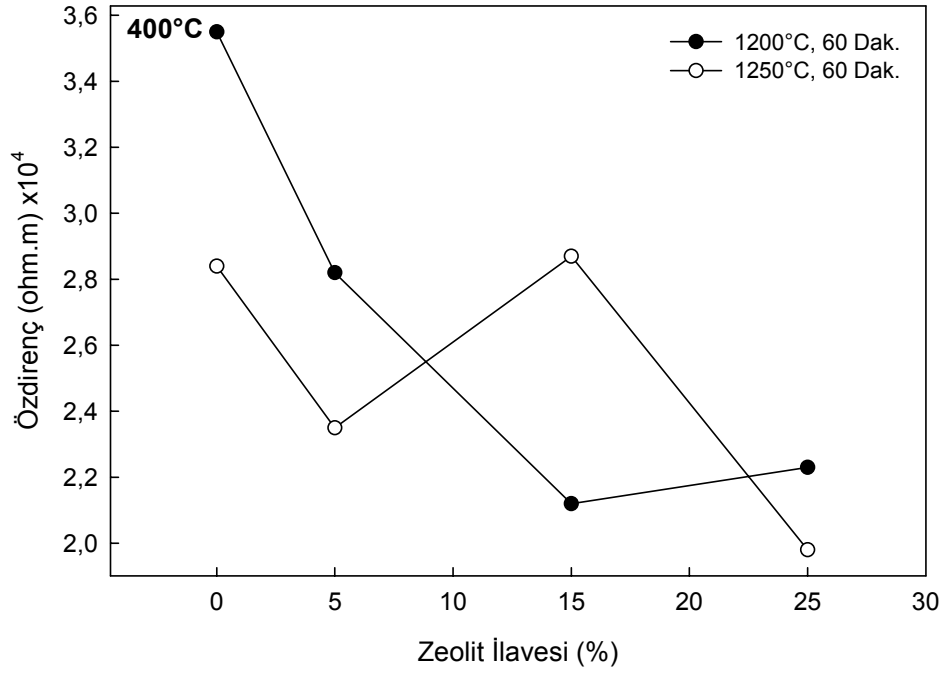
Şekil 6.207-210'da sırasıyla 50, 200, 400 ve 600°C'de zeolit ilavesine bağlı olarak öz direnç değerlerinde meydana gelen değişimi gösterir grafikler bulunmaktadır. Bu grafiklerden genel olarak 50°C'de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesiyle birlikte numunelerin öz direncinin arttığı, daha yüksek ölçüm sıcaklıklarında ise artan zeolit ilavesiyle düştüğü söylenebilir. Ayrıca 400 ve 600°C gibi daha yüksek ölçüm sıcaklıklarında, 1250°C'de sinterlenmiş numunelerin öz direncinin düşük olması dikkat çekmektedir.



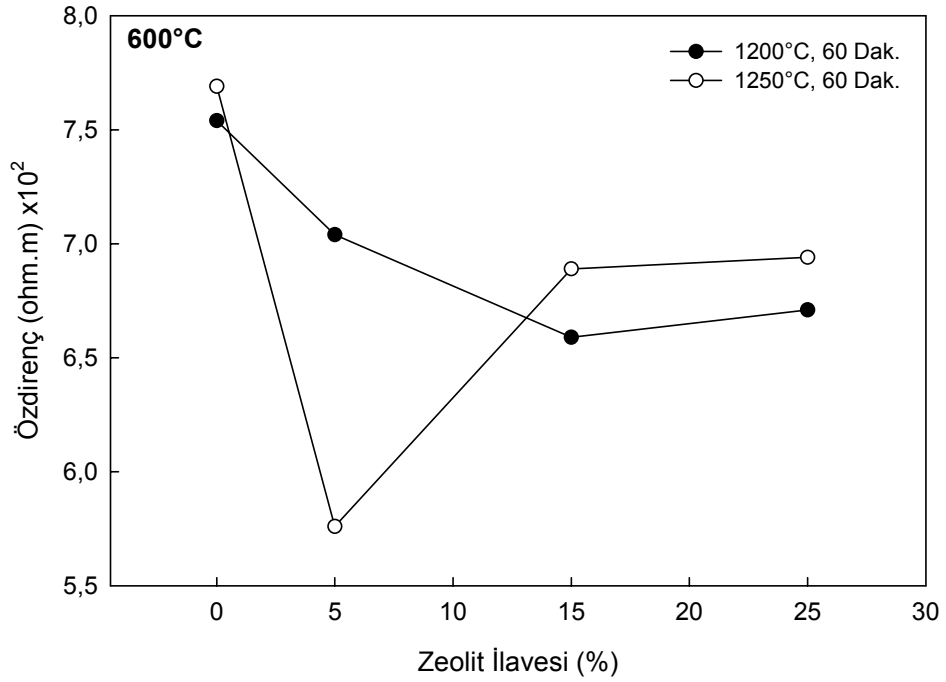
Şekil 6.207. 50°C'de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak öz direnç değişimi



Şekil 6.208. 200°C'de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak öz direnç değişimi



Şekil 6.209. 400°C’de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak özdirenç değişimi



Şekil 6.210. 600°C’de yapılan ölçümlerde zeolit ilavesine bağlı olarak özdirenç değişimi

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

7.1. Tartışmalar

Bu çalışmada, porselenlerin üretiminde kullanılan kaolen, feldspat ve kuvarstan oluşan reçetede, kuvarsın yerine kısmen veya tamamen zeolit kullanımı denenmiş ve bunun malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan zeolitin yoğunluğunun $2,3 \text{ gr/cm}^3$ ve türünün de Şekil 6.4 ve Tablo 6.2'den de görüldüğü gibi, potasyum tipi klinoptilolit olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.5' de yer alan deneysel çalışmalarda kullanılan zeolite ait DTA-TG eğrisi incelendiğinde 85 ve 185°C 'de iki tane zayıf endotermik pik, 1060°C 'ye kadar uzanan oldukça geniş bir endotermik pik görülmektedir. Yaklaşık 85°C 'de bulunan birinci endotermik pik nemin, 185°C 'de bulunan ikinci endotermik pik yüzeye tutunan suyun uzaklaşmasının ve 1060°C 'ye kadar uzanan oldukça geniş endotermik pik ise bünyedeki zeolitik suyun uzaklaşmasının ve yapıdaki karbonatların parçalanmasının bir ifadesidir [96,97].

Seramik bünyelerin şekillendirilmesi sırasında kullanılan %7'lik su ilavesi yanı sıra gerek kaolen gerekse zeolit iskelet yapısı içerisinde bulunan su ve organik bileşikler porselenin pişirimi esnasında ağırlık kaybına yol açarlar. Tablo 6.2'de bulunan XRF analiz sonuçları incelenecek olursa uçabilecek herhangi bir organik bileşik bulunmadığı görülür. Çünkü ilgili tabloda bulunan değerler, kızdırma kaybı dikkate alınarak hesaplanmış değerlerdir.

Tablo 6.4'de görüldüğü gibi, referans olarak kullanılan Z0 bileşiminin toplu ağırlık kaybı %5,52-5,69 arasında değişmektedir. %5 zeolit içeren Z5 bileşiminin toplu ağırlık kaybı %5,87-6,02, %15 zeolit içeren Z15 bileşiminin toplu ağırlık kaybı %6,54-6,75, %25 zeolit içeren Z25 bileşiminin toplu ağırlık kaybı ise %7,38-7,89

arasında değişmektedir. Görüldüğü gibi, zeolit ilavesiyle toplu ağırlık kaybı artmaktadır. Referans olarak kullanılan Z0 bileşimine göre, Z25 bileşiminin toplu ağırlık kaybının %1,86-2,2 kadar daha fazla olduğu görülmektedir. Referans olarak kullanılan Z0 bileşiminde sadece kaolenin iskelet yapısında kristal bağlı su bulunurken, Z25 bileşiminde kaolenin yanı sıra zeolitin de iskelet yapısında kristal bağlı su bulunmaktadır. Ayrıca zeolit oldukça absorban ve adsorban bir mineral olduğundan bu sonuç gayet doğaldır. BRAGANÇA ve BERGMANN %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldspat kullanarak ürettikleri numunelerde meydana gelen ağırlık kaybı değişiminin %7,3-7,6 arasında değiştiğini belirtmişlerdir [98]. Çalışmalarımızdan elde ettiğimiz değerler, bu değerler ile benzerlik göstermektedir.

