

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

**TALK-KAOLEN-ALUMİNA SERAMİK
SİSTEMİNDE KORDİYERİT OLUŞUMUNA
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Süha YÜRÜYEN

Enstitü Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. H. Özkan TOPLAN

Mayıs 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TALK-KAOLEN-ALUMİNA SERAMİK
SİSTEMİNDE KORDİYERİT OLUŞUMUNA
MEKANİK AKTİVASYONUN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Müh. Süha YÜRÜYEN

Enstitü Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 25 / 04 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. H. Özkan Toplan
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Kenan Yıldız
Üye

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Atasoy
Üye

ÖNSÖZ

Çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleri ile beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. H.Özkan TOPLAN 'a,

Tezin hazırlanmasında ve deneysel çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen tüm Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine, Sayın Doç. Dr. Kenan Yıldız , Sayın Yrd. Doç. Dr. Şükran Demirkıran ve Sayın Yrd. Doç.Dr. Nil Toplan başta olmak üzere,

Laboratuar çalışmalarım da yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Araştırma Görevlilerine ve bölüm arkadaşlarıma,

Varlığıyla bana daima destek olan, çalışmalarım da beni yalnız bırakmayan, canım sözlüm Gülay Akgül'e,

Son olarak bu günlere gelmem de emeği geçen, bana maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli anneme, babama ve ablama

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.	
HAMMADDELER VE KORDİYERİT	
2.1. Alümina.....	2
2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de Alümina üretimi.....	2
2.1.2. Alüminanın Özellikleri.....	3
2.1.3. Alümina Bazlı Seramikler.....	6
2.1.4. Alümina Mineralleri.....	7
2.1.4.1. Korund.....	8
2.1.4.2. Gibsit.....	8
2.1.4.3. Böhmit.....	9
2.1.4.4. Diasporit.....	10
2.1.4.5. Bayerit.....	10
2.1.5. Alüminanın Fazları	11
2.1.6. Alüminanın Kullanım Alanları.....	16
2.1.7. Dünyada ve Türkiyede Alümina Üretimi.....	17

2.2. Talk.....	19
2.2.1. Talk Çeşitleri.....	20
2.2.2. Talkın Özellikleri.....	21
2.2.3. Talkın Üretimi.....	22
2.2.4. Talkın Kullanım Alanları.....	23
2.2.5. Talkın Türkiyedeki Rezervleri.....	24
2.3. Kaolen.....	25
2.3.1. Kaolinde Kaliteyi Belirleyen Unsurlar.....	26
2.3.2. Kil ve Kaolin Sınıflaması.....	28
2.4. Kordiyerit.....	31
2.4.1. Uygulama Alanları.....	33
2.4.2. Kordiyerit ve Yapısı.....	37
2.4.2.1. Kordiyeritin Kristal yapısı.....	37
2.4.2.2. Kordiyeritin Polimorfları.....	40
2.4.2.3. Distorsiyon İndeksi Parametresi.....	41
2.4.2.4. Distorsiyon İndeksini Etkileyen Faktörler.....	42
2.4.3. Kordiyeritin Genel Özellikleri.....	43
2.4.3.1. Isıl Genleşme Katsayısı.....	43
2.4.3.2. Diğer Özellikler.....	45
2.4.4. MAS sistemi.....	46

BÖLÜM 3.

MEKANİK AKTİVASYON

3.1. Giriş.....	53
3.1.1 Mekanik Aktivasyon.....	55
3.1.2.Mekaniksel Aktivasyon İçin Kullanılan Ekipmanlar.....	56

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Deney Programı.....	58
4.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	59
4.2.1. Karıştırma.....	59
4.2.2. Mekanik Aktivasyon.....	59

4.2.3.% Amorflaşma Derecesinin Hesaplanması.....	60
4.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD).....	61
4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Kinetik Çalışması.....	63
4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	64
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL SONUÇLAR	
5.1. Mekanik olarak Aktive edilmiş ve Aktive edilmemiş Tozların SEM Analizleri.....	65
5.2. Mekanik olarak Aktive edilmiş ve Aktive edilmemiş Tozların XRD Analizleri.....	66
5.3. Mekanik olarak Aktive edilmiş ve Aktive edilmemiş Tozların DTA Analizleri.....	67
5.4. Farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş Al ₂ O ₃ – Kaolen - Talk tozlarının XRD analizleri.....	69
5.5. DTA analizleri kullanılarak mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al ₂ O ₃ – Kaolen - Talk tozlarından kordiyerit fazının kristallenme kinetiği.....	78
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	
6.1. Sonuçlar.....	82
6.2. Öneriler.....	84
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DTA	Diferansiyel termal analiz
ΔG	Serbest enerji deęiřimi
ΔH	Reaksiyon ısısı
ΔS	Entropi
SEM	Taramalı elektron mikroskop
% A	Yapısal bozulma derecesi (amorflaşma miktarı)
I_0	Mekanik aktive edilmemiş mineralin pik alanı
I_x	Mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	a) α -Al ₂ O ₃ 'nın yapısı	12
Şekil 2.2.	Alüminyum hidroksitlerin termal değişimleri.....	13
Şekil 2.3.	Alüminanın Hegzogonal Kristal Yapısı ve Kayma Düzlemleri...	16
Şekil 2.4.	Bal peteği şekilli katalitik konverter.....	34
Şekil 2.5.	Kordiyeritten üretilen çeşitli elektronik ürünler.....	36
Şekil 2.6.	Çeşitli alanlarda kordiyerit ürünler.....	36
Şekil 2.7.	Kordiyeritin kristal yapısında üç boyutlu olarak düzenlenmiş polihedranın şematik çizimi.....	38
Şekil 2.8.	Cohen ve arkadaşları tarafından C eksenine paralel çizilmiş β -Kordiyerit yapı.....	39
Şekil 2.9.	Distorsiyon indeksi parametresinin XRD analizleri yardımıyla saptanması.....	42
Şekil 2.10.	White well İndialite ait Sıcaklık-ısı genleşme grafiği.....	44
Şekil 2.11.	Kordiyeritin MAS sistemindeki konumu.....	47
Şekil 2.12.	Kordiyeriti saran Ötektik noktaların Üçlü diyagramda gösterimi..	49
Şekil 2.13.	MAS denge diyagramı Bağ üçgenleri.....	50
Şekil 3.1.	Çarpışan taneler için Magma- plazma Modeli	53
Şekil 3.2.	Mekanik Aktivasyonla artan kusurlar.....	54
Şekil 3.3.	Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri	55
Şekil 3.4.	Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri.....	56
Şekil 3.5.	Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri.....	57
Şekil 4.1.	Deneysel çalışmaların akış diyagramı.....	58
Şekil 4.2.	Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen.....	60
Şekil 4.3.	X ışını difraktometresi analiz teçhizatı ve çalışma prensibi.....	62

Şekil 5.1.	Aktive Edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen - Talk sistemine ait (a-b) 1000 büyütme SEM görüntüleri.....	65
Şekil 5.2.	Aktive Edilmiş Al_2O_3 - Kaolen- Talk sistemine ait (a-b) 1000 büyütme SEM görüntüleri.....	66
Şekil 5.3.	Mekanik aktive edilmiş ve Aktive Edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımının karşılaştırmalı XRD paternleri.....	67
Şekil 5.4.	Aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen- Talk Tozlarının karşılaştırmalı DTA analizleri.....	68
Şekil 5.5.	700 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi...	70
Şekil 5.6.	700 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	70
Şekil 5.7.	1000 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	71
Şekil 5.8.	1000 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	71
Şekil 5.9.	1050 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	72
Şekil 5.10.	1050 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	72
Şekil 5.11.	1140 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	73
Şekil 5.12.	1140 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	73
Şekil 5.13.	1210 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	74
Şekil 5.14.	1210 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	74
Şekil 5.15.	1230 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	75
Şekil 5.16.	1230 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	75
Şekil 5.17.	1260 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	76
Şekil 5.18.	1260 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	76
Şekil 5.19.	1340 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi..	77
Şekil 5.20.	1340 ⁰ C ısıtma işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi.....	77
Şekil 5.21.	Mekanik olarak aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri.....	78
Şekil 5.22.	Mekanik olarak aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımı için $\ln(T_p^2/\beta)-1/T_p$ eğrisi.....	79
Şekil 5.23.	Mekanik olarak aktive edilmiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri.....	80
Şekil 5.24.	Mekanik olarak aktive edilmiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımı için $\ln(T_p^2/\beta)-1/T_p$ eğrisi.....	81

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	%85,0-99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri..	5
Tablo 2.2	Alüminyum mineralleri.....	7
Tablo 2.3	Oksit ve hidroksitlerin özellikleri.....	11
Tablo 2.4	Korund ve geçiş alüminaların yapısal özellikleri	14
Tablo 2.5	Dünya Boksit Rezervi ve Alüminyum Üretimi Değerlerinin Kıtalar Dağılımı	18
Tablo 2.6	Talkın Mineralojik kompozisyonu (% olarak).....	22
Tablo 2.7	Türkiye’de Bilinen Talk Yatakları ve Rezerv Durumu (Ton).....	25
Tablo 2.8	Killerin Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırması.....	28
Tablo 2.9	Dünya Kullanım Alanlarına Göre Kaolin Tüketim Oranları.....	31
Tablo 2.10	Beril Yapılı Mineraller.....	37
Tablo 2.11	Kordiyerit ve Beril Minerallerinin Bileşimsel ve Yapısal Benzerlikleri.	38
Tablo 2.12	Kordiyeritin Formülünde yer alabilecek oksijen dışı atom ve molekülleri.....	39
Tablo 2.13	Kordiyeritin α - ve β - kararlı formlarına ilişkin yapısal özellikler..	41
Tablo 2.14	Kordiyerit ile Beril arasındaki Isıl genleşme farkı.....	45
Tablo 2.15	Kordiyeritin Bazı Genel karakteristik özellikleri.....	46
Tablo 2.16	MAS üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran Ötektik noktalar.....	51
Tablo 3.1.	Mekaniksel aktive edilmiş katılardan tahrik proseslerinin gevşeme süreleri.....	54
Tablo 4.1.	Çalışmada Kullanılan Hammaddelerin Kimyasal Analizleri.....	59
Tablo 5.1.	DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjisi.....	79
Tablo 5.2.	DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjisi.....	79

ÖZET

Anahtar kelimeler: Mekanik aktivasyon, Kordiyerit, Termal analiz, X – ışını difraksiyon analizi

Bu çalışmada mekanik aktivasyon işleminin kordiyerit fazı oluşumuna etkisi incelenmiştir. Stokiyometrik olarak hazırlanan Alumina – Kaolen – Talk toz karışımları 2 saat süreyle gezegensel değirmende mekanik aktive edilmiştir.

Aktive edilmeyen ham tozlara XRD, SEM ve DTA analizleri yapılmıştır. 2 saat mekanik aktivasyon sonrasında aktive edilmiş tozlara aynı analiz işlemleri tekrarlanmıştır(XRD, SEM, DTA).

Hem aktive edilen hem de aktive edilmeyen numuneler farklı sıcaklıklarda (1250, 1300, 1325, 1350 ve 1375° C) 1 saat süreyle kalsine edilmiş ve kordiyerit fazının oluşumu X– ışınları difraksiyon analizi ile incelenmiştir.

Çalışma sonucunda; mekanik aktivasyon işleminin kordiyerit ve mullit oluşum sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir.

THE EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION ON CORDIERITE FORMATION IN TALC-KAOLINE-ALUMINA CERAMIC SYSTEM

SUMMARY

Key Words: Mechanical activation, Cordierite, Thermal analysis, X-ray diffraction analysis

In this study, the effect of mechanical activation on cordierite formation was examined. The powder mixtures of Alumina-Kaoline-Talc was mechanically activated using a planetary mill for 2 hours.

XRD, SEM and DTA analysis were made on non activated raw powders. After 2 hour of mechanical activation process were repeated the same analysis of activated powders (XRD, SEM, DTA).

Both activated and non-activated samples were calcined at different temperatures (1250, 1300, 1325, 1350 and 1375° C) for 1 hour, and the formation of cordierite phase was examined by X ray diffraction analysis.