Üç bileşenli porselen seramik bünyelerde 980°C'den itibaren büzülmeler başlar ve ilerleyen sürede artan sıcaklıkla büzülmeler yani toplu boyutsal küçülmeler devam eder [62]. Tablo 6.5'de görüldüğü gibi, Z0 bileşiminde 1150°C'de 30 dakika sinterleme süresinde toplu boyutsal küçülme %1,16 iken, 90 dakika sinterleme süresinde %6,66'ya yükselmiştir. Bu bileşimde maksimum boyutsal küçülme (%13,12) 1250°C'de 60 dakika sinterleme süresinde meydana gelmiştir. Z25 bileşiminin 1150°C'de 30 dakika sinterlenmesiyle oluşan toplu boyutsal küçülme %9,77 iken, aynı sıcaklıkta 90 dakika sinterleme süresinde elde edilen toplu boyutsal küçülme miktarı %15,48'e çıkmıştır. Bu bileşimde maksimum boyutsal küçülme (%17,34) 1200°C'de 60 dakika sinterleme süresinde elde edilmiştir. Tablo 6.5 incelendiğinde zeolit ilavesiyle toplu boyutsal küçülmenin arttığı görülecektir. BRAGANÇA ve BERGMANN yaptıkları çalışmada lineer büzülmenin %7,25-12,2 arasında değiştiğini ifade etmişlerdir [98]. Z0 bileşimi için bu değerler benzerlik gösterirken, Z25 bileşimi oldukça fazla büzülme sergilemektedir. Referans Z0 bileşiminde maksimum boyutsal küçülme %13,12 iken, Z25 bileşiminde %17,34'tür. Yani toplu boyutsal değişim Z25 bileşiminde %4,22 daha fazladır. Bu da zeolit ilavesiyle sinterlemenin daha çabuk gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Tablo 6.3 incelenecek olursa, Na₂O ve K₂O oranının diğer bileşimlere göre Z25 bileşiminde daha fazla olduğu görülecektir. Na₂O ve K₂O ergime sıcaklığını düşürerek sıvılaşmayı kolaylaştıran bileşikler olduğundan, zeolit ilaveli bileşiğin sıvılaşabilirliğini arttırmakta ve böylece daha çabuk sinterleşmesini sağlamaktadırlar. AY ve EŞMELİLER uçucu küllerle ilgili yaptıkları çalışmada benzer bir sonuç elde

ederek cam yapıcı oksitlerin varlığı nedeniyle daha fazla cam oluşmasından dolayı pişme küçülmesinde artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir [99]. XRD sonuçları incelenecek olursa, (Şekil 6.177-182) zeolit ilavesiyle camsı fazın arttığı görülecektir.

Kaolen, feldspat ve kuvars hammaddeleri kullanılarak üretilen porselen malzemelerde SiO_2 , CaO , Na_2O ve K_2O gibi cam yapıcı oksitlerin varlığı nedeniyle 985°C 'de ilk sıvı faz oluşmaya başlar [100]. 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. Zamanla kristalin fazların etrafını saran bu sıvı faz soğuma sonrasında katılarak camsı fazı oluşturur [101].

Zeolit içeren malzemelerin daha fazla boyutsal, hacimsel değişim ve ağırlık kaybı göstermesi ARAS ve arkadaşları tarafından zeolitik suyun varlığıyla açıklanmıştır [43]. GENNARO ve arkadaşları ise daha fazla kızdırma kaybından dolayı porozite miktarının artması ve viskoz akış sinterlemesi boyunca oluşan sıvı faz miktarının poroziteler sayesinde daha rahat ilerleyebilmesiyle açıklanmıştır [102]. Ancak boyutsal değişimlerdeki bu fark porselen üretiminde zeolit kullanımını sınırlayabilir.

Toplu boyutsal küçülme aynı zamanda sinterlemenin gerçekleşmesinin bir göstergesidir. Bu boyutsal değişimler Şekil 6.31'de görülen sinterlenmiş numunelerin makro fotoğraflarıyla da desteklenmektedir.

Tablo 6.6'da görüldüğü gibi, Z0 bileşiminde 1150°C 'de 30 dakika sinterlemeyle %7,73 oranında toplam hacimsel değişim gerçekleşirken, aynı sıcaklıkta 90 dakika süre ile sinterleme sonrası %12,42 oranında toplam hacimsel değişim meydana gelmektedir. Z25 bileşiminde aynı şartlarda %26,82 ve %36,42 oranında toplu hacimsel küçülme görülmüştür. Z0 bileşiminde maksimum toplu hacimsel küçülme 1250°C 'de 60 dakikada %32,38 oranında görülürken, Z25 bileşiminde 1200°C 'de 60 dakika sinterlemeyle %39,46 oranında meydana gelmektedir. Porselen bünyede

zeolit miktarı arttıkça toplu hacimsel küçülme artmaktadır. Z0 bileşiminde meydana gelen maksimum toplu hacimsel küçülmeye karşı Z25 bileşiminde oluşan maksimum toplu hacimsel küçülme değeri %7,08 daha fazladır.

Porselen bünyelerde meydana gelen hacimsel değişikliklerin pek çok sebebi vardır. Örneğin, porselen bünyede bulunan silikanın polimorfizm özelliğinden dolayı, 573°C'de α kuvarsın daha yüksek sıcaklık modifikasyonu olan β kuvarsa dönüşümü veya soğuma sırasında yaklaşık 225-250°C'de β kuvarsın α kuvarsa dönüşümü hacimsel değişime sebep olacaktır [62]. Ayrıca ağırlık kaybı, boyutsal küçülme, yoğunluk, mikroçatlaklar ve porozite de 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 [103].

Toplu ağırlık kaybı, toplu boyutsal küçülme ve toplu hacimsel küçülme ifadeleri birbiriyle ilişkili kavramlardır. Şekil 6.44-47'den de görüldüğü gibi, her üç kavram da zeolit ilavesiyle birlikte artan sıcaklıkla artmaktadır.

Seramik tozları şekillendirme esnasında sıkıştırılarak porozite miktarı biraz azaltılır. Kurutma ile tozlar tamamen birbiriyle temas haline gelir. Ancak tozlar arasında hala boşluklar vardır. Pişme esnasında difüzyon hızlandığından birbiri ile temas halindeki tozlar arasında özellikle yüzeyde yer alan karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar kendi aralarında boyun vererek birbirine kenetlenir ve bağ oluştururlar. Böylece porozite miktarı azalır ve yoğunlaşma sağlanır.

Seramik bünyelerde sinterleme sıcaklığı ve süresindeki artışla bulk yoğunluk artar [101]. Porselenlerin bulk yoğunlukları 2,3-2,5 gr/cm³ arasında değişmektedir [68]. Bu çalışmada, tüm bileşimlere ait elde edilen bulk yoğunluk değerleri bu sınırlar içerisinde yer almaktadır.

Tablo 6.7'de görüldüğü gibi, referans olarak kullanılan Z0 bileşiminde ulaşılan maksimum yoğunluk 2,44 gr/cm³ olup, 1250°C'de 90 dakika sinterlemeyle elde edilmiştir. Z25 bileşiminde ise elde edilen maksimum bulk yoğunluk 2,43 gr/cm³

olup, 1200°C’de 60 dakika süreyle sinterleme sonrası elde edilmiştir. Zeolit ilaveli bileşimlerde referans Z0 bileşimine göre daha düşük sıcaklıkta ve daha düşük sürede elde edilen maksimum bulk yoğunluk değerleri zeolitin içerdiği alkaliler gibi bileşenlerin sıvı faz oluşumunu ve dolayısıyla sinterleşmeyi kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Bulk yoğunluğun zeolit ilavesiyle biraz daha düşük olmasının sebebi, zeolitin yoğunluğunun daha düşük olması olabileceği gibi AY ve TAŞPINAR’ın yaptığı bir çalışmada belirttiği gibi, kütle azalması veya porozite artışı da olabilir [104]. Nitekim yapılan deneysel çalışmalar sonucunda zeolitin toz yoğunluğu 2,30 gr/cm³ olarak bulunmuştur. Tüm yapısal ve mekaniksel özellikler bir arada düşünüldüğünde, en ideal sinterleme şartının 1250°C’de 60 dakikalık sinterleme süresi olduğu dikkat çekmektedir. Bu şartlarda Z0 bileşiminin bulk yoğunluğu 2,43 gr/cm³, Z25 bileşimininki ise 2,34 gr/cm³ olarak belirlenmiştir.

Tablo 6.7 incelenecek olursa, bulk yoğunluğun sıcaklık artışıyla arttığı, maksimum bir değere ulaştığı ve daha sonra düştüğü görülecektir. Bulk yoğunluktaki bu düşüş gerek CHEN ve arkadaşları, gerekse BRAGANÇA tarafından oksijenin serbest kalmasına izin veren oksitlerin ayrışması ve porlarda gaz genişmesi sonucu kapalı porozite boyutunun büyümesiyle açıklanmaktadır [98, 101]. Aynı zamanda yüksek oranda camsı faz miktarı da yoğunluğu düşüren sebepler arasındadır [103].

Sinterlenmiş ürünlerin kalitesini etkileyen diğer bir faktör de porozitedir. En iyi optik görüntü ve mukavemet elde edebilmek için porozite miktarını minimuma indirmek gerekir. Porozite ışığı saçar, yarı saydamlığı ve mukavemeti düşürür, yüksek gerilim konsantrasyonu sayesinde çatlak başlangıcına sebep olur [105]. Porozite miktarının düşürülmesinde sinterleme prosesi çok önemli bir rol oynar. Örneğin, sıvı faz sinterlemesi, katı hal sinterlemesine göre daha düşük sıcaklıklarda yoğunlaşma sağlar ve porozite miktarı daha düşüktür [106]. Porozite hacminin azalması sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, fırın atmosferi ve eriyiklerin viskozitesine bağlıdır. Sinterleme sıcaklığı ve süresinin artmasıyla porozite miktarı azalmakla beraber belirli bir sıcaklık ve süre artışıyla tekrar artmaya başlar. Aslında porozite sayısının arttığına dair bir kanıt yoktur. Sadece kapalı porların toplam hacmi artar [105]. Porozite miktarının düşmesinin en büyük göstergesi bulk yoğunluktur [98].