It was determined that the mechanical activation decreased the formation temperature of mullite and cordierite.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İleri teknoloji ürünü seramikler, özellikle 20. yüzyılın sonlarına doğru geliştirilmiştir. Geleneksel seramiklerden hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapısal açılardan farklılıklar gösterirler. Çok ince tozlardan üretilen bu seramikler üstün mekanik özelliklere sahiptirler [1]. Seramik malzemeler üstün özelliklerinden dolayı çok geniş kullanım alanına sahiptirler. Üstün özellikleri keşfedilen ileri teknoloji seramik malzemeler gün geçtikçe yaygınlığını arttırmakta ve birçok firma tarafından rahatça üretilebilir hale gelmektedir. Firmaların birbirlerine üstünlük sağlamaları için ise alternatif hammadde ya da alternatif üretim yöntemleri geliştirmeleri gerekmektedir. Hammaddeler ise doğadan sağlandığı için kullanılacak hammaddeler ve elde edilecek ürüne ait bileşimler konusunda fazla alternatif üretilememektedir. Bu noktada düşük maliyetli alternatif üretim yöntemlerin kullanılabilirliği (maliyetlerin büyük bir bölümünü enerji oluşturduğuna göre) büyük önem taşımaktadır.

Kordiyerit; $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ (2:2:5) stokiometrik formülle ifade edilen kordiyerit, yüksek kimyasal karalılık, mükemmel termal şok direnci, düşük termal iletkenlik sabiti, düşük termal genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabiti, yüksek refrakterlik özelliği, iyi yüksek sıcaklık sürünme direnci gibi üstün özelliklere sahip olması nedeniyle seramik malzemeler arasında ilgi görmektedir [2].

Alternatif yöntemlerden birisi de mekanik aktivasyondur. Mekanik aktivasyon; değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilir [3]. Yüksek enerjili öğütmeyle sağlanan işlem, bir araya gelmiş bir prosesler bütünü olup malzemenin tahribatı, tahrip olan malzemede yeni yüzey oluşumu, ince öğütme ve tamamen farklı bir yapıya sahip yeni bir malzemeye dönüşümden oluşan dört aşamayı içermektedir.

BÖLÜM 2. HAMMADDELER VE KORDİYERİT

2.1. Alümina

2.1.1. Dünyada ve Türkiye’de alümina üretimi

Alüminyumun elde edildiği “Boksit” cevherinin Türkiye yeraltı zenginlikleri içinde olduğu 1938 yılından önce bilinmiyordu. MTA’nın 1935 yılında kuruluşundan sonra, 1938 yılında Antalya Akseki bölgesinden alınan numuneler incelenmiştir. 1962–1965 yılları arasında yapılan ayrıntılı jeolojik sondaj, galeri, kuyu ve yarma çalışmaları, Konya Seydişehir boksitlerinin böhmitik tip ve yeterli rezerv de olduğunu göstermiş ve bölgede birincil alüminyum üretim tesisinin kurulmasının ekonomik olacağı anlaşılmıştır. Türkiye’de 60 milyon ton boksit bulunduğu tespit edilmiştir [4].

Alümen kelimesi Romalıların kan durdurucu veya büzücü maddelere verdiği isim olup, 1786 yılında De Mervea, alüminyum oksite “alüminal” adını vermiştir. Bu kelime ingilizceye “alümina” olarak geçmiş ve günümüze kadar uzanan zaman diliminde ise aynen muhafaza edilmiştir [5].

Dünyada ilk 1885 yılında Paris’te keşfedilmiştir. Birincil alüminyum üretimi ilk 1888’de Fransız Herault ve Amerikan Hall’ın buldukları yöntemle elde edilmiştir [4]. Günümüzde endüstriyel olarak alümina üretiminin çoğu 1886 yılında P.L.T.Herault ve C.M.Hall tarafından ortaya konan, erimiş kriyolit alümina ($\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlO}_3$) elektrolizine dayanmaktadır [6]. Alüminyum kullanımı son 25 yıl içinde hızlı bir şekilde yaygınlaşmıştır. Alaşımlandırıldığında yoğunluğundaki küçük artışlara karşın dayanıklılığında önemli bir artış gözlenmektedir. Dayanıklılığın ağırlığına oranla çok yüksek olması en önemli özelliğidir. Dünya boksit rezervlerinin en fazla olduğu ülkeler Avusturya, Jamaika, Girne ve Brezilya olarak sıralanabilir [4].

Diğer önemli bir gelişme ise Avusturyalı Dr. Karl Josef Bayer'in yaptığı ilk buluştan faydalanılarak 1895 yılında kurulabilen Bayer alümina fabrikası olmuştur. Günümüzde söz konusu araştırmacının adı taşıyan alümina eldesi prosesine dayanarak üretim yapan fabrikaların sayısı çok artmıştır. Böylece düşük silikalı alüminyum cevherlerine uygulanan Bayer prosesinden elde edilen alüminadan alüminyum metaline geçiş için Hall-Herault elektroliz prosesi kullanılarak ucuz kaliteli Alüminyum metalinin eldesi sağlanmıştır. Dünyada yaklaşık 40 ülkede kurulu olan irili ufaklı alümina tesislerinde 26052 milyon metrik ton üretim yapımlı olup, 23729 milyon metrik tonu alüminyum metali olarak kullanılmıştı, kalan 2323 milyon metrik tonunu özellikli alümina ürünleri teşkil etmiştir [5].

Ülkemizde tüketim dünya ülkelerine göre kişi başına düşük seviyeler de kalmıştır. Kişi başına yıllık alüminyum tüketimi ABD'de 27 kg, Avrupa'da 13 kg, Türkiye'de 3 kg'dır [4]. Alüminyumun ana cevheri olan boksit cevheri üretimi açık ocak işletmeciliği ile gerçekleştirilir. Dünya boksit üretimi son yıllarda 110-125 ton/yıl mertebesinde gerçekleşmiştir. Avusturya ve Latin Amerika en büyük boksit üreticileri durumundadır [4].

2.1.2. Alüminanın özellikleri

Alümina, kristaloğrafik olarak oksijen iyonlarının alüminyum iyonları tarafından sıkı hegzogonal olarak sarılması ile ifade edilebilir. Dış görünüş olarak beyaz bir tozdur. Ergime sıcaklığı 2050°C , kaynama noktası ise 2080°C , olan alümina yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden biridir [4, 7]. Alüminanın molekül ağırlığı 101,96 g/mol reaktif indeksi ise 1.765, oluşum serbest enerjisi ise $-1582,4\text{ kJ/mol}$ 'dür [8]. Alümina suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde hem de bazlarda çözünmezler. Alümina, HF'ye karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit saf alümina potalarda az tahribatla eritilebilir. $1700-1800^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklarda flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900°C ' ye kadar kullanılabılır [4].

Alüminanın belli başlı özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

- Yüksek sertlik
- Yüksek basma mukavemeti
- Abrasif aşınmaya direnç
- Termal şoka direnç
- Yüksek sıcaklıklarda refrakterlik
- Biouyumluluk
- Çok geniş bir aralıktaki kimyasallar ile etkileşime karşı direnç (hatta yüksek sıcaklıklarda)
- Yüksek sıcaklıklarda yüksek elektriksel direnci
- Yüksek dielektrik mukavemeti
- Mikrodalga radyo frekanslarını geçirgenliği
- Kolay hammadde üretimi

Doğal korundum halinde fakat feldspat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte kullanılırlar. Alümina aynı zamanda boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kiyanit, nefalit ve diğer birçok minerelin bileşiminde yer almıştır.

Saf alümina düşük sıcaklıkta birkaç formda bulunur. Fakat bütün bu formlar zaman kristal boyutu ve atmosfere bağlı olarak 750–1200 °C arasında α alüminaya dönüşür. 1600 °C'nin üzerinde yapılan ısıtma bu dönüşümü hızlandırır. Alüminanın α fazına dönüşümü tersinir değildir [4].

Alümina (Al_2O_3) ile hazırlanmış değişken seramik bünyelerin özellikleri partikül boyutu ve proses şartlarına dayanır. Korundum yapısı ve $\alpha-Al_2O_3$ kararlı yapı olmasına rağmen diğer Al_2O_3 modifikasyonları var olur ve görülebilir [9].

Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genelde ergimiş alüminadan yapılır ve bunlar 1900 °C'ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Ergimiş alümina %99,8 Al_2O_3 ihtiva eder. Saflık yükseldikçe

mukavemet, elektrik ve aşınma direncinde artış görülmektedir [4]. Tablo 2.1’de %85,0–99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir [8].

Tablo 2.1. %85,0-99,7 saflıkta alüminaların fiziksel ve mekanik özellikleri [8]

Alümina içeriği, (%)	85,0	95,0	99,7
Yoğunluk, g/cm	3,5	3,7	3,9
Dielektrik sabiti	8,5	9,2	9,0-10,1
Dielektrik mukavemeti, kV/mm	28	---	10-35
Hacim direnci, Ω .cm (600°C’de)	4×10^6	5×10^9	4×10^{10}
Termal iletkenlik, W/m °C	15	20	28-35
Termal genişleme katsayısı, $10^{-6} / ^\circ\text{C}$	(20-1000°C) 7	7,6	8
Maksimum kullanım sıcaklığı, °C	1300	1500	1700
Spesifik ısı, J/K kg	920	900	---
Eğme mukavemeti, MPa (20°C’de)	300	350	350
Basma mukavemeti, MPa (20°C’de)	1800	2000	2200-2600
Elastik modül, GPa	260-330	340-375	380-410
Poission oranı	0,22-0,25	0,23-0,26	0,24-0,27
Sertlik, HV1,0	800-1000	1200-1600	1500-2000

2.1.3. Alümina bazlı seramikler

Alümina, oksit esaslı seramik hammaddeleri arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısısız kararlılık ve korozyona dayanımı gibi üstün özellikleri yanı sıra düşük maliyeti alümina tüketimi artırmaktadır.

Alümina, yerkürede doğal olarak en fazla bulunan minerallerden olan boksit içinde bulunur. Dünya alümina üretiminin yaklaşık % 92'si alüminyum metal üretiminde kullanılırken, geriye kalan % 8'lik kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve seramik malzemelerin üretiminde kullanılırlar. Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler, yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında birçok ara fazdan geçtikten sonra alfa veya gama formu olmak üzere iki kararlı nihai kristal yapıya ulaşırlar. Kristal yapısı sıkı paketlenmiş hekzagonal sistem olan alfa alüminanın ergime sıcaklığı 2053 °C'dir. Kristal yapı içerisine alüminyum iyonlarının bulunduğu koordinasyon sayısı 6 olan sıkı paket pozisyonlarının 2/3'ü alüminyum iyonlarınca doldurulmuştur, 1/3'ü ise boş bulunmaktadır.

Değişik modifikasyonlarda alüminalar olmasına rağmen, ticari kullanım alanına sahip olan α -Al₂O₃'tür. Alümina seramiklerin özelliği içerdikleri alümina miktarının artmasıyla iyileşir. En arzu edilen kullanım % 90 ve daha çok alümina içeriğidir.

Alümina katkıları birçok nedenden dolayı yapılmaktadır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir;

- Üretim koşullarına karşı parça boyut toleransını arttırarak üretimi kolaylaştırmak,
- Sinterleme sıcaklığını düşürmek,
- Ucuz ve düşük saflıkta alümina kullanmak,
- Preslemede şekillendirme reolojisini kolaylaştırmak,
- Son parça özelliklerini iyileştirmektir.

Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum İşletmeleri'nde özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam alfa yapısına dönüşmemiş ve özellikle Na içeriği yüksek olduğundan yapısal seramik uygulamalarında doğrudan kullanılamamaktadır.

2.1.4. Alümina mineralleri

Bugün için tabiatta yaklaşık 250 cins alüminyum minerali bilinmektedir. Bunların %40'ını alüminyum silikatlar teşkil etmektedir. Alümina, çoğunlukla hidroksitlerin karışımından oluşan boksitten elde edilir. Boksit bir mineral ismi olmayıp gipsit, böhmit ve diaspor gibi hidroksit minerallerinin bir karışımıdır [8, 10]. Daha çok silikat ve oksit karışımları halinde ortaya çıkan silikat mineralleri ve korund çok sağlam yapılı bileşikler oldukları için alüminyum üretiminde kullanılmazlar. Birincil oluşumlar olarak tanımlanan silikat bileşimli kayalar meydana getiren minerallerin yüzey etkileri ile değişimleri sırasında alüminyum üretimi için uygun olan ikincil mineraller oluşmaktadır. Çeşitli alüminyum mineralleri ve bunların özellikleri Tablo 2.2'de verilmiştir [10].