Porozitelerin oluşumunda zeolitik suyun yanı sıra karbonatların ve sülfatların ayrışarak bünyeden uzaklaşmasının da rolü vardır. Karbonatlar yaklaşık 1000°C’de, sülfatlar ise 1200°C civarında ayrışarak sistemden uzaklaşırlar [75, 107, 108]. Daha önce de belirtildiği gibi, porselenlerde sinterleme sıcaklığının artmasıyla, bünyede bulunan sıvı faz oluşumunu hızlandıran alkalilerin düşük sıcaklıklardan itibaren (1150-1200°C) yüzeyde bir sır tabakası oluşturması ihtimali vardır. 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.

Porozite açık ve kapalı porozite olmak üzere iki türdür. Deneysel çalışmalarda ölçülen porozite miktarı açık porozite yani görünür gözenek miktarıdır. Tablo 6.8’de görüldüğü gibi, Z0 bileşiminin 1150°C’de 30 dakika süreyle sinterlenmesi sonucu elde edilen görünür gözenek miktarı %29,92 iken, bu oran aynı sıcaklıkta 90 dakika sinterlemeyle %20,77’ye düşmüştür. En düşük görünür gözenek miktarı ise 1300°C’de 30 dakika sinterlemeyle elde edilmiş olup, %0,012 civarındadır. Z25 bileşimi ise 1150°C’de 30 dakika sinterleme şartlarında %10,76 ve 1150°C’de 90 dakika sinterleme şartlarında %0,210 civarında görünür gözenek içermektedir. Bu bileşimde mevcut en düşük görünür gözenek miktarı 1200°C’de 60 dakikada sinterlemeyle elde edilmiştir.

Bu sonuçlar yine zeolit ilavesiyle sinterleme prosesinin kolaylaştığını pekiştirmektedir. Z0 referans bileşiminde 1150°C’de sinterleme olayı gerçekleşmezken, Z25 bileşiminde 1150°C’de 90 dakikalık sinterleme süresinde sinterlemenin oldukça ilerlemiş olduğu Şekil 6.140’da açıkça görülmektedir. Dolayısıyla zeolit ilavesi sinterleme sıcaklığını da düşürmektedir. Z25 bileşiminde minimum görünür gözenek değerinin elde edildiği sinterleme şartında (1200°C, 60 dakika) Z0 bileşiminin görünür gözenek miktarı %7,143’tür. Yani bu sinterleme şartında Z25’e göre Z0 bileşiminde %7,112 oranında daha fazla görünür gözenek bulunmaktadır.

Sinterleme olayının tamamen gerçekleşmesiyle porselen bünye yüzeyinde bir sır tabakasının oluştuğu ve görünür gözenek miktarının azaldığı görülmüştür. Oluşan bu

sır tabakası porselen bünyenin su emme miktarını tamamen azaltmaktadır. CHANDRASEKHAR ve PRAMADA'da yaptıkları çalışmada, oluşan camsı fazın gözenekleri kapattığından ve bu sayede su emme miktarının düştüğünden bahsetmişlerdir [109]. Zaten porselenler için literatürlerde geçen su emme oranı en fazla %0,5 olarak ifade edilmektedir [68]. Üretilen malzemelerin su emme oranını tespit etmek amacıyla yapılan çalışmalar diğer deneysel çalışmalarla paralellik arz etmektedir. Tablo 6.9'da görüldüğü gibi, referans olarak kullanılan Z0 bileşiminde en düşük su emme oranı 1300°C'de 30 dakika sinterlemeyle (%0,008) elde edilirken, Z25 bileşiminde 1200°C'de 60 dakika sinterlemeyle (%0,008) elde edilmektedir. Yine su emme oranı zeolit ilavesiyle düşmektedir. Ayrıca artan sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi de su emme oranını düşüren faktörler arasındadır. Bu da bileşimlerde zeolit artışının görünür gözenek miktarını azaltmasının bir ispatıdır. Tablo 6.9 incelenecek olursa, su emme miktarının belirli bir sinterleme sıcaklığı ve süresinden sonra tekrar artmaya başladığı görülecektir. Aşırı sinterleme sayesinde oksijenin serbest kalmasına izin veren oksitlerin ayrışması ve porlarda gaz genişmesi sonucu porozite boyutunun büyümesiyle açıklanabilir. Aşırı sinterleme sonucu numune yüzeyindeki görünür gözenek miktarı artar, numunede şişme meydana gelir, poroziteler genişler ve su emme miktarı artar [98].

Aktivasyon enerjisi bir reaksiyonun başlaması için gereken enerji olarak ifade edilmektedir. Yapılan sinterleme kinetiği çalışmaları sonucu Z0, Z5, Z15 ve Z25 bileşimi için elde edilen aktivasyon enerjisi sırasıyla 137,618, 163,592, 139,348 ve 93,752 kJ/mol olarak bulunmuştur. Yani kuvars yerine kısmen zeolit ilavesi (%5 ve %15 zeolit) aktivasyon enerjisini arttırmakta, kuvars yerine tamamen zeolit kullanılması aktivasyon enerjisini iyice düşürmektedir. Bunun sebebini, hammaddelerin XRF analiz sonuçlarında görülen oksitlerde aramak gerekir (Tablo 6.2-3). Al_2O_3 'ün ergime sıcaklığı 2050°C, SiO_2 'nin 1715°C, MgO 'ün 2798°C ve CaO 'ünki ise 2570°C'dir [62, 110]. Şekil 6.2-3'den de görüldüğü gibi, Z0 bileşimine göre Z5 bileşimi içerisinde daha yüksek oranda toprak alkali oksitler ($CaO+MgO$) ve Al_2O_3 vardır. Bu oksitlerin ergime sıcaklıkları yüksek olduğundan güç eriyen oksitlerdir ve ergime sıcaklığını düşürmekte kullanılan alkali (K_2O+Na_2O) oksit oranı Z0'a göre çok yüksek değildir. Z25'de ise daha fazla alkali oksit bulunduğu sınırlanabilirliği daha kolaydır. Dolayısıyla Z25 bileşimi aktivasyon

enerjisi en düşük olan bileşiktir. Şekil 6.101 ve Tablo 6.11'den görüldüğü gibi, Z0 ve Z25 bileşiminin aktivasyon enerjileri arasında 43,866 kJ/mol'luk bir fark vardır.

Üretilen malzemelere, fiziksel özelliklerinin tespitine yönelik uygulanan testlerin yanı sıra mekanik özelliklerinin tespitine yönelik testler de uygulanmıştır. Uygulanan bu testler arasında sertlik, kırılma tokluğu ve basma mukavemeti testi yer almaktadır.

Tablo 6.12'de görüldüğü gibi, Z0, Z5 ve Z15 bileşimleri için 1150°C'de 30 dakika sinterleme süresi yeterli değildir. Bu sıcaklık ve bu sürede sinterlenen numunelerde uygulanan yük, mikroyapının çökmesine neden olduğundan sertlik izinin sınırları görülemez veya çatlak oluşmuştur. Sınırları görülemeyen veya çatlak oluşmuş bir izden ölçüm yapmak hatalı bir sonuç vereceğinden sertlik değerleri ölçülmemiştir. Bu da, bu şartlarda sinterleme prosesinin gerçekleşmediğini göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi arttıkça tüm bileşimlerde sertlik artmaktadır. Şekil 6.173-178'de yer alan X-ışınları paternleri incelenecek olursa sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesinin artmasıyla birlikte müllit ve camsı faz oluşumunun arttığı görülecektir. Müllit sertliği yüksek olan bir fazdır (7,5 Mohs) [68]. Zeolit ilavesiyle birlikte müllit oluşumu arttığına göre, sertliğin artması da gayet normaldir. Z0 referans bileşiminde maksimum sertlik 841 HV olup, 1300°C'de 30 dakika sinterlemeyle üretilmiş numunelerde elde edilmiştir. Oysa aynı sertlik değeri %25 zeolit ilaveli porselen bünyelerde 1250°C'de 60 dakikada sinterlenmiş numunelerde ölçülmüştür.

Seramik malzemelerde kovalent ve iyonik bağların bileşimi nedeniyle metallere kıyasla çok düşük kırılma tokluğu görülür [62, 93, 111]. RIZKALLA ve JONES yapmış oldukları yayında çeşitli biyomalzemeler için kırılma tokluğu değerlerinin 7-8 MPa.m^{1/2}, zirkonya için 4-5 MPa.m^{1/2}, Al₂O₃ için 1.98-1.26 MPa.m^{1/2}, gümüş amalgam alaşımları için 1.02-1.84 MPa.m^{1/2} ve diş porselenleri için 0.90-1.56 MPa.m^{1/2} olduğunu belirtmişler ve feldspatik diş porselen malzemeleri üzerine yaptıkları çalışmada 0.94-1.64 MPa.m^{1/2} kırılma tokluğu değerleri elde etmişlerdir [111]. HERNANDEZ-CRESPO ve RINCON ise mutfak eşyalarında kullanılan porselenlerle ilgili çalışmalarında 1.6-2.5 MPa.m^{1/2}'lık bir kırılma tokluğu elde ettiklerinden bahsetmektedirler [112]. BRAGANÇA ve BERGMANN yayınlamış

oldukları makalede porselenler için kırılma tokluğu değerlerinin 1-2,5 MPa.m^{1/2} arasında değiştiğini ve %50 kaolen + %25 kuvars + %25 feldspat kullanarak çeşitli sıcaklıklarda ürettikleri porselen numunelerin kırılma tokluğu değerlerinin 1,6 MPa.m^{1/2} olduğunu vurgulamışlardır [98]. Referans 75’de ise saf müllitin kırılma tokluğunun 2,45 MPa.m^{1/2} olduğu belirtilmiştir [75].