Tablo 2.2. Alüminyum mineralleri [10]

	Adı	Formül	% Al	% Al ₂ O ₃
a)	Boksit mineralleri			
	Korund	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$	52,9	100
	Gipsit	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	34,6	65,4
	Diasporit	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45	85
	Böhmit	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45	85
b)	Alunit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19,6	85
c)	Alum Mineralleri			
	Alumojel	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15,8	29,8
	Aluminit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	15,7	29,7
	Kalinit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	5,7	10,8
	Halotrikite	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	5,8	11

Tablo 2.2. (Devamı)

d)	Diğer Mineraller			
	Andaluzit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Kiyanit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Silimanit	Al_2SiO_5	33,3	62,9
	Kaolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	20,9	39,5
	Spinel	$MgO \cdot Al_2O_3$	38	71,8
	Ortoklaz	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	9,7	18,3
	Kriyolit	$3NaF \cdot AlF_3$	12,9	24,3
	Topaz	$Al_2[Fe(OH)_2]SiO_4$	22,7	42,9
	Beril	$BeAl_2(SiO_3)_6$	10,4	19,7
	Staurilit	$2Al_2SiO_5 \cdot Fe(OH)_2$	26	49

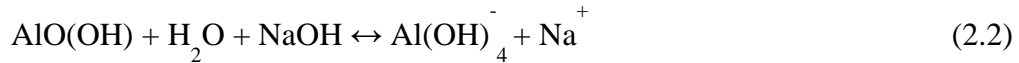
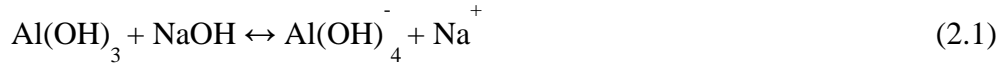
2.1.4.1. Korund

Aluminyum oksitin saf, doğal olarak oluşan, termodinamik olarak kararlı tek formu olan korund, volkanik ve metamorfik kayalarda bulunan nadir bir mineraldir. Büyük ve temiz numuneler birçok ülkede kıymetli taşlar olarak kullanılmaktadır. Bunlar; safir mavi renkte TiO_2 , yakut (ruby) kırmızı renkte Cr_2O_3 çözüdüren $\alpha-Al_2O_3$ 'dır [12]. Elmaştan sonra en sert mineral olan korundun yoğunluğu 4,0 - 4,1 g/cm^3 olarak verilmekte ve kırmızı olana yakut, mavi renkli olanına da safir denilmektedir. Korundun manyetit, hematit ve kuvarsla beraber bulunduğu minerale zımpara adı verilmektedir. Opak ve granüler yapıda olan zımpara genellikle koyu gri, siyah renklerde bulunmaktadır [10].

2.1.4.2. Gibsit

Bayerit doğada nadir olarak bulunmasına rağmen, gibsit; boksit, tropikal toprak ve killerde yüksek miktarlarda bulunmaktadır [13]. Toprağımsı beyaz, grimsi, yeşilimsi renkli ve yarı şeffaf olan gibsit $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ bileşiminde olan bir γ -alümin trihidrat olup, monoklinik sistemde kristalleşmekte ve her doğrultuda iyi dilinim vermektedir. Özgül ağırlığı 2,3-3,4 g/cm^3 arasında değişen gibsit minerali korund, nefelin

$((\text{Na,K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ veya feldispat gibi alüminyumca zengin oluşumların hidrotermal alterasyonu ile meydana gelmiş ikincil bir mineraldir [14]. Sertlik derecesi 3,0-3,5 mohs olan gibsitin monoklinik sistem ile birlikte triklinik kristal yapılarında da olduğu literatürde belirtilmiştir [10]. Gibsitin endüstriyel üretimi, en yaygın ticari üretim prosesi olan Bayer prosesi ile yıllık 30 milyon tonun üzerindedir. Bu prosedürde, demir, titanyum, silikat mineralleri ile %40-70'ni alüminyum mineralleri olan gibsit, böhmit ya da diasporun oluşturduğu boksitler 400–500 K'de (127–277°C) sodyum hidroksit çözeltileri ile çözündürülür. Alüminyum mineralleri aşağıdaki denklem 2.1 ve 2.2'ye göre liç işlemine tabi tutulur [13].



Denklem 2.1'deki reaksiyonun 325 ve 340 K (52-67°C) arasındaki sıcaklıklarda geri dönüşümü gibsitin çekirdekleşmesine yol açar [13].

2.1.4.3. Böhmit

AlOOH modifikasyonda böhmit, karstik boksitlerin içindeki en önemli alüminyum mineralidir [16]. Kahverengimsi kırmızıdan grimsi kahverengiye kadar değişen renklerde bulunan böhmit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olan bir g-alümin monohidrat olup, özgül ağırlığı $3,0-3,2 \text{ g/cm}^3$ ve sertliği 3,5-4,0 mohs olarak verilmiştir. Karstik boksitlerin önemli bir minerali olan böhmit Akdeniz çevresinde yaygın olarak bulunmaktadır. Gibsitin dehidratasyonu sırasında bir ara ürün olarak meydana gelen ve genellikle demir mineralleri ile karışık küçük kristaller oluşturan böhmit, ortorombik sistemde kristallenmektedir. Böhmit birçok boksit yatağının başlıca minerallerinden birisi olup, değişik miktarlarda olmak üzere hemen bütün boksit yataklarında, genellikle amorf kümeler halinde bulunabilmektedir [10].

2.1.4.4. Diasporit

$Al_2O_3 \cdot H_2O$ bileşiminde α -monohidrat olan diasporitin kristal şebekesinin böhmitten farklı olduğu optik incelemelerle ortaya konmuştur. Diasporit böhmitten diyajenez ve hafif metamorfizma ile değişmesinden meydana gelmiştir. Toprak renginden gri, beyaz ve sarıya kadar değişik renklerde bulunabilen diasporit şeffaf veya yarı şeffaf olabilmektedir. Prizmatik veya ince levhalar halinde ortorombik kristallerden oluşmakta olan diasporitin sertliği 6,5–7,0 mohs ve özgül ağırlığı $3,3-3,5 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Genellikle korund ve zımpara taşı ile birlikte dolomit ve granüler kil tasları veya kristalize şistler içinde bulunabilen diasporite, ticari yataklarda toprağımsı, granüler ve pisolitik yumrular halinde rastlanılmaktadır. Kalsine edilerek aşındırıcı olarak kullanılabilirdiği gibi, refrakter tuğla üretiminde de kullanılmaktadır [10]. Diasporun bugün için kaydedilmiş ticari bir üretimi yoktur. Gibsit boksitlerinin bol miktarda olması nedeni ile alumina üretiminde diaspor boksitlerin kullanımı terk edilmiştir [8].

2.1.4.5. Bayerit

Bayerit birkaç yöntemle hazırlanabilir. Bunlar; i) oda sıcaklığında, alüminyumun depasivasyonundan sonra saf su içine daldırılması, ii) 52°C 'den düşük sıcaklıklarda, amonyum hidroksit ile alüminyum tuz çözeltilerinin nötralize edilerek pH 8-9 arasında yaşlandırılması, iii) aşırı doymuş sodyum alüminat çözeltilerinin oda sıcaklığında kendiliğinden çökmesi ve iv) 37°C 'den düşük sıcaklıklarda alüminyum alkoksitlerin hidrolizidir. Bayerit monoklinik yapıdadır. Bayerit ticari olarak düşük soda içeriği gerektiren adsorban, katalist ve altlıklar için üretilir. Minerolojik özellikler Tablo 2.3'de verilmiştir [8].

Tablo 2.3. Oksit ve hidroksitlerin özellikleri [8]

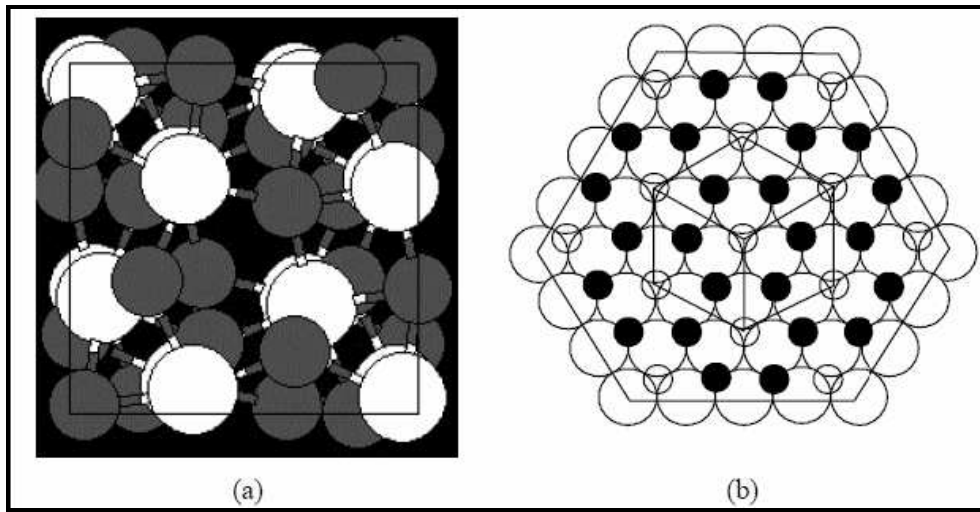
Faz	Formül	Kristal sistem	Mohs Sertlik	Yoğunluk, g/cm ³
Bayerit	Γ -Al(OH) ₃	Monoklinik	---	2,53
Gibsit	A - Al(OH) ₃	Monoklinik	2,5-3,5	2,42
Diaspor	A-AlOOH	Ortorombik	6,5-7,0	3,44
Böhmit	Γ -AlOOH	Ortorombik	3,5-4,0	3,01
Korund	A-Al ₂ O ₃	Hegzagonal	9,0	3,98

2.1.5. Alüminanın fazları

Alümina yer kabuğunun önemli bir miktarını oluşturur. Birincil püskürük kayalar ve bu kayaların parçalanmış ürünleri ve ayrıca ikincil birikintiler alümina içerir. Serbest alümina ise diğer mineraller gibi kolay bulunmayan bir cevherdir. Bu mineraller özellikle hidratlardan oluşur [4]. Alüminyum hidroksitlerin termal dehidroksilasyonları sonucu (250-1150°C) aktif alümina oluşmaktadır. Aktif alümina ismi Alcoa şirketi tarafından verilmiştir. Bugün bu isim, hidroksillerde kimyasal bağlı suyu ortadan kaldıran, poroz yapıya sahip ve termal dehidrasyon ile elde edilen tüm alüminalara verilen isimdir [15].

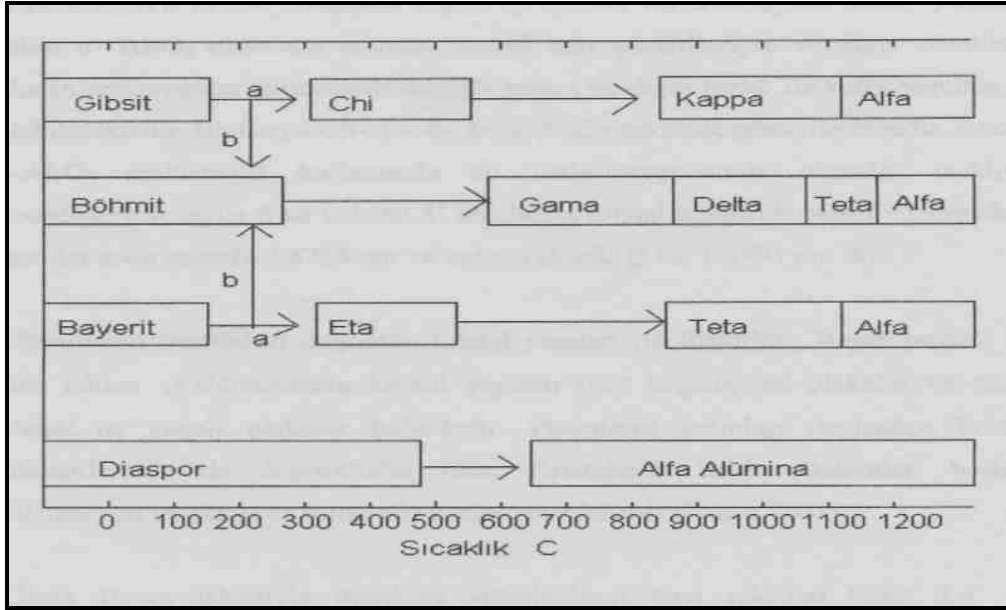
Aktif alüminalar, adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde giderek artan kullanıma sahiptir ki bu kullanım şeklinde aktif alüminanın büyük yüzey alanı, poroz yapısı ve özel yüzey kimyası büyük rol oynamaktadır. Alüminyum hidroksitlerin kontrollü olarak ısıtılıp bünyesindeki suyun büyük bölümü alınarak aktif alümina elde edilmektedir. Kristal yapıları, düşük sıcaklıklarda (250-900°C), χ (çi), η (eta), γ (gama), ρ (ro), yüksek sıcaklıklarda (900-1150°C), δ (delta), κ (kapa), θ (teta) alüminadır. Bu iki sıcaklık aralığı genel olarak geçiş alüminaları olarak bilinen yapıları oluştururlar. Bugün tüm geçiş serileri aktif alümina olarak adlandırılmaktadır. X ışını difraksiyonu (XRD), γ ve η fazlarını eğer aynı anda mevcutlarsa ayırt edememektedir, bu yüzden genellikle γ/η yani gama/eta fazı olarak adlandırılırlar [15].

Korund, emary, safir ve ruby (yakut) alüminanın doğada bulunana saf halidir. Hepsi temel olarak Al_2O_3 'ün α allotromorfundan oluşur. Korund minerallerinin içerisinde Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ve Cr_2O_3 gibi safsızlıklar bulunur [4]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hegzagonal-rombohedral yapıda kristalleşir. Latis oksijen anyonları hegzagonal sıkı paket üzende alüminyum katyonları ise oktahedral arayer boşlukların üçte ikisini doldurur. Yapının modeli Şekil 2.1'de verilmiştir. Boş yerler birim hücrenin köşelerini (rombohedral) tanımlamak için kullanılır [8].



Şekil 2.1. a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin yapısı (beyaz renkli daire oksijen, gri alüminyum), b) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'nin bazal düzlemi (büyük açık daireler oksijen, küçük dolu alüminyum, küçük açık daireler oktahedral boşlukları göstermektedir.) [8].

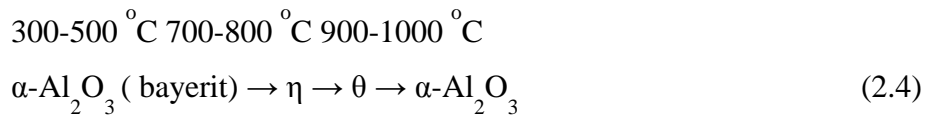
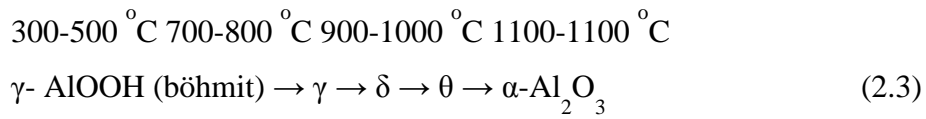
Şekil 2.2'de çeşitli başlangıç hidroksitlerinin sıcaklığa göre χ , gama, delta, kapa, eta, ve teta alümina fazları ile $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korondum)'ya dönüşümü görülmektedir. Bu dönüşümler alüminyum hidroksitlere ısı verilerek oluşturulmaktadır. Burada da görüldüğü gibi tüm geçiş alüminalleri gibsitin elde edilebilmektedir. Örneğin yalnızca gibsitin termal dehidroksilasyonu sonucu χ (χ), alümina oluşmaktadır ve artan sıcaklıkla kapa ve alfa alümina elde edilmektedir, ancak gibsitin vakum altında hızlı ısıtılmasıyla da ro alümina elde edilebilmektedir (302- 427°C) [15].



Şekil 2.2. Alüminyum hidroksitlerin termal değişimleri [15]

Alüminyum oksitinin birçok polimorfik türü vardır. Bunların kararlı son ürünü α - Al_2O_3 'dür. Herhangi bir alüminyum trihidroksit ya da oksihidroksitinin ısıtılmasıyla oluşabilecek geçiş ve son ürün alüminalar sıcaklığa bağlı olarak özellikleri ise Tablo 2.4'de verilmiştir [8].

Denklem 2.3 ve 2.4'de böhmit ve bayeritten α - Al_2O_3 geçiş sıcaklıkları ve alümina fazları verilmiştir [9].



Tablo 2.4. Korund ve geçiş alüminaların yapısal özellikleri [8]

Form	Kristal sistem	Birim latis uzunluğu, nm			Açı	Yoğunluk, gr/cm ³
		a	b	c		
Korund, α	Hegzagonal	0,4758	-	1,2991	-	3,98
Gama, γ	Tetragonal	0,562	0,780			
Delta, δ	Ortorombik	0,425	1,275	1,021	-	3,2
	Tetragonal	0,790	-	2,31	-	-
Eta, η	Kübik	0,790	-	-	-	2,5-3,6
	Monoklinik	1,124	0,572	1,174	103°20'	3,56
Chi, χ	Kübik	0,795	-	-	-	3
	Hegzagonal	0,556	-	1,344	-	-
Kapa, κ	Hegzagonal	9,71	-	0,1786	-	3,1-3,3
	Hegzagonal	9,70	-	0,1786	-	-

Alüminyum hidroksitlerin ısı işleminde oluşan fazların genel adı 'alümina' olup, 1000 °C'nin altındakilere "aktifleşmiş alümina" denir. 1150 °C' in üzerindeki ısı işlemlerde ise kalsine edilmiş α -Al₂O₃ (korundum) oluşmaktadır. Bu iki sıcaklık arasındaki fazların adı 'kalsine edilmiş β -Al₂O₃ ' olarak kabul edilmiştir. Kalsine edilmiş α alüminaya belirli işlemler uygulanarak 'kesme (tabular) alümina' ve 'erimiş (fused) alümina' elde edilebilmektedir. Şekil 2.2 'te alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri verilmiştir [15].

Araştırmalar göstermiştir ki, fazların dönüşüm sırası ve cinsi başlangıç malzemesinin fazına, dönüşüm sıcaklığı ise atmosferdeki havanın nem miktarına ve malzeme içerisindeki safsızlıklara bağlıdır.

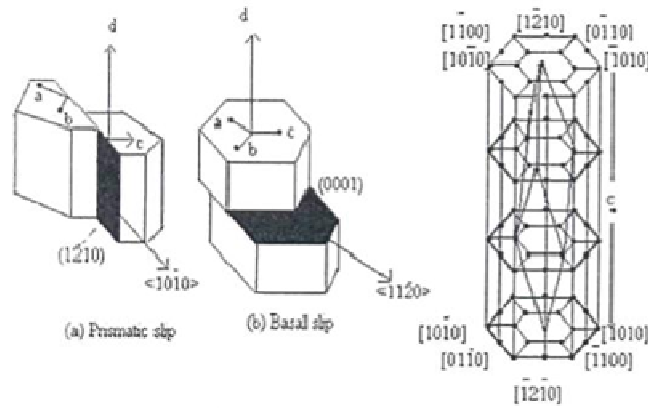
Bayer trihidratı kolayca böhmite, eta, teta ve alfa alüminaya dönüşür. Hidrotermal böhmite önce gama, delta, teta ve alfa alüminaya çevrilir. Bu isimlendirmeler X ışınları difraksiyonunda elde edilen değişik spektrumlara göre verilmiştir Diaspor ~500 °C de termodinamik olarak kararlı bir şekilde α -Al₂O₃'ü oluşturmaktadır. Gibsit veya bayerit son derece yavaş kurutulursa ~300 °C'de suyunu terk etmektedir. Bu yolla işleme giren bu madde, α -Al₂O₃ 'ü ve bu formda yaklaşık ~800 °C'de κ -Al₂O₃ formunu meydana getirir daha sonra 1300 °C civarında çok yavaş işlenerek alümina

elde edilir. Bu iki form, hidrotermal şartlar altında önce böhmit sonra diaspora dönüştürülebilmektedir. Erime noktasına kadar en kararlı faz hegzagonal kafes yapısına sahip α - Al_2O_3 olmasına rağmen, çeşitli katı çözeltileriyle ve diğer oksitlerle oluşan reaksiyonlar oluşan reaksiyonlar neticesinde değişik spinel ve diğer fazlar ile kafes yapıları da olabilmektedir. Bunlar; α -, (δ -, μ -, θ -, κ -, χ - Al_2O_3 şeklinde gösterilmektedir [15].

Ancak α - Al_2O_3 endüstriyel kullanımında en fazla uygulaması olanıdır, α - Al_2O_3 koordinasyon sayısı 6 ve valansı 3'tür, birim kristal kafesinde taban yüzeyindeki atomlar arası mesafe 0.4758 nm ve kafes yüksekliği ise 1.2991 nm dir. Alüminanın özellikleri doğrudan kristal yapıları ile ilişkilidir. Bayer prosesi ile elde edilen α alüminaların kristal yapıları ince hegzagonal plakalar ve nadir olarak üç köşeli plakalar halindedir. Plakaların kalınlığı değiştikçe kristal düzlemlerinde de değişiklikler olur. Kristallerin habit düzlemleri başlıca kalsinasyon sıcaklığı ve mineralizatörlerden etkilenir [15].

Klasik Bayer işlemiyle üretilmiş alüminaların tane şekilleri Şekil 2.3' de görüldüğü gibi plaka halinde olurken, doğada saf halde bulunan korund minerallerinin tane şekli ise tek kristalli blok halinde olmaktadır. Bu sayede aşındırıcı olarak da kullanılmaktadır. Daha öncede değinildiği gibi alfa alüminadan yapılan seramikler (yüksek gerilim direnci, yüksek sıkıştırma direnci, yüksek sıcaklıklara dayanım, yüksek dielektrik direnci, yüksek ısı geçirgenlik, ısı şoka dayanıklılık, kimyasallara dayanıklılık ve sert aşındırıcı bu gibi) üstün özellikleriyle tercih edilmektedir.

Bu üstün özelliklerinin asıl sebebi de kristal kafes yapısındanadır. Alfa-alüminanın en genel yapısı hegzagonal sıkı paket yapıda bulunmasıdır. Alüminyum atomları şekil 2.3' de olduğu gibi hegzagonal sıkı paket yapısından kaynaklanmaktadır. Deformasyonun gerçekleşeceği sınırlı kayma düzlemi vardır. Deformasyonun gerçekleşeceği sınırlı kayma düzlemi vardır. Deformasyon, başlıca kayma ve ikizlenme yolu ile olmaktadır.



Şekil 2.3. Alüminanın Hegzogonal Kristal Yapısı ve Kayma Düzlemleri[15]

2.1.6. Alüminanın kullanım alanları

Alüminanın % 90'dan fazlası alüminyum metali üretiminde, geri kalan kısmı da asındırıcı, refrakter ve kimyasal maddelerin yapımında kullanılmaktadır. Burada kullanılan alüminada yüksek saflık aranır [10]. Alümina, aşınmaya karşı dirençli oluşu, sertliği ve mekanik dayanım nedeni ile öğütücü değirmenlerin bilyelerinde, tekstil endüstrisinde kesici takımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca bu özellikleriyle merkezi ısıtma sistemlerinin sirkülasyon pompalarının yataklarında, otomobillerin soğuma sistemlerinde, zırh malzemesi olarak ve roket motorlarında da kullanılmaktadır [4]. Alümina seramiklerden en iyi bilinen askeri uygulaması ise hafif balistik panel yüzeylerinin balistik dayanımını artırmak için alümina seramik plakalar ile kaplanmasıdır [6]. Alüminadan poroz ve yoğun ürünler yapılır. Poroz ürünler genellikle ergimiş alüminadan yapılır. Yeniden kristalleşmiş poroz olmayan alümina, ergimis alüminadan daha saftır. Saf alümina, tamamen saydam olarak bazı cihazlarda kullanılmaktadır [10]. Bunların dışında biomalzeme olarak eklem ve diş protezlerinde de aynı özelliklerinden yararlanılmaktadır [4].

Bu malzemeler, 1900°C 'ye kadar çıkan yüksek sıcaklık fırınlarının astarı olarak kullanılır. Yüksek saflığı ve aşınmaya karşı direnci nedeniyle iplik mekiklerinde, sprey nozullarında kullanılır [10].

Elektronik sanayinde her yıl substrak malzeme olarak milyonlarca alümina parça üretilmektedir. Bujilerde yalıtım malzemesi olarak çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Termokapl tüpleri kaynak uçları, nükleer santrallerde parçacık hızlandırıcı, vakum odaları alüminanın kullanım alanları arasındadır [4].

2.1.7. Dünya da ve Türkiye’de alümina üretimi

1887 yılında Dr. Karl J. Bayerin alüminat çözeltilerinin dekompozisyonu ve 1892 yılında da boksitlerin alümina içeriğinin sodyum hidroksit çözeltisi ile yüksek ısı ve basınçta çözünürleştirilmesini gerçekleştirilmesinden bu yana, Dünya üzerinde alümina üretiminin % 95 kadarı bu metotla sağlanmaktadır. Bu prosesin uygulandığı ilk fabrika 1908 yılında Almanya’da kurulmuş ve çok hızla yaygınlaşmıştır [15].

Dünya boksit cevheri ve alüminyum üreticisi ülkeler incelendiğinde oldukça ilginç bir durumla karşılaşmaktadır. Alüminyum üretiminde önde gelen ülkelerin çoğu boksit rezervi bakımından son sıralarda bulunmaktadır. Tablo 2.5’ de verilen dünya rezervleri ve alüminyum üretimi değerlerinin kıtalara göre dağılımı bu konudaki çelişkiyi açıkça göstermektedir [15].