Yaptığımız deneysel çalışmalarda Tablo 6.13’den de görüldüğü gibi, Z0 referans bileşiminde kırılma tokluğu 1,908-2,435 MPa.m^{1/2}, Z25 bileşiminde ise 1,682-2,331 MPa.m^{1/2} değerleri arasında değişmektedir. Elde ettiğimiz bu değerler literatürlerde belirtilen değerlerle benzerlik göstermektedir. Z0 bileşimi için maksimum kırılma tokluğu 1300°C’de 30 dakika sinterlemeyle üretilen numunelerde elde edilmiştir. Artan zeolit ilavesiyle kırılma tokluğunun düşmesinin sebebi, zeolit ilavesiyle camı faz ve porozite miktarının artmasıdır. Çünkü kırılma tokluğuna etki eden en önemli faktörlerden biri de sinterleme sonunda seramik malzemede yer alan porozite miktarıdır. Porozite genellikle tane sınırlarında yer aldığından, malzemenin kırılmaya karşı direnci düşer [75].

Seramik malzemelerin mekanik özelliklerinin düşük olması çoğunlukla yapısal kusurlardan kaynaklanır. Bu malzemelerde görülen temel kusur kaynakları yapıda bulunan poroziteler, çatlaklar, kalıntılar ve üretim sırasında oluşan iri taneler olarak sayılabilir.

Gevrek seramik malzemelerdeki gözenekler gerilmenin yoğunlaştığı bölgelerdir ve gözenekteki gerilme kritik bir değere ulaştığında çatlak oluşmaya başlar ve ilerler. Şekil değiştirme boyunca enerji soğuran süreç olmadığı için çatlak ilerlemesi kırılma oluncaya kadar devam eder [62]. Dolayısıyla seramiklerde gözenek büyüklüğü ve oranı mukavemet açısından çok önemlidir [107].

Şekil 6.149’da görüldüğü gibi, iri kuvars taneleri, bu kuvars taneleri etrafında bulunan çatlaklar ve poroziteler basma dayanımını etkileyen önemli faktörlerdir. Şekil 6.135-148’de bulunan optik mikrograflar, üretilen numunelerin tümünde porozite olduğunu göstermektedir. Z25 bileşiminde ağırlık kaybının artmasıyla oluşan porozite miktarı daha fazladır. Bu bileşimde sinterleme sıcaklığı ve süresinin

artmasıyla porozite miktarı artmakta ve poroziteler büyümektedir (Şekil 6.136, 138, 140). Dolayısıyla Z25 bileşim için en düşük basma mukavemeti (36 MPa) 1300°C'de elde edilmektedir. Ayrıca camsız faz oluşumu kırılma tokluğunu düşürdüğü gibi, basma mukavemetini de düşürmektedir. CHANDRASEKHAR ve PRAMADA tarafından yapılan çalışmada, zeolit kullanılarak üretilen seramik malzemelerin basma mukavemetinin az çok cam seramiklerle benzeştiği vurgulanmış, çeşitli bileşimler için yaklaşık 20-200 MPa arasında grafikler verilmiştir [109]. KAVAKLI ve ARCASOY tarafından yapılan yapı malzemelerine yönelik bir çalışmada ise basma dayanımının yaklaşık 60-120 MPa arasında olduğu belirtilmiştir [108]. Çalışmalarımızda elde edilen basma mukavemeti değerleri de bu makalelerde bulunan değerlerle uyum göstermektedir [108, 109]. Tablo 6.14 incelendiğinde, zeolit ilavesiyle basma mukavemetinin düştüğü görülmektedir.

Deneysel çalışmalarda seçilen bileşim bir elektro-porselen bileşimidir. Dolayısıyla fiziksel ve mekaniksel özelliklerin yanı sıra elektriksel özellikleri de incelenmiştir.

Porselen malzemelerin dielektrik sabiti, dielektrik mukavemeti, güç faktörü, kayıp faktörü gibi dielektriksel özellikleri mikroyapıyı oluşturan her bir elemanın özelliğine bağlıdır [113, 114]. Örneğin, müllit yüksek sıcaklıklarda çok kararlı, termal genleşme katsayısı ve dielektrik kaybı düşük olan bir fazdır. Bu yüzden termal ve elektrik yalıtım bileşenleri olarak yaygın bir şekilde kullanılır [101]. Porselen mikroyapısındaki camsız fazın iletkenliği zayıftır. Ancak porselen kompozisyonunda bulunan metal oksitler camsız faz içerisinde kısmen ergiyerek onun iletkenliğini izafi olarak arttırırlar. Bu durumda elektriksel iletkenlik camsız fazın artmasıyla artar [115]. Aynı zamanda yalıtkanlık için camsız faza ihtiyaç da vardır. Yani camsız fazın oranı çok önemlidir. Az miktarda camsız faz gözenekleri tıkadığı için yalıtkanlığı arttırır. Artan camsız faz ve azalan kuvars içeriği mukavemetin ve yalıtkanlığın düşmesine neden olur. Fazla miktarda camsız faz Na^+ , K^+ , Al^{3+} ve Li^+ iyonlarının hareket etmesi için kolay bir yol olacağından iletkenlik artar [103]. Kuvars iletkenlik açısından müllite nazaran daha düşük kayıplı bir faz olmasına rağmen, dönüşmeden kalmış kuvars taneleri etrafındaki çatlaklar ve poroziteler nedeniyle bir kusur kaynağı olabileceği gibi, seramik cismin rijit iskeletini kuvvetlendirip, fazlar arasındaki iletkenlik bağlantısını da kesebilir. İletkenlik açısından önemli olan diğer

faktörler de mikroçatlaklar ve porozitelerdir. Mikroçatlaklar ve poroziteler içerisinde kalan herhangi bir gaz veya hava normal porselen yapısından daha fazla iletkenliğe sahiptir. Dolayısıyla mikroçatlakların ve porozitelerin miktar ve boyutları iletkenlik açısından son derece önemlidir [103]. Porselen malzemelerde faz kompozisyonu ve mikroyapısı kullanım sıcaklığının artmasıyla değişikliğe uğrar. Dolayısıyla porselen malzemenin dielektrik özellikleri kullanım sıcaklığına bağlı olarak değişiklik gösterebilir [114, 116].

Elektriksel ölçümlerden elde edilen özdirenç değerlerine bakılacak olursa (Tablo 6.16), düşük sıcaklıklarda zeolit ilavesiyle numunelerin özdirençlerinin arttığı, yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı görülecektir. Yine aynı şekilde düşük ölçüm sıcaklıklarında (50 ve 200°C) 1250°C’de üretilmiş numunelerin, yüksek sıcaklıklarda (400 ve 600°C) ise 1200°C’de üretilmiş numunelerin özdirençleri daha yüksektir. Şekil 6.147 ve 148 incelenecek olursa, numunelerdeki mevcut porozitelerin 1200°C’de sinterlenmiş numunelerde daha düşük olduğu ve zeolit ilavesiyle porozite miktarının arttığı görülecektir.

Tablo 6.16’da görüldüğü gibi, yüksek sıcaklıklardaki ölçümlerde numunelerin özdirençleri düşmektedir. Buna mikroyapının sebep olabileceği gibi numune yüzeyine kaplanmış olan gümüş pastanın da etkisi olabilir. Yani gümüş pasta yüksek sıcaklıklarda numune içerisine difüze olmuş olabilir. Kaleporselen Elektroteknik Sanayi A.Ş.’nin ürün kataloğunda üretilen elektro porselen ürünlerin 20°C’deki özdirençleri 10^{11} ohm.cm, 200°C’deki özdirençleri 10^7 ohm.cm, 600°C’deki özdirençleri ise 10^4 ohm.cm olarak belirtilmiştir [73]. Deneysel çalışmalarımızdan elde edilen özdirenç değerleri ise çok daha yüksektir. Örneğin, 1250°C’de 60 dakika sinterlenerek üretilmiş Z25 bileşiminin 200°C’deki özdirenci $1,55 \times 10^9$ ohm.cm’dir.

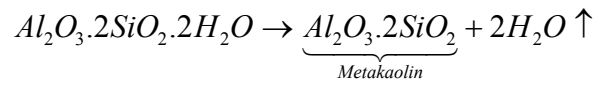
Seramik malzemeler içerisinde mikroyapısal olarak en karmaşık olanlarından biri porselenlerdir. Ancak aynı zamanda görünür gözenek miktarının düşük olmasından dolayı en seçkin olanı da odur.

Fırın içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlara ve bu kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan porselen mikroyapısına etki eden faktörler, fırın türü, fırın içerisindeki

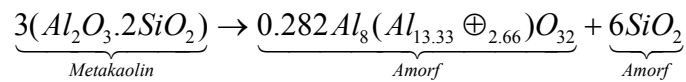
işlem süresi, sıcaklık ve atmosfer şartları olarak sıralanabilir [98]. Porselenin pişirimi boyunca oluşan kimyasal reaksiyonların sırası porselen hammaddelerinin tipine bağlıdır. Tipik bir kaolen-feldspat-kuvars üçlü sistemi için meydana gelen reaksiyonlar şöyle sıralanabilir:

- 100°C'ye kadar mevcut nemin uzaklaşması,
- 100-200°C arasında yüzeye tutunmuş fiziksel suyun uzaklaşması,
- 450-600°C arasında kristal bağlı suyun uzaklaşması ve organik maddelerin yanması.