Ülkemizde alümina üretiminin tarihçesi çok yenidir. Türkiye de alüminyum üretimi Etibank’a ait Seydişehir Alüminyum Tesislerinde yapılmaktadır. 200.000 ton/yıl üretim kapasiteli Seydişehir Alümina Fabrikası 1973’ te işletmeye alınmış, 1974’ den itibaren alümina üretimine geçilmiştir [15].

Tablo 2.5. Dünya Boksit Rezervi ve Alüminyum Üretimi Değerlerinin Kıtalaraya Göre Dağılımı [15]

Kıta	Boksit Rezervi %	Alüminyum Üretimi %
Afrika	33	2,6
Okyanusya	33	2,9
Orta ve Güney Amerika	20	2,3
Avrupa	6	39,1
Asya	5	16,0
Kuzey Amerika	3	37,1

Seydişehir alüminyum tesislerinde alüminyum hidroksit, alüminyum sülfat, alümina ve alüminyum metali üretilmektedir. Bu üretim üniteleri dışında anot kekini üreten ve kriyoliti rejenere eden ünitelerde bulunmaktadır. Alümina fabrikasında yılda 460.000 ton boksitten 200.000 ton alümina üretilmektedir. Alümina tesisi öncesinde geçiş ürünü olarak üretilen alüminyum hidroksitin bir bölümü; su arındırma, kağıt ve tekstil endüstrisinde kullanılan alüminyum sülfat üretiminde (45.000 ton/yıl) kullanılmakta doğrudan boya ve kimya endüstrilerinde kullanılmak üzere satılmaktadır. Alüminanın ise 120.000 tonu; yılda 60.000 ton alüminyum üretmek amacıyla elektroliz ünitesine gönderilmekte, geri kalanı ise alümina olarak pazarlanmaktadır. Anot keki ünitesinde bir ton alüminyum için gerekli olan 540 kg anot keki üretilmektedir. Kriyolitın ise bir kısmı yeniden kazanılmakta, 750-800 ton/yıl'lık miktar kriyolit ünitesinden, 2500 ton/yıl'lık miktar ise dış alım ile sağlanmaktadır [15].

Günümüzde Türk alüminyum sektörü, Avrupa topluluğu ve ortada doğu ülkelerine yaptığı dış satım ile önemini ve gelişimini gün geçtikçe artırmaktadır. Ülkemizde alüminyum kullanımı kişi başına kişi başına 2 kg olup, bu miktar gelişmiş ülkelerin ortalamasına göre 5-6 kez daha küçüktür.

Bayer prosesinin dışında önerilen işlemlerin en önemlileri teşvik unsuru boksitten daha kolay bulunan ve ucuz olan hammaddelerin (Killer, Alunit, Andolusit) kullanılmasıdır.

Alüminanın genel üretim yöntemleri şunlardır [15]

1. Yaş asit prosesleri
2. Sol-jel metodu
3. Alkali fırın prosesi
4. Karbotermik proses
5. Elektrolitik proses
6. Yaş alkali prosesi

2.2.Talk

Talk, sulu bir magnezyum silikat olup, teorik formülü $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'dur. ideal bileşiminde %63,5 SiO_2 , %31,7 MgO ve %4,8 H_2O ihtiva eder. Beyaz, yeşilimsi şeffaf renklere, kaygan, masif görümlü ve yumuşaktır. Sertliği mohs cetveline göre 1-1,5 arasında değişir. Yoğunluğu $2,6-2,8 \text{ gr/cm}^3$ arasındadır. Kristal şekli monoklinikdir. Talk hammaddesinin ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır fakat ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır. Asitlerle bozunmaz [16].

Üretim ve tüketim alanları sınırlı olan talkın ülkemizde özellikle son yıllarda tüketimi giderek artmıştır. Endüstride talk kullanımının en büyük avantajı opaklık ve poroziteyi iyileştirmesi ile birlikte pürüzsüzlük sağlaması, kağıt üretiminde ise kağıdın sarılığını ortadan kaldırmasıdır. Talk aynı zamanda kullanılan bütün dolgu ve kaplama minerallerinin de en az aşındırıcı özelliğe sahip olanıdır. Başka bir avantajı da yüksek tabaka tutma özelliğidir.

Talk kullanımlarındaki gelişmelere bakılarak, özellikle polipropilen(PP) oto parçaları başta olmak üzere, plastiklerde kullanılan dolgu maddelerinin, büyümenin ana motoru olması beklenmektedir. Otomotiv alt sektöründeki durgunluğa rağmen, birim araç başına düşen PP tüketimi ile PP talebinin yüzyılımızın sonuna kadar sürekli artacağı ve bu pazardaki talk talebinin %7'lik bir yıllık büyüme göstereceği tahmin edilmektedir. Daha ılımlı büyüme hızlarıyla da olsa, kağıt pazarında da talep artışı beklenmektedir. Talkın kağıt dolgusu olarak kullanımındaki artış, şimdilik

Japonya'nın dışında mümkün görünmemektedir. Ancak, selüloz imalinde ziftin giderilmesi için talk kullanımı, özellikle ABD'de giderek artan bir ilgi odağı oluşturmaktadır. Sınai tesislerde atık su emisyonu denetimlerinin giderek daha sıkılaşması, zift tardı için, kimyasal reaktiflerden ziyade talk kullanımını cesaretlendirmektedir [16]

2.2.1.Talk çeşitleri

Talkın ticari olanları genellikle teorik saflıktan oldukça farklılıklar gösterir. Bu tür ürünler, saf talk minerali olduğu gibi talk ve talkın parajenezinde bulunan dolomit, kalsit, kuvars, diyopsit, serpantin, magnetit, pirit, tremolit - aktinolit ve mika gibi minerallerin değişik oranlarda karışımı halinde olabilirler [17].

Sabuntaşı (Soapstone): Mineral talk içeren masif formun adlandırılmasıdır. En az %50 mineral talk içermekte olup,elektriğe ve asitlere karşı dirençli, ısıya karşı dayanıklıdır.

Steatit: Yüksek saflıkta masif talklar için kullanılan bir terimdir. En yoğun kullanım alanı elektrik izolatörleri yapımıdır. Ancak steatit %1,5 dan az CaO ve Fe₂O₃ ve %4'ten az Al₂O₃ ihtiva etmektedir.

Profillit: Fiziksel özellikleriyle talka çok benzer ancak kimyasal bileşiminde Mg yerine Al içeren bir sulu alüminyum silikattır.

Lava: Blok talkları veya blok talklardan elde edilen son ürünleri ifade etmek için kullanılır.

Asbestin: Saf talk minerali kristal özelliklerinden nadiren lifsi görünümündedir.

Asbestin ise daha ziyade levha, ince tabaka veya mikaya benzer şekildedir.

Rensseleerit: Bileşimi talka çok benzer ise de yağlı ve yumuşak özelliği olmayan bir mineraldir.

Wonderstone: Güney Afrika Cumhuriyeti'nde bulunan bir masif profillit olup, rutil ve karbonlu bileşikler içeren kriptokristalen profillittir.

Fransız tebeşiri: Talkın masif çeşidi olup, boya ve kurşun kalem yapımında kullanılır. Ekonomik öneme sahip olan talk yatakları dolomitik kayaçların bölgesel veya kontak metamorfizmaya uğramasıyla, ya da magmatik kayaçların serpantinleşmesi ile oluşabilir. Talk oluşumu için en uygun alanlar magmatik kayaçlar ile sedimanter kayaç kontaktları, fay ve makaslama zonlarıdır. Metamorfik şistler içinde yer alan talk-şistlerde önemli olabilir [17].

2.2.2. Talkın özellikleri

Talk doğada bulunan en yumuşak minerallerden biridir. Tırnakla kolayca çizilir ve sertliği 1'dir. Talk, magnezyum, silis ve oksijenden oluşmuş sulu bir silikattır. Kimyasal formülü $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 'dir. Teorik olarak %63,5 SiO_2 , %31,7 MgO ve %4,8 H_2O içerir. Bu kompozisyon içinde sınırlı miktarlarda izomorf maddeler bulunabilir. Bunlar, çok az miktarlarda alüminyum, demir, mangan ve titanyumdur ve bunların bileşimine bağlı olarak da talk; beyaz, yeşil, gri renklerde bulunabilir. Talkın yoğunluğu 2,6-2,8 gr/cm^3 arasındadır. Kristal şekli monoklinikdir. Talk hammaddesinin ısı ve elektrik iletkenliği zayıftır fakat ateşe dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda ısıtıldığında sertleşir, katılaşır. Asitlerle bozunmaz.

Talk ince kesitte renksizdir. Kayaçlarda öz şekilli kristallerine hiçbir zaman rastlanmaz.(001) yüzeyine göre çok iyi dilinime sahiptir. Dilinim levhaları kolay eğilebilir ancak elastik değildir. Metamorfizma koşullarının yükselmesi ile talk, manyezit, kummingtonit veya olivine dönüşebilir. Atmosferik koşullar altında oldukça duyarlıdır. Ancak bozunmanın ileri evrelerinde manyezit ve kalsedona dönüşebilir [16-17].

Tablo 2.6. Talkın Mineralojik kompozisyonu (% olarak) [17].

	SiO ₂	MgO	CaO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O
TALK	63	32	-	-	-	-	-	3-7
SERPANTİN	44	43	-	-	-	-	-	3-13
KLORİT	33	36	-	-	-	-	-	5-14
ANTOFİLLİT	58	30	2	-	-	-	-	15-2.2
TREMOLİT	57	28	13	-	-	-	-	15-2.3
AKTİNOLİT	52	5	9	-	34	-	-	3
DİYOPSİT	56	18	26	-	-	-	-	-
FELDİSPAT	65	-	-	-	-	18	17	-
MAGNEZİT	-	48	-	52	-	-	-	-
DOLOMİT	-	22	30	48	-	-	-	-
KALSİT	-	-	56	44	-	-	-	-

2.2.3. Talkın üretimi

Dünyada ve yurdumuzda talk üretimi hem açık hem de kapalı işletmeler şeklinde yürütülmekte ancak kaliteli talk yataklarında damar boyunca galeri açılarak talk üretimi yapıldığı da bilinmektedir. Geleneksel patlatma metodları da kullanılarak yapılan kazı işlemleri ile çıkarılan hammadde, kalifiye işçiler tarafından kaba bir ayırma tabi tutularak stoklanıp parça cevher olarak satılır. Ya da ileri talk ürünler (mikronize veya ultra mikronize) eldesi yoluna gidilir.

Dünyada parça cevherin işlenerek ileri talk ürünleri elde edilmesinde; köpük flatasyonu, sedimantasyon, hidrosiklondan geçirme, hava ve yağ manyetik seperetasyon, santrifüj boylaması, sprey kurutma ve yağ öğütme teknikleri uygulanmaktadır. Talkta aranan özellik çok beyazlık olduğundan hiçbir şekilde rengi bozulmamalıdır. Özel isteklere karşı bazı kırıcı ve öğütücüler kullanıldığı bilinmektedir. Örneğin kağıt dolgusu ve kaplama sanayi 5 mikrondan daha ince tane boyutu istendiğinde mikronize öğütme usulü kullanılmalıdır.

Kozmetik sanayinde kullanıma uygun tenörlü talklar, öğütmeden sonra kumaştan elenerek boyutlanmaktadır. Talklar genellikle kuru öğütme metodu ile ayklanır. Fakat kuru ve yaş metotlar beraber uygulanabilir [17].

2.2.4. Talkın kullanım alanları

Talk; seramikte, boya yapımında, çatı kaplamasında, haşarat ilacı üretiminde, kauçuk ve kağıt sanayisinde, kozmetik ve farmakolojide, asfalt dolgu maddesi yapımında, hayvan yemi ve gübre üretiminde kullanılır. Kullanım amacına göre, yumuşaklığı, yağ absorpsiyonu, nem oranı, erime noktası, özgül ağırlığı, ısı ve elektrik iletkenliği ve kimyasal yapısı önemlidir [17].

Seramik sanayisinde; Talkın ısı ile genleşme özelliğinin çok az olması nedeniyle banyo ve mutfak seramiklerinde ve elektrik sobalarının plakalarında kullanımını sağlamıştır. Seramik sanayisinde kullanılacak talkta fiziksel ve kimyasal yapı bakımından homojenlik istenir. Ayrıca, tane iriliği ve dağılımı ile pişirme rengi de önemlidir. Bileşiminde manganez ve demir istenmeyen impuritelere sahiptir. CaO % 0,5 FeO % 1,5 ve Al₂O₃ % 4'ten fazla olmamalıdır. Elektroseramik ve sırlamada kullanılan talk saf magnezyum silikattır. Ayrıca kloritsiz kompakt talk (steatit) kullanılabilir.