Kaolen kristal yapısı hidroksil grupları içerir. Bu hidroksil gruplarının 550°C'de dehidrasyonu (endotermik bir proses) sonucu metakaolin oluşur. Meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmiştir.

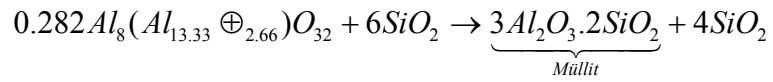


- 573°C'de α -kuvars yüksek sıcaklık modifikasyonu olan β -kuvars dönüşür.
- 950-1000°C sıcaklık aralığında latis bozulur, büzülme başlar ve aşağıdaki kimyasal denklemde görüldüğü gibi metakaolin, spinel yapı ve amorf serbest silikaya dönüşür. Burada \oplus bir boş yer ifade eder.



- Metakaolin ayrışması boyunca serbest kalan amorf silika oldukça reaktiftir. 985-990°C sıcaklık aralığında potasyum feldspat ile etkileşimi sonucu ötektik ergime oluşmaya başlar. Ötektik sıcaklık feldspatın türüne göre değişir. Bu sıcaklık sodyum feldspat için 1050°C'dir. Potasyum feldspatlı sistemlerde daha düşük sıvı oluşum sıcaklığı porselenin pişirme sıcaklığını da düşürecektir.

- Stabil olmayan spinel faz 1075°C'nin üzerinde müllite dönüşür. Porselen bünyelerde genellikle primer ve sekonder müllit olmak üzere iki farklı müllit tipi vardır. Kil kalıntılarında oluşan müllit primer müllit olup, levha yapıdadır. Daha yüksek sıcaklıklarda feldspat içerisindeki alkalilerin yayılmasıyla feldspat kalıntısı içerisinde çekirdeklenen ve büyüyen müllit ise ikincil müllit olup, iğnemsî yapıdadır [101, 115, 117-120].



- 1200°C'de eriyik, silika ile doymuş olur ve kuvars bozunması sona erer, kuvarstan kristabolite dönüşüm başlar.

- 1200°C'in üzerinde feldspat kalıntısı içerisinde prizmatik kristaller olarak müllit kristalleri büyür.

- Soğuma başladığında cam geçiş sıcaklığına ulaşıncaya kadar, camsı faz içerisindeki pyroplastik deformasyon ve gevşeme, kalıntı gerilmelerin oluşumunu önler. Soğuma cam geçiş sıcaklığının altına düştüğünde kristalin fazlarla cam arasındaki termal genişleme uyumsuzluğundan dolayı kalıntı gerilmeler oluşmaya başlar.

- Soğuma esnasında 573°C'deki kuvars dönüşümü %2'lik bir hacim değişimine neden olur. Bu değişim kuvars taneleri ve camsı matriksin çatlamasına sebep olan gerilmeler oluşturur. Oluşan çatlaklar kuvars partikül boyutu ve soğutma hızıyla yakından ilişkilidir.

- Sonuçta, 225-250°C'de β'dan α-kristabolite dönüşüm kuvars dönüşümüne benzer. Fakat bu durum daha yüksek serbest enerjilidir ve söz konusu hacimsel değişim %5 civarındadır [117, 118].

Porselenin özelliklerini mikroyapısında bulunan dönüşmemiş kuvars taneleri, bu tanelerin dağılımı, müllit miktarı, oluşan camsı fazın miktarı ve poroziteler belirler [68].

Deneysel çalışmalarda elde edilen numunelerin, gerek optik mikroskop gerekse SEM ile incelemeleri ve XRD ile analiz edilmeleri sonucu, mikroyapılarının kuvars taneleri, camsı faz, müllit, porozite, mikroçatlaklar, açık ve koyu gri bölgelerden meydana geldiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, çeşitli literatürde yer alan çalışmalar tarafından da desteklenmektedir. Özellikle ISLAM ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, elde edilen mikroyapısal sonuçlar, sonuçlarımızla birebir benzerlik göstermektedir [103].

Şekil 6.149'da dönüşmemiş kuvars kristalinin görüldüğü optik mikrograf, Şekil 6.150'de ise bu tanenin EDS analizi yer almaktadır. EDS analizinde O₂ miktarının %64,49, Si miktarının ise %32,67 olduğu görülmektedir. Kuvarsın SiO₂ olan stokiometrik formülünde oksijen kuvarsın 2 katıdır. EDS analizinden elde edilen değerler de aynı oranı sağladığına göre bu tanelerin kuvars olduğu ispatlanmaktadır. Kuvars taneleri etrafında çok ince parlak bir bölge görülmektedir. Bu bölgenin, yapılan EDS analizleri sonucunda yüksek oranda Si içeren camsı faz olduğu tespit edilmiştir. Yine kuvars taneleri etrafında boşluklar ve çatlaklar görülmektedir. Bütün bu ayrıntılar kuvars tanelerinin matris yapı ile yapışmadığını göstermektedir. Kuvars tanelerini çevreleyen şekilde görülen mikroçatlaklar kuvars tanesinin matris yapıya göre daha fazla büzüldüğünün göstergesidir [103]. Şekil 6.161'de görüldüğü gibi kuvars kristalleri ortasında tane içi çatlaklar mevcuttur. Bu çatlaklar soğuma sırasında kuvarsın dönüşümünde oluşan termal büzülmeden kaynaklanmaktadır [103].

Camsı faz porselenin elektriksel ve mekaniksel özelliklerini etkileyen önemli bir mikroyapı elemanıdır. Şekil 6.152'de görülen küresel tanelerin ve Şekil 6.155 b'de görülen koyu gri bölgelerin EDS analizi sonucunda camsı faz olduğu tespit edilmiştir. Şekil 6.177-182'de yer alan XRD paternleri incelenecek olursa sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesinin artmasıyla camsı faz miktarının arttığı görülecektir.

Al_2O_3 ve SiO_2 bulunan bir reçetede müllit fazı oluşumu beklenebilir. Numunelerde yapılan XRD analizleri ile müllit fazının mevcudiyeti tespit edilmiştir. Ancak dağlama yapılmasına rağmen optik mikroskop ve SEM incelemelerinde müllit fazını gösteren görüntü alınamamıştır. Müllit fazını rahat görüntüleyebilmek için çalıştığımız sinterleme sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekir. Genellikle $1350^\circ C$ 'de sinterleme işleminin yapıldığı belirtilen çeşitli çalışmalarda porselen mikroyapısında iğne şeklindeki müllitin feldspatik cam veya dönüşmemiş kil matris içerisinde bir ağ gibi dağılarak bir nevi kompozit malzeme özelliği gösterdiği ifade edilmektedir [68,103]. XRD paternlerinde, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresinin artmasıyla kuvars miktarının azaldığı, müllit miktarının ise arttığı görülmektedir (Şekil 177-182). Deneylerde kullanılan bileşimlerin kimyasal içeriklerinin yer aldığı Tablo 6.3'den de görüldüğü gibi, bileşimlerdeki Al_2O_3 oranı %24,82-27,61 arasında değişmektedir. Bileşimlerdeki Al_2O_3 oranı düşük olduğu için elde edilen numunelerdeki müllit miktarının da çok yüksek olmayacağı tahmin edilmektedir.

Şekil 6.155 a'da açık gri bölgenin EDS analizi yer almaktadır. Analiz sonucunda Al miktarının %17,334, Si miktarının %26,306, K miktarının %3,773 ve O miktarının ise %46,294 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çok az miktarda Na ve Mg bulunmaktadır. Metakaolin, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ stokiometrik formülünden oluşmaktadır. Formülden de görüldüğü gibi Al ve Si oranı birbirine yakındır. Noktasal analizin yapıldığı bölgede Al ve Si oranının hemen hemen birbirine yakın olması nedeniyle açık gri bölgelerin dönüşmeden kalmış metakaolin olabileceği düşünülmektedir.

Şekil 6.153'te mikroyapılarda bulunan çatlaklar görülmektedir. İSLAM ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada çatlakların daha ziyade kuvars taneleri etrafında, müllit içeriğinin düşük olduğu veya müllitin bulunmadığı yerlerde oluşacağı belirtilmiştir. Çatlaklar çok çeşitli sebeplerle oluşabilir. Örneğin soğutma esnasında $573^\circ C$ 'den geri dönüşümde kuvars partikül hacminde meydana gelen %2'lik bir düşüş camsı matrisin çatlamasına sebep olur. Matris ve kuvars tanesi arasındaki termal genleşme katsayısı farklılıklarından dolayı da mikroçatlaklar oluşabilir. Eğer matris partikülden daha fazla büzülürse partikülün yerinden çıkma olasılığı vardır bu durumda yine mikroçatlak oluşumu söz konusudur [103, 121].

Şekil 6.154 ve Şekil 6.135-148’da bulunan mikrograflarda ise numunelerde bulunan poroziteler görülmektedir. Bu mikrograflara bakarak, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi ve zeolit ilavesiyle porozitenin arttığı söylenebilir.

Bütün bu deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler dikkate alındığında, 1150°C’nin sinterleme için yeterli bir sıcaklık olmadığı, 1300°C’nin ise özellikle zeolit ilave edilmiş numuneler için aşırı bir sinterleme sıcaklığı olduğu söylenebilir. Çünkü numunelerde şişmeler, çökmeler ve genişlemelerin meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısıyla bu sıcaklığın kullanımı boş yere enerji sarfiyatı demektir. Z0 bileşimi için ise 1300°C’de 30 dakika sinterleme süresinde mekanik özelliklerde iyi sonuçlar alınmıştır. Uygulanan testler değerlendirildiğinde en ideal sinterleme şartının 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresi olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tüm veriler 1250°C’de 60 dakika sinterleme süresi için Tablo 7.1’de özetlenmiştir.