Boya sanayiinde; Lif ve yaprak özelliğine sahip talklar, yağ absorblama özelliğinden dolayı boya ve benzeri yağ yapımında kullanılmaktadır. Boya sanayinde kullanılan talk öğütüldüğünde son derece beyaz ve tenörü yüksek olmalıdır(%98,5). Ayrıca 325 mesh'lik elekten geçebilmelidir. Talk lifi boya tabakacıklarının birbirine ve yüzeye kenetlenmesini sağlar. Ağır boya materyallerinin çökmesini önleyip, boyanın daha homojen olmasını sağlar.

Çatı kaplamasında; Bu iş için genellikle kalitesiz talk kullanılmaktadır. Bu yüzden hammaddede beyazlık ve saflık aranmamaktadır. Aranılan özellikler tane boyutu ve dağılımı ile yağ emme özelliğidir.

Haşarelere karşı; Talk haşare öldürücü ilaç yapımında da kullanılmaktadır. İlaça toksit etki, istenen yoğunluk ve az aşındırıcılık özelliklerini kazandırır.

Kağıt sanayinde; Talk, yumuşaklığı,tane boyutu,mürekkep emme özelliği ve suda erime özelliği ile kağıt sanayinde rahatça kullanılır. Ancak kullanılacak talkın CaCO_3 oranı %2-5'ten fazla olmamalı ve başka mineral içermemelidir.

Kauçuk sanayinde; Talk, bir çok sentetik lastik,plastik ve kauçuk üretiminde doldurucu olarak kullanılmaktadır. Maddeye sıkı bir doku kazandırır.

Plastik sektöründe; Plastik sektöründe, talkın kuvvetlendirici etkisi sayesinde ısıya karşı koruma sağlanır ve kalıp çekmesi azalır. Talkın ayrıca bozuk film yüzeylerindeki bloklaşmanın önlenmesi amacıyla, soğuk kaynak yapılarak yüzeyin sertleşmesini sağlamaktadır.

Kozmetik ve Farmakolojide; Talkın istenilen tane boyutunun elde edilmesi mümkün olduğundan kimyasal saflığı ve kayganlığından dolayı kozmetik ürünleri ve ilaç üretiminde kullanılmaktadır. Bu sanayide kullanılan talkta aranan özellikler, içerdiği lifsi ve sert minerallerin, azlığı, arsenik ve demir miktarının düşük olmasıdır.

Döküm sektöründe; Pota malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Lastik sektörü; Dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [16].

2.2.5. Talkın Türkiye'deki rezervleri

Türkiye'de bilinen talk yatakları, ya metamorfizma sonucu ya da hidrotermal ayrışma ile bazik ve ultrabazik kayalarda oluşmuştur. Ülkemizde her kalite talkın varlığı bilinmekte ancak saf olmayan talklar flotasyon ve benzeri selektif ayırıcı metotlarla temizlenerek yüksek saflık elde edilmeye çalışılmaktadır [17].

Ülkemizde bilinen talk yatakları Aydın, Balıkesir, Bolu, Eskişehir, Sakarya ve Sivas illerinde bulunmaktadır. 106 bin tonu görünür olmak üzere toplam rezerv 1.158.000

ton'dur. Kütahya ve Afyon'da da bazı zuhurların işletildiği bilinmektedir. Sivas'ta Gürlevik Dağının güney yamaçlarındaki neojen yaşlı kırmızı killere içerisinde bulunan yumrulu talk yataklarının rezervlerinin önemli ölçüde artma imkanı vardır.

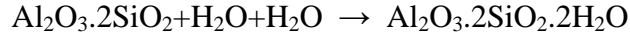
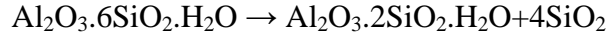
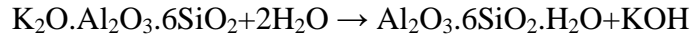
Tablo 2.7. Türkiye'de Bilinen Talk Yatakları ve Rezerv Durumu (Ton) [17]

TALKIN BULUNDUĞU BÖLGELER	GÖRÜNÜR REZERV	MUHTEMEL REZERV	MÜMKÜN REZERV	TOPLAM REZERV
Aydın / Bozdoğan	50.000	200.000	250.000	500.000
Balıkesir / Kepsut , Örenli	-	-	20.250	20.250
Balıkesir / Erdek , Kızaklıköyü	5.000	15.000	-	20.000
Balıkesir / Erdek , Yanuçifliği	800	5.000	-	5.800
Balıkesir / Erdek , Rahmimerası	-	1.000	-	1.000
Bolu / Mudurnu, Dereköy, Gözlübaşı	250	250	-	500
Eskişehir / Mihaliççik	-	-	400.000	400.000
Eskişehir / Biçer	-	10.000	-	10.000
Sakarya / Sapanca, Nailiye	6.200	-	-	6.200
Sivas / Zara, Örencik	44.296	150.310	-	194.606
TOPLAM	106.546	381.560	670.250	1.158.356 (Ton)

2.3. Kaolen

Kaolin, kil mineralleri sınıflandırması içinde bir grup kil mineraline verilen isimdir. En önemli minerali Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) olan grubun diğer mineralleri dikit, nakrit ve halloysittir. Kaolinit alüminyum hidro silikat bileşimli bir kil mineralidir. Kaolin terimi altında çeşitli jenetik modellerle oluşmuş kaolin türleri ve kaolinitik killere yer almaktadır [18].

Kristal yapılarına göre yapılan kil sınıflandırmalarında, eş boyutlu ve bir yönde uzamış olanlar Kaolinit grubu olarak diğerlerinden ayrılmaktadır. Oluşum itibariyle, feldspat içeren granitik veya volkanik kayaların feldspatlarının altere olarak kaolinit mineraline dönüşmesi sonucu kaolinler oluşmaktadır. Ana kayaç içindeki alkali ve toprak alkali iyonların, çözünür tuzlar şeklinde ortamdan uzaklaşması sonucu Al_2O_3 içeren sulu silikatça zenginleşen kayaç kaoliniti oluşturur [18].



Kaolinit

Bu oluşum modeline göre altere olan ana kayacın taşınmadan yerinde kalması sonucu kaolinit yatakları oluşur. Ana kayaçların bozunma öncesi taşınıp, taşındıktan sonra depolanması veya bozunma sonucu taşınıp sedimanter yataklarda depolanması sonucu kaolinit bileşimli kil yatakları oluşur. Bu birliktelik literatürde kavram kargaşası yaratmakta olup, bunu verilen sınıflamalarda görmek mümkündür [18].

2.3.1. Kaolinde kaliteyi belirleyen unsurlar

Ana kayaç olan tüfler veya granitler içinde kaolinleşmeyi sağlayan sular, ana kayaç parçacıkları ile birlikte silikat bünyesinde olan SiO_2 , K^+ , Na^+ , Fe_2O_3 , S, CaO, MgO kısmen orijinal bünyeden uzaklaştırılmakta ya da suların tesiri sonucu çeşitli bileşenlere dönüşmektedir [18].

SiO_2 , silika, orijinal kayaç bünyesinde belirli kısmı Al_2O_3 ile birleşerek kaoliniti meydana getirmekte, fazlası ise dışarıya atılmaktadır. Kaolinleşmeyi sağlayan eriyiklerin dışarıya atılması sırasında silisin belirli bir kısmı cevherleşme yüzeyinde demirli-silisli şapka şeklinde kabuk halinde kalmaktadır. Dışarıya atılamayanlar ise cevherleşme içinde serbest silis taneleri şeklinde veya kaolinleşme içinde opal (silis) bantları şeklinde kalmaktadır. Kaliteyi belirleyen en önemli unsurlardan olan silislerin bünyeden yoğun olarak atılması halinde kaliteli kaolin cevheri meydana gelmektedir. İçinde serbest silis tanesi olarak kalan kaolinler ise, daha kolay ayrıştırılabildiğinden süzülebilir kaolin niteliği kazanmaktadır [18].

Fe₂O₃: Orijinal kayaç bünyesinde yer alan demirin kaolin içinde olmaması istenilen en önemli kriterden biridir. Ancak kimyasal işlem sırasında demirin belirli bir kısmı kaolinleşme sırasında uzaklaştırılmadan kalmaktadır [18].

Alkaliler ve Al₂O₃: K₂O + Na₂O, Kaolin oluşunda belirtilen feldspatların bozunması sonucu kaolinleşme olmaktadır. Feldspat K₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Potasyum), Na₂O.Al₂O₃.6SiO₂ (Albit) ne kadar fazla bozunursa, ortamdan o kadar fazla K₂O ve/veya Na₂O atılmaktadır. Bunların atılması (ortamdan uzaklaştırılması) ne kadar fazla olursa, kaolinleşmeyi belirleyen Al₂O₃ oranını o kadar artacaktır [18].

İdeal Kaolin Bileşimi: Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O olup kaolinitte;

SiO₂ (Silika) % 46.54

Al₂O₃ (Alüminyum Oksit) % 39.50

H₂O (Su) % 13.96

% 100.00

Kaolin içindeki Al₂O₃ haricindeki diğer bileşenlerin yüksek olması demek, Al₂O₃ oranının idealden (% 39.50'den) az olması demektir. Bu da kalitesinin daha düşük olması demektir. SO₃ (Kükürt) ve Alunit: Kaolinleşmeyi sağlayan kimyasal işlem sırasında ortamda elementer S varsa; H₂SO₄ + (Sülfürik Asit) oluşacaktır. Kaolinleşme işleminin olabilmesi için ortamdan uzaklaştırılabilecek madde, alkalilerden K₂O olup, bunun çözünmesi sırasında bazen tamamı uzaklaştırılmamakta ve ortamda bir miktar K kalmaktadır. K, ortamda çözünür halde bulunan; Al₂O₃ 2(SO₄)₃ + H₂O → 2 Al(OH)₃ + H₂SO₄ şeklinde çözümü Al⁺³ suda çözünen Si(OH)₄ ile birleşerek kaolinit oluşur. Ortamda K geldiği zaman K mevcut Al₂(SO₃)₃ ile birleşerek alunit KAl(SO₄)₂. 12 H₂O oluşacaktır. Bu nedenle kaolinin bileşiminde alunit varsa K₂O oranı ile SO₃ den dolayı ateş zayıyatı yüksek çıkmaktadır.

FeS₂ (Pirit) : Kaolinleşme işlemi sırasında Fe açığa çıkması ve ortamdaki S ile birleşmesi sonucu bazen demir sülfür bileşiği olan piritler saçılmış halde kaolinleşme içinde (daha ziyade taban ve yan kısımlarda) gözükmektedir.

Ortamda K atılımı olması halinde SO_4 'ün belirli kısmı kalacağı için kaolinlerde alunit olması (maksimum % 0.5'e kadar SO_4) normal sayılmakta olup, SO_4 'ün tamamının ortamdaki atılmadığını göstermektedir [18].

2.3.2. Kil ve kaolin sınıflaması

Killer, mineralojik özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılmıştır. Bu özelliklerin başında kristal yapıları gelmektedir. Kristal yapılarına göre killerin sınıflama tablosu aşağıdadır.

Tablo 2.8. Killerin Kristal Yapılarına Göre Sınıflandırması [18]

Tabaka	Grup	Cins
2 Tabakalı Olanlar	Kaolinit Grubu a)Eş Boyutlu olanlar b)Bir Yönde Uzamış olanlar	Kaolinit,Dikit Halloysit
3 Tabakalı Olanlar	Smektit Grubu İllit Grubu Vermikülit Grubu	Montmorillonit Bediellit,İllit Vermikülit
4 Tabakalı Olanlar	Klorit Grubu	Klorit
Zincir Yapısı Olanlar	Sepiyolit Grubu	Sepiyolit Atapulgit Paligorskit

Kil sınıflama tablosundan anlaşılacağı gibi kaolinit, bir kil minerali olup, 2 tabakalı ve eş boyutlu özelliğinden dolayısı diğer kil minerallerinden ayrılmaktadır. Bu ayrılma kristal yapısı dikkate alınarak yapılan bir mineralojik sınıflamadır. Fiziksel özellikleri ve bulunduğu ortam şartı nedeniyle kaolinleşme, orijinal ana kayacın alterasyon (bozunma) işleminin yerinde gerçekleşmesiyle oluşan cevherleşmedir. Yani bir kaolin yatağını bir kil yatağından ayıran en önemli fiziksel faktör, cevherleşme ile orijinal kayacın aynı yerde olmasıdır. Kil yatakları ise taşınarak depolanmış yataklardır. İster kaolin yatağında ister kil yatağında ana mineral kaolinit olması halinde, kaolin olarak sınıflandırılabilir. Kil yatağında orijinal birincil mineralin başka mineral olması halinde kaolinden ayrılarak halloysit, illitik kil, montmorillonitik kil v.s gibi isimlerle orijinal kaynaktan itibaren ayrılmaktadır.