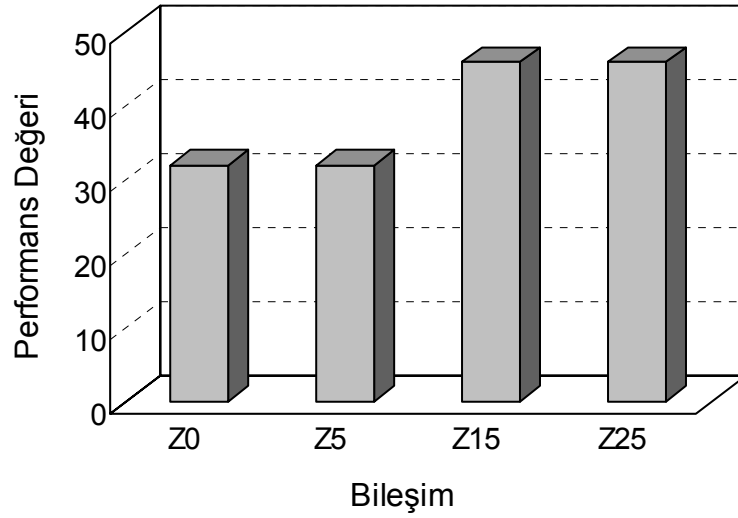
Deneysel çalışmalarda numunelere uygulanan testler sonucunda en verimli olan bileşimi tespit etmek amacıyla, yapılan her test için bileşimlerin gösterdiği performansa göre bir puan verilmiştir. Dört farklı bileşimle çalışıldığı için en yüksek puan 4, en düşük puan ise 1 olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda en iyi sonuçların 1250°C’de 60 dakika sinterlenmeyle elde edilmesinden dolayı, bu puanlama sistemi sadece bu şartlarda üretilmiş numunelere yapılan testlerden elde edilen sonuçlara uygulanmıştır. Tablo 7.2’de yapılan puanlama sistemi, Şekil 7.1’de ise bu puanlama sistemi sonucu elde edilen bileşimlerin performans değerlendirmesi grafiği yer almaktadır.

Tablo 7.1. 1250°C’de 60 dakikalık sinterleme sonrası üretilen numunelerin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen fiziksel ve mekanik özellikleri

Fiziksel ve Mekaniksel Özellikler		Bileşimler			
		Z0	Z5	Z15	Z25
Toplu ağırlık kaybı (%)		5,69	6,02	6,75	7,89
Toplu küçülme miktarı (%)		13,12	14,04	15,89	16,50
Toplu hacimsel küçülme (%)		32,38	34,55	34,59	37,61
Bulk Yoğunluk (gr/cm ³)		2,43	2,44	2,39	2,34
Görünür gözenek miktarı (%)		0,097	0,079	0,074	0,069
Su emme miktarı (%)		0,285	0,078	0,025	0,015
Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)		137,618	163,592	139,348	93,752
Sertlik (HV)		662	729	796	841
Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})		2,236	1,972	2,394	2,331
Basma Mukavemeti (MPa)		154	107	64	42
Yüksüz şekil değiştirmeksizin dayanılabilecek sıcaklık (°C)		1260	1260	1260	1260
Özdirenç (ohm.m)	50°C	1,32 x 10 ¹¹	1,34 x 10 ¹¹	1,37 x 10 ¹¹	2,18 x 10 ¹¹
	200°C	2,65 x 10 ⁷	1,67 x 10 ⁷	3,06 x 10 ⁷	1,55 x 10 ⁷
	400°C	2,84 x 10 ⁴	2,35 x 10 ⁴	2,87 x 10 ⁴	1,98 x 10 ⁴
	600°C	7,69 x 10 ²	5,76 x 10 ²	6,89 x 10 ²	6,94 x 10 ²

Tablo 7.2. 1250°C'de 60 dakikalık sinterleme sonrası üretilen numunelerin deneysel çalışmalar sonucu elde edilen fiziksel ve mekanik özellikleri için uygulanan puanlama sistemi

		Bileşimler			
		Z0	Z5	Z15	Z25
Fiziksel ve Mekaniksel Özellikler					
Toplu ağırlık kaybı		1	2	3	4
Toplu küçülme miktarı		1	2	3	4
Toplu hacimsel küçülme		1	2	3	4
Bulk Yoğunluk		3	4	2	1
Görünür gözenek miktarı		1	2	3	4
Su emme miktarı		1	2	3	4
Aktivasyon enerjisi		2	1	3	4
Sertlik		1	2	3	4
Kırılma tokluğu		2	1	4	3
Basma Mukavemeti		4	3	2	1
Yüksüz şekil değiştirmeksizin dayanılabilecek sıcaklık		4	4	4	4
Özdirenç (ohm.m)	50°C	1	2	3	4
	200°C	3	2	4	1
	400°C	3	2	4	1
	600°C	4	1	2	3
TOPLAM		32	32	46	46



Şekil 7.1. 1250°C’de 60 dakika süre ile sinterlenerek üretilmiş bileşimlerin performans grafiği

Şekil 7.1’den görüldüğü gibi, Z0 ile Z5 ve Z15 ile Z25 bileşimleri birbirine yakın performans sergilemektedirler. Ancak Z15 ve Z25 bileşimlerinin performansları diğer bileşimlere göre daha yüksektir.

7.2. Öneriler

- Başlangıç hammaddeleri kalsine edilerek numuneler üretilebilir,
- feldspat ve kuvarsın her ikisinin yerine zeolit kullanımı denenebilir,
- bu çalışmadaki reçetelerden elde edilen numuneler üzerinde beyazlatma çalışmaları yapılabilir,
- üretilen numuneler üzerinde sırlama çalışmaları yapılabilir,
- aynı çalışmalar daha farklı bileşimlerle denenebilir,
- farklı yöre zeolitleriyle çalışılabilir,
- farklı şekillendirme yöntemleriyle üretim gerçekleştirilebilir,
- fırın atmosferi olarak CO gibi redükleyici bir atmosfer kullanılabilir,
- korozyon dayanımları tespit edilebilir,
- zeolitlerle cam seramik üretimi düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] MURASHOV, V.V., WHITE, M.A., “Thermal Properties of Zeolites: Effective Thermal Conductivity of Dehydrated Powdered Zeolite 4A”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 75, pp. 178-180, 2002.
- [2] BARRER, R. M., “Synthesis of Zeolites”, *Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose*, pp. 1-26, September 3-8, 1984.
- [3] <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/zeomyb00.pdf>
- [4] <http://www.geocities.com/gerenimo3312/01.htm>
- [5] <http://www.eas.slu.edu/People/Students/JKlein/Zeolites.htm>
- [6] http://www.bgs.ac.uk/SCMR/docs/paper_5/scmr_paper_05.pdf
- [7] AKALIN, R., “Bazı Atık Gaz Bileşenlerinin Tutulmasına Yönelik Filtre Malzemesi Olarak Klinoptilolit Kullanılabilirliğinin İncelenmesi”, *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2000.
- [8] ZİMİTOĞLU, O. (Çeviren), “Ekonomik Mineral Yataklarını Oluşturan Süreçler”, *MTA Genel Müdürlüğü*, 2003.
- [9] http://www.minerals-n-more.com/Info_Zeolite_Group.html
- [10] <http://www.members.tripod.com/rockhounds/newsletters/2000/october00.htm>
- [11] <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate/zeolites.htm>
- [12] KOKOTAILO, G.T., FYFE, C.A., GOBBI, G.C., KENNEDY, G.J., DESCHUTTER, C.T., OZUBKO, R.S., MURPHY, W.J., “Characterization of Zeolite Catalysts by MAS NMR”, *Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose*, pp. 219-237, September 3-8, 1984.
- [13] ORTEGA, E.A., CHEESEMAN, C., et al., “Properties of Alkali-activated

- Clinoptilolite”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 1641-1646, 2000.
- [14] MARKOVIĆ, S., DONDUR, V., DİMİTRİJEVIĆ R., “FTIR Spectroscopy of Framework Aluminosilicate structures: Carnegieite and Pure Sodium Nepheline”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 654, pp. 223–234, 2003.
- [15] MOOS, R., and et al, “Selective Ammonia Exhaust Gas Sensor For Automotive Applications”, *Sensors and Actuators B*, Vol. 83, pp. 181-189, 2002.
- [16] DAS, R., K., and et al, “Theoretical and Experimental Analysis of Iron-exchanged X-Zeolite Catalyst for SI Engine Emission Control”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 19, pp. 214-222, 1999.
- [17] GUCZI, L., and KIRICSI, I., “Zeolite Supported Mono-and Bimetallic Systems: Structure and Performance as CO Hydrogenation Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 186, pp. 375-394, 1999.
- [18] REMPEL, S., “Zeolite Molecular Traps and Their Use in Preventative Conservation”, *Newsletter*, Vol. 18, No. 1, 1996.
- [19] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [20] SİRKECİOĞLU, A., “Bigadiç Klinoptilolit Rezervinin NH_4^+ Değişimi ve CO_2 Adsorpsiyonu Yardımıyla Karakterizasyonu”, *Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, 1993.
- [21] MOZGAWA, W., SITARZ, M. and ROKITA, M., “Spectroscopic Studies of Different Aluminosilicate Structures”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 511-512, pp. 251-257, 1999.
- [22] MOZGAWA, W., “The Relation between Structure and Vibrational Spectra of Natural Zeolites”, *Journal of Molecular Structure*, Vol. 596, pp. 129-137, 2001.
- [23] PAUKOV, I.E., BELITSKY, I. A., and KOVALEVSKAYA, Y., A., “Thermodynamic Properties of The Natural Zeolite Gmelinite at Low Temperatures”, *J. Chem. Thermodynamics*, Vol. 33, pp. 1687-1696, 2001.
- [24] <http://www.geocities.com/ukibaroglu/calismalar/zeolit.htm>
- [25] SAKIZCI, M., “Zeolit ve Silikalit Üzerinde Egzoz Gazları ile

Hidrokarbonların Adsorbsiyonu (Katalitik Konvertörler)”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1997.

- [26] VLADIMIR, V., MURASHOV, V., and WHITE, M.A., “Thermal Properties of Zeolites: Effective Thermal Conductivity of Dehydrated Powdered Zeolite 4A”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 75, pp. 178-180, 2002.
- [27] VANSANT, E.F., PEETERS, G., THIJIS, A., VERHAERT, I., “ Pore Size Engineering in Zeolites”, *Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose*, pp. 329-336, September 3-8, 1984.
- [28] <http://www.mam.gov.tr/etkinlikler/kitap/06.htm>
- [29] <http://www.palimpsest.stanford.edu/byorg/abbey/an/an20/an20-7/an20-702.html>
- [30] TRIGUEIRO, F.E., MONTEIRO, D.F.J., ZOTIN, F.M.Z., AGUIAR, E.F.S., “Thermal Stability of Y Zeolites Containing Different Rare Earth Cations”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 344, pp. 337-341, 2002.
- [31] NERY, J.G., MASCARENHAS, Y.P., CHEETHAM, A., “A Study of The Highly Crystalline, Low-silica, fully Hydrated Zeolite P Ion Exchanged With (Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) Cations”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 57, pp. 229-248, 2003.
- [32] KANG, S.J., EGASHIRA, K., “Modification of Different Grades of Korean Natural Zeolites for Increasing Cation Exchange Capacity”, *Applied Clay Science*, Vol. 12, pp. 131-144, 1997.
- [33] VOLTOLINI, M., ARTIOLI, G., and MORET, M., “Molecular Resolution Images of The Surfaces of Natural Zeolites by Atomic Force Microscopy”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 61, pp. 79-84, 2003.
- [34] KIM, M.H., HWANG, U.C., NAM, I.S., KIM, Y.G., “The Characteristics of a copper-exchanged Natural Zeolite for NO Reduction by NH_3 and C_3H_6 ”, *Catalysis Today*, Vol. 44, pp. 57-65, 1998.
- [35] TRAA, Y., BURGER, B., and WEITKAMP, J., “Zeolite-based Materials for The Selective Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 30, pp. 3-41, 1999.
- [36] PEREGO, C., and VILLA, P., “Catalyst Preparation Methods”, *Catalysis Today*, Vol. 34, pp. 281-305, 1997.

- [37] MADHUSOODANA, C.D., DAS, R.N., KAMESHĪMA, Y., YASUMORI, A., OKADA, K., “Preparation of ZSM-5 Thin Film on Cordierite Honeycomb by solid State in Situ Crystallization”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 46, pp. 249-255, 2001.
- [38] <http://www.enlimining.com/turkce/clino.htm>
- [39] <http://www.iza-online.org/ZeoliteCompanies.html>
- [40] <http://www.mta.gov.tr/madenler/turmaden/zeolit.htm>
- [41] <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik630.pdf>
- [42] ESENLİ, F., “Devecikonağı (Bursa) Çevresindeki Zeolit Oluşumu”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1986.
- [43] ARAS, A., İÇÖZ, S., DEMİRHAN, H. ve DEMİRHAN, M., “Demirci Yöresi Zeolitik Tüflerinin Seramik Bünyelerde Kullanımının Ön Çalışması”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 67-72, Eylül-1998.
- [44] KARAYİĞİT, A., I., and et al, “Mineralogy and Geochemistry of Feed Coals and Their Combustion Residues from the Cayırhan Power Plant, Ankara, Turkey”, Applied Geochemistry, Vol. 16, pp. 911-919, 2001.
- [45] TÜRKMEÑOĞLU, A. ,G., TANKUT, A., “Use of Tuffs from Central Turkey as Admixture in Pozzolanitic Cements Assessment of Their Petrographical Properties”, Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 629–637, 2002.
- [46] EMRİ, S., DEMİR. A., et al., “Lung Diseases due to Environmental Exposures to Erionite and Asbestos in Turkey”, Toxicology Letters, Vol. 127, pp. 251–257, 2002.
- [47] <http://www.mining-eng.org.tr/www/7.BYKP/ekutup96/o480/zeolit.htm>
- [48] http://www.teknomin.com.tr/turkce/zeolit_b.html
- [49] <http://www.rotamadencilik.com>
- [50] DYER, A., and WHITE, K., J., “Cation Diffusion in The Natural Zeolite Clinoptilolite”, Thermochimica Acta, Vol. 340-341, pp. 341-348, 1999.

- [51] <http://www.toshiba.com.tr/zeolite/zeolite.html>
- [52] TÜRKMEN, A., ASLAN, Ş. ve EGE, İ., “Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi”, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 3, s. 13-19, 2001.
- [53] NAM, I.S., CHOO, S.T., KOH, D.J., KIM, Y.G., “A Pilot Plant Study for Selective Catalytic Reduction of NO by NH₃ over Mordenite-type Zeolite Catalysts”, Catalysis Today, Vol. 38, pp. 181-186, 1997.
- [54] JUNG, D., KHELIFA, N., LAVEMANN, E. and SIZMANN, R., “Energy storage in Zeolites and Application to Heating and Air Conditioning”, Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose, pp. 555-562, September 3-8, 1984.
- [55] SERSALE, R., “Natural Zeolites: Processing Present and Possible Applications”, Portorose, Proceedings of International Zeolites Symposium, pp. 503-512, September 3-8 1984.
- [56] RIVERA, A., FARIAS, T., SALVADOR, A.R., MENORVAL, L.C., “Preliminary Characterization of Drug Support Systems Based on Natural Clinoptilolite”, Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 61, pp. 249–259, 2003.
- [57] QUANCHANG, Z., MINGDI, S., CHANGLU, D., HUARUI, Y., QIXING, Z., ZHIGUO, Z., “Use of Clinoptilolite In Paper Industry As Filler of Paper”, Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose, pp. 531-538, September 3-8 1984.
- [58] ŞİŞMANOĞLU, T., PURA, S., “Adsorption of Aqueous Nitrophenols on Clinoptilolite”, Colloids and Surfaces A, Vol. 180, pp. 1-6, 2001.
- [59] MINATO, H., “Chemical Treatment of Natural Zeolites, and Properties and Utilizations of the Reacted Materials”, Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose, pp. 513-522, September 3-8 1984.
- [60] FUENTES, G.R., SANCHEZ, C.L., ROMERO, J.C., MALHERBE, R.R., “Cuban Natural Zeolites: Morphological Studies by Electron Microscopy”, Proceedings of International Zeolites Symposium, Portorose, pp. 375-384, September 3-8 1984.
- [61] LINARES, C. F., GOLDWASSER, M.R., MACHADO, F.J., RIVERA, A., FUENTES, G.R., BARRAULT, J., “Advantages of Base Exchanged Natural Clinoptilolite as a Catalyst for The Knoevenagel Reaction”, Microporous and

Mesoporous Materials, Vol. 41, pp. 69-77, 2000.

- [62] KINIKOĞLU, N.G (Çeviren)., “Malzeme Bilimi ve Mühendisliği”, 3. Basımdan Çeviri, Literatür Yayınları, s. 547, İstanbul, 2001.
- [63] KİBİCİ, Y., “Seramik Hammaddeleri ve Teknolojik Özellikleri”, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları, Afyon, 2002.
- [64] KARASU, B. ve ÇAKI, M., “Oksitleyici Atmosfer Şartlarında Üretilen Porselenlere Çinko Kristal Sırı Uygulamaları”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 287-293, 22-25 Eylül 1998.
- [65] <http://www.porland.com.tr/sikisorulansorularartext.htm>
- [66] YILMAZ, Ö., “Karo Hammaddeleri ve Üretim Prosesi”, Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mimarlık Fak., Maden Müh., Haziran 1998.
- [67] DEMİREL, H., KARAPINAR, N., ve EKMEKÇİ, Z., “Concentration of Low-quality Refractory Clays”, II. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 98-107, 24-28 Ekim 1994.
- [68] SÜMER, G., “Seramik Sanayi El Kitabı”, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1988.
- [69] SÜMER, G., “Aydın-Çine Feldspatlarının Özellikleri ve Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi”, II. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 156-166, Eskişehir, 24-28 Ekim 1994.
- [70] KÖKDEN, M., ÖZGEN, S., “Porselen Reçetesi Geliştirme Çalışmaları”, II. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 327-335, Eskişehir, 24-28 Ekim 1994.
- [71] ARCASOY, A., “Seramik Teknolojisi”, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1983.
- [72] BULDUK, İ., “Diş Porseleni Üretimi ve Karakterizasyon Çalışmaları”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak 2003.
- [73] KALEPORSELEN Elektroteknik Sanayi A.Ş. Ürün Kataloğu, 1997.
- [74] ÖVEÇOĞLU, M.L., “Toz Metalurjisi : Tarihsel Gelişim, Üretim Aşamaları ve Yeni Eğilimler”, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, s. 449-475, İstanbul, 11-15 Haziran 1997.