Killerin sınıflandırılmasında ve terminolojide tam bir birlik sağlanamamış ve uzun yıllar tartışılmıştır. Ross ve Kerr kaolin ismini bir grub mineral (kaolinit, dikit, nakrit, ve halloysit) için kullanmış, bazı yazarlarda petrografik bir tanımlama olarak kaolin grubunu kil minerallerinden oluşmuş bir kaya ismi olarak kullanılmışlardır. “Kandites” ismi Brown tarafından kaolin grubu kil mineralleri için önerilmiş ve kabul görmemiştir [18].

Killerin bu mineralojik sınıflamasının yanında özellikle seramik hammaddecilerinin kaolinitik kil olarak adlandırdıkları karışımlarda birincil kil minerali kaolinitdir. Çin kili (China Clay) İngilterede Devon ve Cornwall’de yerinde oluşmuş, kuvars, mika ve feldspat içeren birincil kil minerali olarak kaolinit içeren bir kildir ve Düvertepe Kili/Kaolini oluşumları ile benzerdir. Ballkili denilen hammadde kaoliniti birincil kil minerali olarak içeren sedimanter olarak oluşan bir hammaddedir, genellikle yüksek organik malzeme içeren ve tane boyu olarak Çin kiline göre çok ince taneli ve plastisitesi ve kuru dayanımı yüksek bir kildir. Pişme renkleri ve düşük refrakterliği ise dezavantajdır. Ülkemizde İstanbul ve Söğüt killeri içinde birincil kil minerali olarak kaolinit içeren seviye ve killerde ball kilidir. Ateş kili kömür yatakları ile ilgili olarak oluşan sedimanter, ince taneli kaolinitik bir kildir ball kilinden tek farkı daha az alkali içermesi ve bu nedenle refrakter özellik göstermesidir. Renklendirici impürterler içerir. Tuğla-kiremit toprakları diye isimlendirilen bir kısım killer yüksek demir içerikleri ve birincil olarak genellikle illit minerali içerikleriyle karakterize olurlar, kalsiyum ve organik madde içerikleri de yüksektir.

Oluşum farkından dolayı, Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi ile orijinal mineralleri kaolinitten oluşan taşınmış kil yatağı arasında kaolinit minerallerinde de farklılıklar olmaktadır.

Bunlar;

- Yerinde oluşmuş kaolin cevherleşmesi içindeki yabancı maddelerin sedimanter kil yatağından daha az olması nedeniyle görünüşleri daha beyaz ve pişme renkleri daha beyazdır.

Tablo 2.9. Dünya Kullanım Alanlarına Göre Kaolin Tüketim Oranları [18]

TÜKETİM ALANLARI	KULLANIM YÜZDESİ
FAYANS	Max.%20
PORSELEN	% 40-45
SIHHİ TESİSAT	% 30-40
KAĞIT DOLGU	Avrupa %40,ABD %80
KAPLAMA	Avrupa %40,ABD %80
FRİT SIR	% 10
ÇİMENTO	% 30
ÇANAK ÇÖMLEK	% 25
ELEKTRO PORSELEN	% 20
VİTRİFİYE	% 20-30
YER KAROSU	-

2.4. Kordiyerit

Kordiyerit, halka silikat (cyclosilicate) silikatlarından ve magnezyum alüminyum silikat (MAS) bileşiklerinden biridir. Doğada tek başına yaygın olarak bulunmamaktadır. Genellikle, tipik olarak uygun kompozisyonlu amfibolit ve granülit yüzeylerde bulunan metamorfik bir mineraldir. İdeal ve basit formülü (Mg, Fe)₂Al₄Si₅O₁₈ olan doğal kordiyerit, stokiometriden de anlaşılacağı gibi ağırlıklı olarak Mg ve Fe katı çözelti tip içeriklere sahip olsa da demir içeriği yüksek doğal kordiyeritlere pek rastlanmaz ve kordiyeritler çoğunlukla Mg içeriğince zengin bileşime sahiptir [19-21].

Kordiyerit, mineral koleksiyonlarınca iyi bilinen veya popüler olan bir mineral değildir. Bununla beraber, süs taşı türü iyi bilinmekte ve süs taşı koleksiyonları arasında oldukça popülerdir. Süs taşı türü "iolit" ve "diklorit" olarak isimlendirilmektedir. Mavi–menekşe rengi oldukça çekicidir ve hafif morumsuluğu olan mavi safire benzemektedir. Kordiyeritin kayda değer en önemli karakteristiği yönlerine bağlı renk değişimleridir. Örneğin süs taşı kordiyerite bir yönden

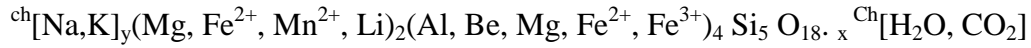
bakıldığında mavi veya mavi – menekşe arası renk görünürken, bir başka yöndeki rengi sarımsıdır.

Doğada kordiyeritin ortorombik ve hegzagonal iki kristal (poli) formuna rastlanmaktadır. Ortorombik kristal yapılı kordiyeri ilk kez Fransız jeolog ve minerolog Pierre Louis Antonie Cordier (1777 – 1861) tarafından keşfedildiğinden, bilim insanına atıfla ” cordierite” (kordiyerit) adı verilmiştir. Hegzagonal kristal yapılı kordiyerite Hindistan’da (India) rastlandığından, bu yer veya bölgeye atıfla “indialit” adı verilmiştir. İlk indialitlere Bokaro kömür alanındaki “ergimiş sedimentlerde” rastlanmakla beraber, birkaç diğer “doğal oluşumlarda” da görülmüştür. Doğada az bulunan bu minerallerin en yaygın olanı ortorombik yapılı olanıdır. İndialit doğada daha az yaygınlıktadır [22, 23].

Sentetik kordiyeritin tarihçesi Rankin ve Mervin’in (1918) MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi üzerinde yaptıkları çalışmalara dayanmaktadır. Bu tarihten sonra, Rankin ve Mervin’in söz ettiği “kordiyerit bileşiği “ üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır. Grossner ve Mussgnung (1921) kendi XRD çalışmalarına dayanarak, kordiyeritin halka silikat minerali olan Beril ile eş yapılı (izomorf) bir silikat olduğunu vurgulayarak, kordiyerite ilişkin ilk formülü bu minerale benzeterek $^{IV}(\text{Me}_2\text{Al})^{IV}\text{Al}_2^{IV}(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$ şeklinde önermişlerdir (Formülde IV ve VI, parantez içindeki elementlerin (atomların) oksijenle koordinasyon sayılarını vermektedir).

Bir halka silikat olan kordiyeritin yapısal analizinde iki tür halka tanımlanmaktadır. Bireysel her bir halkanın üstten görünümü hegzagonal şekle sahiptir. Hegzagonal halkaların üst üste dizilmesiyle oluşan kristal yapıda, üstten bakıldığında hegzagonal halka merkezleri ile sonsuz kanallar meydana gelmektedir. Halkalardan biri sürekli ve yan yana halkalar şeklinde x ve y (yatay eksen) bir birlerine bağlı iken diğeri bir birinden bağımsız halkalar şeklindedir. Yana sürekli halkalar oktahedra (M atomlarından oluşan tetrahedra) ve tetrahedraların (T₁ atomlarından oluşan tetrahedra) bir araya gelmesiyle oluşmuşken, bağımsız bireysel halkalar tamamen tetrahedralardan (T₂ atomlarından oluşan tetrahedra) oluşmaktadır. Doğal kordiyeritlerde safsızlık olarak bulunan Li ve Mn²⁺, kordiyeritin oktahedral bölge atomları olan Mg ve Fe atomları ile aynı latis konumlarında yer alabilmektedirler. T₁

tetrahedral bölgelerin çoğu Al^{3+} iyonlarından oluşsa da bazen Be^{2+} safsızlık olarak bulunabilir. Bazı çalışmalara göre, T_1 bölgelerinde Fe^{3+} daha az olmak üzere, düşük içeriklerde Fe^{2+} ve Fe^{3+} bulunabiliyor. Safsızlık içerikleri kordiyeritten kordiyerite değişen doğal kordiyeritlerin genelleştirilmiş formülü aşağıdaki gibi verilmiştir. Burada x ve $y < 1$ dir [21].

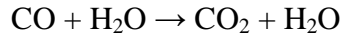
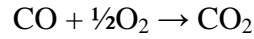
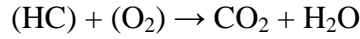


Genelleştirilmiş formülden de görüleceği gibi, doğal kordiyeritler su içermektedir. Sugiura (1959) ve Liyama (1960) mineraldeki suyun, kanallarda moleküler su (H_2O) ve tetrahedral gruptaki O_4 ile değişimli $(OH)_4$ kristal suları olabileceği şeklinde tartışmışlardır. Bu tartışmalara sonraları Smith ve Schreyer de (1962) karılmışlardır [24].

2.4.1. Uygulama alanları

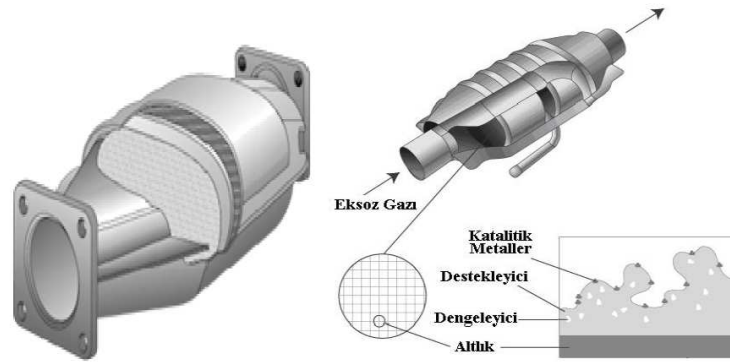
Kordiyeritler, özellikle düşük ısıl genişleme karakteristiklerinden kaynaklanan yüksek ısıl şok dayanımları nedeniyle kordiyerit cam seramikler ve yüksek yoğun kristaller şeklinde, safsızlık içermeyen kristal içerikler veya kompozitler halinde oldukça yaygın uygulama alanlarına sahiptir.en belirgin ve yaygın olarak katalistler için mükemmel altlık malzemesi olmaları nedeniyle yıllardır otomobillerde katalitik konverter altlıklar olarak kullanılmaktadırlar [25, 26].

Katalitik konverter altlıklar otomobillerin eksoz gazları çıkış bölgesine yerleştirilen ve genellikle bal peteği şeklinde ince uzun yolluklara sahip monolitik bir malzemedir. Bal peteği şeklinde ince uzun yolluklardan oluşuyor olması, eksoz gazların bir büyük kütle halinde çıkmasını engelleyerek, yüksek yüzey alanlı (parçalanarak) çıkmasını sağlamaktadır. Kordiyerit altlıkların yüzeyi oksidasyon reaksiyonları için katalist platin yüzeylerle temasları sonucu oksitlenerek tam yanmaları sağlanmaktadır. Bu sayede, neredeyse tüm gaz kütlelerinin altlık yüzeydeki katalistlerle teması sağlanmaktadır. Kordiyerit monolit altlık yüzeylerde gerçekleşen örnek reaksiyonlardan bazıları aşağıda verilmiştir.



Karbonların tam yanmasını sağlayan bu uygulamaların yanında NOx'lerin seçici indirgenmesi, alkollerin seçici hidrojenleştirilmesi, buharlaşabilir organiklerin kontrolü gibi petrokimyasal ve diğer endüstrilerdeki kullanımları gibi benzer uygulamalar da vardır.

Benzer mikroelektronik altlıklar, güneş panelleri/hücreleri (solar cell) ve elektronik parçaların paketlenmesi uygulamalarında kullanılan veya özellikle alümina yerine potansiyel aday malzemelerdir. IBM' in yarı iletkenler için kullandığı ilk seramik altlık malzeme kordiyerittir. Elektronik uygulamalarda altlık malzemeden beklenen performans miniklik, yüksek yoğunluk ve yüksek hızda sinyal ilerlemesi gibi özellikleri sağlamasıdır [28, 29].



Şekil 2.4. Bal peteği şekilli katalitik konverter [26]

Kordiyeritlerin bal peteği şekilli katalitik konverter altlıklarından en üst düzeyde yararlanabilmek için “petek duvarı kalınlığını azaltarak birim yüzeye düşen hücre sayısını artırmak” gerekmektedir. Bu nedenle, altlık malzemelerde ısıl şok dayanım yanında göreceli olarak yüksek mukavemet özelliği de aranmaktadır [28].

Kordiyeritin önemli uygulama alanlarından biri de fırınlardır. Yüksek ısıl şok dayanımları nedeniyle yalıtkan ve (1250°C'a kadar) refrakter kaplamalar fırın

döşeme malzemeleri olarak doğrudan veya metal yüzeylerine refrakter kaplamalar olarak kullanılmaktadır. Kordiyerit, ayrıca gaz türbin motorları için (endüstriyel) ısı eşanjörleri olarak ve elektriksel porselen, cam seramiklerin kristal fazı ve seramik matris kompozitler gibi çok sayıda seramik ürünlerde “ana faz“ olarak ta kullanılmaktadır [29-31].