- [75] GEÇKİNLİ, A.E., “İleri Teknoloji Seramikleri”, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Ders Notları, İstanbul, 1988.
- [76] ŞEŞEN, M.K., “Metalurjik Süreçlerin Kinetiği”, İTÜ Yayınları, İstanbul, 1998.
- [77] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R., “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons Publication, II. Edition, 1976.
- [78] ONARAN, K., ALTINTAŞ, S., (Çevirenler), “Malzemelerin Yapı ve Özellikleri”, İTÜ Yayınları, Cilt II, İstanbul, 1986.
- [79] ERSÜMER, A., “Toz Metallurjisi”, İTÜ Yayınları, İstanbul, 1970.
- [80] GERMAN, R.M., “Powder Metallurgy Science”, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 1976.
- [81] BOLAY, K., ÖGEL, B., “Al-Si ve Al-Cu-Si Sistemlerinin Sıvı Faz Sinterlenme Özellikleri”, 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi Bildiriler Kitabı, İstanbul, s. 493-498, 11-15 Haziran 1997.
- [82] UHLIG, S., and MULLER, L., “Process and Quality Control of Ceramics by XRF Analysis”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Eskişehir, s. 71-78, 24-28 Ekim 1994.
- [83] ÖZKAN, O.T., KINIKOĞLU, S. ve TAŞAR, M.S., “Seramik Hammaddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Fiziksel Test Metotları”, TÜBİTAK-MAM Proje Notları, s. 2, 1979.
- [84] ALP, A., YILDIZ, K. ve AYDIN, A.O., “Termal Analiz Yöntemleri”, Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, Cilt 21, No. 108, 1997.
- [85] ERGÜT, Ş., “Seyitömer Termik Santral Atık Uçucu Küllerinin Sinterleşme Karakterizasyonu”, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1994.
- [86] ÜNLÜ, N., ALTMİŞOĞLU, A., ERUSLU, N., “Çankırı Bentonitlerinin Fiziksel Özellikleri”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, s. 148-155, 24-28 Ekim 1994.
- [87] YILMAZ, Ş., “Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması Ve Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 1997.

- [88] PRASAD, J., GARG, A., DE, T.K., MUKHOPADHYAY, M.S., “Sintering And Characterisation Of Al₂O₃-Chromite Compacts”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 207-214, 22-25 Eylül 1998.
- [89] PRASAD, J., AGRAWAL, G.N. and CHATTERJEE, K.C., “Sintering And Characterisation Of MgO-Cr₂O₃ Compacts”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 215-222, 22-25 Eylül 1998.
- [90] KAYALI, E.S., ERSARI, C., DİKEÇ, F., “Metalik Malzemelerin Mekanik Deneyleri”, İTÜ Yayınları, İstanbul, s. 14, 1983.
- [91] KISAKÜREK, E. (Seminer Yürütücüsü), “Malzeme Teknolojisinde Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi”, Seminer Notları, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 1984.
- [92] AY, N., PÜTÜN, E. ve KARA, A., “Sır Bileşimine Bağlı Olarak Mikrosertlik ve Kırılma Tokluğu Değerlerinin Değişimi”, II. Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Cilt 1, Eskişehir, s. 206-215, 24-28 Ekim 1994.
- [93] ŞEN, Ş., “Termokimyasal Borlama İşlemiyle AISI 5140, AISI 4140 Ve AISI 4340 Çeliklerinin Yüzey Performanslarının Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 1998.
- [94] GÜNAY, V., HAMPSHIRE, S., “Processing and Properties of Pressureless-sintered Si₃N₄-SiC Composites”, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 54, pp. 348-354, 1995.
- [95] KAYALI, E.S., ERSARI, C., DİKEÇ, F., “Metalik Malzemelerin Mekanik Deneyleri”, İTÜ Yayınları, İstanbul, s. 70, 1996.
- [96] TODOR, D.N., “Thermal Analysis of Minerals”, Abacus Press, England, pp. 208-210, 1976.
- [97] KLOSS, W.S., “Differential Thermal Analysis”, Berlin, pp. 88-91, 1974.
- [98] BRAGANÇA, S.R., BERGMANN, C.P., “A View of Whitewares Mechanical Strength and Microstructure”, Ceramics International, Vol. 29, pp. 801-806, 2003.
- [99] AY, N., EŞMELİLER, S., “Uçucu Küllerin Sofra Eşyası Yapımında Kullanılması”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 131-136, 22-25 Eylül 1998.

- [100] YALÇIN, N., SEVİNÇ, V., “Utilization of Bauxite Waste in Ceramic Glazes”, *Ceramics International*, Vol. 26, pp. 485-493, 2000.
- [101] 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.
- [102] 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”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, pp. 2237-2245, 2003.
- [103] ISLAM, R.A., CHAN, Y.C., ISLAM, Md.F., “Structure-Property Relationship In High-Tension Ceramic Insulator Fired At High Temperature”, *Materials Science and Engineering*, Vol. B106, pp. 132-140, 2004.
- [104] AY, N., TAŞPINAR, B., “Duvar Karosu Üretiminde Perlit Kullanımı”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 47-52, 22-25 Eylül 1998.
- [105] CHEUNG, K.C., DARVELL, B.W., “Sintering of Dental Porcelain: Effect of Time and Temperature on Appearance and Porosity”, *Dental Materials*, Vol. 18, pp. 163-173, 2002.
- [106] ANTON, N., GAMBOA, R., AMIGO, V., TORRALBA, J.M., “Liquid Phase Sintering of CMCs Based on Clinker Portland”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20, pp. 2215-2224, 2000.
- [107] GÜNAY, E., BAYKARA, T., ÖZKAN, T.O., “Magnezyum Silikat Esaslı Mineral Seramiklerin Sinterlenmesi ve İç Yapı Gelişimi”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 19-24, 22-25 Eylül 1998.
- [108] KAVAKLI, B., ARCASOY, A., “Yüksek Fırın Cürüfları İle Gencer Alüminyum Atıksu Arıtma Çamurlarının Yapı Malzemesi Olarak Değerlendirilmesi”, IV. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı, Eskişehir, s. 103-110, 22-25 Eylül 1998.
- [109] CHANDRASEKHAR, S., PRAMADA, P.N., “Sintering Behaviour of Ammonium Exchanged Low Silica Zeolites Synthesised By Two Different Routes”, *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 351-361, 2001.
- [110] ERKMEN, Z.E., “Seramik Faz diyagramları”, Anadolu üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 1996.

- [111] RIZKALLA, A.S., JONES, D.W., “Indentation Fracture Toughness And Dynamic Elastic Moduli For Commercial Feldspathic Dental Porcelain Materials”, *Dental Materials*, Vol. 20, pp. 198-206, 2004.
- [112] HERNANDEZ-CRESPO, M.S., RINCON, J.Ma., “New Porcelainized Stoneware Materials Obtained By Recycling Of MSW Incinerator Fly Ashes And Granite Sawing Residues”, *Ceramics International*, Vol. 27, 713-720, 2001.
- [113] TOPLAN, H.Ö., “Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, *Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eylül 1998.
- [114] CHAUDHURI, S.P., SARKAR, P., “Dielectric Behaviour of Porcelain in Relation to Constitution”, *Ceramics International*, Vol. 26, pp. 865-875, 2000.
- [115] RIBEIRO, M.J., TULYAGAVOV, D.U., FERREIRA, J.M., LABRINCHA, J.A., “High Temperature Mullite Dissolution in Ceramic Bodies Derived from Al-rich Sludge”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 703-710, 2005.
- [116] CHAUDHURI, S.P., PATRA, S.K., CHAKRABORTY, A.K., “Electrical Resistivity of Transition Metal Ion Doped Mullite”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 2941-2950, 1999.
- [117] CARTY, W.M., SENAPATI, U., “Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behaviour”, *Journal American Ceramic Society*, Vol. 81 (1), pp. 3-20, 1998.
- [118] SCHÜLLER, K.H., “Porcelain”, *A Handbook of Ceramics*, Germany, 1979.
- [119] CHEN, C.Y., TUAN, W.H., “The Processing of Kaolin Powder Compact”, *Ceramics International*, Vol. 27, pp. 795-800, 2001.
- [120] LEE, W.E., IQBAL, Y., “Influence of Mixing on Mullite Formation in Porcelain”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, pp. 2583-2586, 2001.
- [121] KON, M., O'BRIEN, W.J., RASMUSSEN, S.T., ASAOKA, K., “Mechanical Properties of Glass-only Porcelains Prepared by the Use of Two Feldspathic Frits with Different Thermal Properties”, *J Dent Res*, Vol. 80, pp. 1758-1763, 2001.

ÖZGEÇMİŞ

1971 Kilis doğumlu olan Ayşe Şükran DEMİRKIRAN, ilk, orta ve lise eğitimini Oğuzeli-Gaziantep'te tamamlamıştır. 1988 yılında İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliğini kazanarak üniversite eğitimine başlamış ve bu bölümden 1992 yılında mezun olarak mühendis ünvanı almıştır. 1995 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimini 1997 yılında tamamlamış ve aynı yıl doktora eğitimine başlamıştır. 1996 tarihinden beri Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.