Kordiyerit, kimyasal etkilere yüksek dirençleri nedeniyle korozif kimyasallara karşı tüpler olarak, gözenekli altlık malzemeler olarak yüksek sıcaklık toz tutucu sıvı filtreleri olarak da kullanılmaktadır [32].

Elektrikli fırınlarda ısıtıcı elemanların dizildiği refrakter tuğla, çubuk, kaset, tabla, geleneksel seramik yağ ürünleri (tünel) fırınlara taşıyan araçlarda ürünlerin dizildiği destek çubuk ve ayakları, brülörlü fırınlarda brülör ucu ve brülör kontak izolatörü, buji, iç yanmalı motorlarda metal üstü refrakter kaplama, buhar tüpleri, bobin makaraları, sigorta çekirdekleri gibi malzemeler kordiyeritten yapılmaktadır [31].

Kordiyeritin başlıca kullanım alanları şunlardır:

Katalitik konverter altlıkları

Çok katlı elektronik devre altlıkları

Ses yalıtım elemanları

Katı sıvı ayırma filtreleri

Fırın yapı malzemeleri;

Isı yalıtım malzemeleri

Yüksek ısıl şok direnç malzemeleri

Mikrodalga ısı ve elektromagnetik dalga absorplama elemanı olarak

Fiber katkılı seramik kompozitlerde

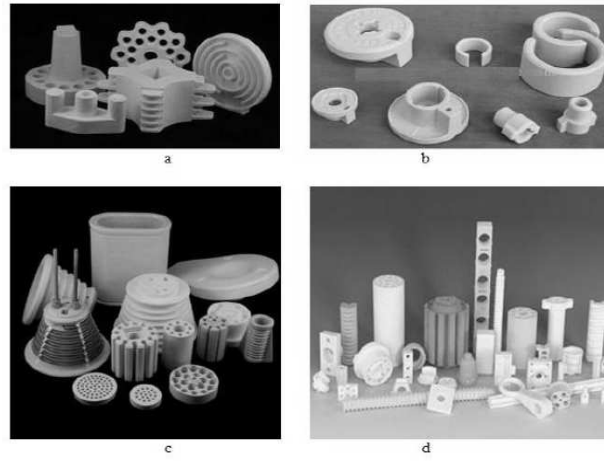
Mullit-kordiyerit kompozit seramikleri olarak yarı iletken aygıtlarda

Işınlara karşı hassas elektriksel yalıtım malzemesi üretiminde

Seramik ısı değıştircilerde

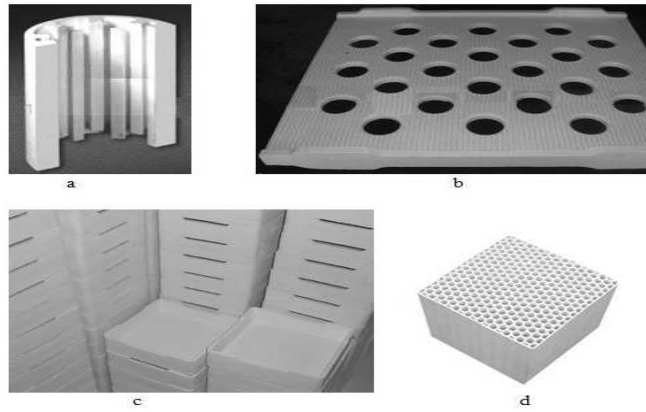
Termoelektrik dönüşüm malzemelerinde

Motor pistonlarındaki gibi metal üstü kaplamalarda kullanılır.



Şekil 2.5. Kordiyeritten üretilen çeşitli elektronik ürünler [32]

- a) Elektrik direnç boruları ve ısıtma konsolu
- b) İzolatör ısıtıcı elemanlar
- c) Elektrik ısıtıcı konsollar ve ısıl şok direnç elemanları
- d) İzolatör



Şekil 2.6. Çeşitli alanlarda kordiyerit ürünler [32]

- a) Elektronik radyatör bloğu/peteği
- b) Karo sandıkları
- c) Karo, porselen gibi ürünler için levhalar
- d) Katalitik konverter altlıklar

2.4.2. Kordiyerit ve yapısı

2.4.2.1. Kordiyeritin kristal yapısı

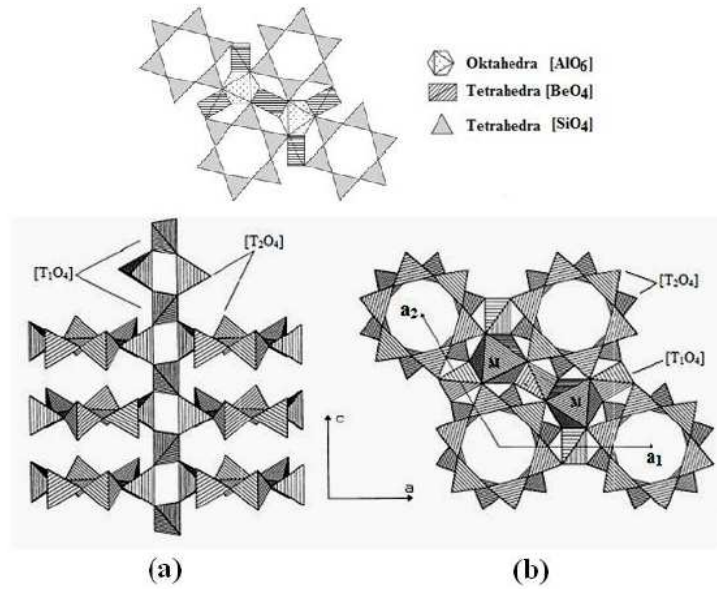
Kordiyeritin (veya indialitin) idealize edilmiş bileşimi $(Mg, Fe, Mn)_2Al_4Si_5O_{18}$ şeklinde verilmekle beraber, doğal kordiyeritlerde Mn miktarı oldukça azdır. Benzer şekilde, doğada $Fe/(Fe+Mg) > 0,5$ içerikli kordiyeritlere de rastlanmamaktadır. Bununla beraber, yapısal analizlerde Mg ve Fe kristal yapının aynı atomsal pozisyonlarını paylaştıklarından, magnezyum alüminyum silikat (MAS) bileşiği olarak kordiyerit, $Mg_2Al_3Si_5AlO_{18}$ bileşimi (kordiyerit) ile $Fe_2Al_3Si_5AlO_{18}$ bileşimi (sekaninaite) arasında iki uç mineralin katı çözeltili şeklindedir. Katı çözeltili serisi cinsinden doğal kordiyeritler $(Mg,Fe)_2Al_3Si_5AlO_{18}$ şeklinde ifade edilmektedir[32]. Berille eş yapıya az sayıda doğal mineral ve sentetik bileşik vardır.

Tablo 2.10. Beril yapıya mineraler [32]

MİNERAL	[MO ₆]	[TO ₄]	O ₁₈
Beril	Al ₂	Be ₃ Si ₆	O ₁₈
Bazzite	Se ₂	Be ₃ Si ₆	O ₁₈
Sekaninaite	Fe ₂	Al ₄ Si ₅	O ₁₈
Stoppanite	Fe ₂	Be ₃ Si ₆	O ₁₈
Kordiyerit	Mg ₂	Al ₄ Si ₅	O ₁₈
İndialite	Mg ₂	Al ₄ Si ₅	O ₁₈

Beril ile kordiyerit izomorf katılar olmalarına karşın, bu iki madde birbiri içinde sınırlı çözünürlüklere sahiptir. Berilin kordiyerit bünyede mol çözünürlüğü \approx % 4 dolayındadır. Her iki mineral arasında, bu mineralleri meydana getiren atom farklılığının yanında, bu atomların oksijenle oluşturdukları polihedralar arasında da farklar vardır. Her iki mineralde Al ve Si ortak atomlar olmalarına karşın, yapısal konumları birbirinden farklıdır. Beril mineralinde Al³⁺ iyonları/atomları oktahedral bölgede [AlO₆] bulunurken, kordiyerit mineralinin oktahedral bölgelerinde Mg²⁺ iyonları/atomları [MgO₂] bulunmaktadır. Beril yapısında [T₁O₄] tetrahedralarında tamamen Be²⁺ iyonları/atomları bulunurken, kordiyeritin [T₁O₄] tetrahedralarından 2 tanesinde Al [AlO₄] 1 tanesinde Si [SiO₄] tetrahedraları bulunmaktadır. Benzer

durum, $[T_2O_4]$ tetrahedraları için de geçerlidir. Berilde $[T_2O_4]$ tetrahedraların tamamı Si^{4+} iyonlarından/atomlarından oluşurken, kordiyerit yapısında bu tetrahedraların 2 tanesi (bazı kaynaklarda 1 tanesi $[AlO_4]$ tetrahedralarından oluşmaktadır [32]).



Şekil 2.7. Kordiyeritin kristal yapısında üç boyutlu olarak düzenlenmiş polihedranın şematik çizimi [32]

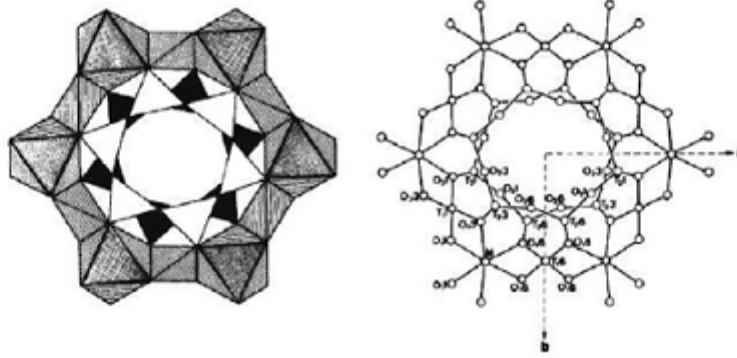
- a) Tetrahedraların (T_1 Alümina ve T_2 Silika tetrahedraları) halka ve zincir oluşturması
- b) Tetrahedralar ve Oktahedraların $[001]$ düzlemine paralel olarak gösterimi

Tablo 2.11. Kordiyerit ve Beril Minerallerinin Bileşimsel ve Yapısal benzerlikleri [33]

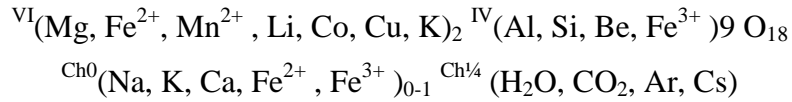
MİNERAL	FORMÜL	$[MO_6]_2$	$[T_1O_4]_3$	$[T_2O_4]_6$	O_{18}
Beril	$Al_2 Be_3 Si_6 O_{18}$	Al_2	Be_3	Si_6	O_{18}
Kordiyerit	$Mg_2 Al_4 Si_5 O_{18}$	Mg_2	$Al_2 Si$	$Al_2 Si_4$	O_{18}

Tablo 2.12. Kordiyeritin genel formülünde yer alabilecek oksijen dışı atom ve moleküller [23]

$VI(M)_2$	$IV(T_23)_2$	$IV(T_21)_2$	$IV(T_26)_2$	$IV(T_16)$	$IV(T_11)_2$	Ch0	Ch $\frac{1}{4}$
Mg, Fe ²⁺ , Co, Mn ²⁺ , Li, Cu, K	Si ₂	Si ₂	Al ₂	Si	Al ₂	K, Na, Ca, Fe ²⁺ , Fe ³⁺	H ₂ O, Cs, CO ₂ , Ar, Hidrokarbonlar
Mg ₂	Si ₄ Al ₂			Si Al ₂		Ch0	Ch $\frac{1}{4}$

Şekil 2.8. Cohen ve arkadaşları tarafından C eksenine paralel çizilmiş β -Kordiyerit yapı [34]

Genel formül ve yapısal detaylardan anlaşıldığına göre, doğal kordiyeritler Mg, Fe, Al, Si ve O atomlarından başka K, Na, Ca, H₂O, CO₂ gibi çeşitli atom ve/veya moleküller içermektedir. Tetrahedra veya oktahedralara sığamayacak büyüklükteki Na⁺, K⁺ ve Ca²⁺ iyonları Ch0 olarak tanımlanan kanal bölgelerinde yer alırken, H₂O, CO₂, Cs⁺, Ar, hidrokarbonlar gibi iri molekül, iyon veya atomlar Ch $\frac{1}{4}$ olarak tanımlanan yapının en büyük çaplı (boşluklu) kanal bölgelerinde yer almaktadırlar. Ch $\frac{1}{4}$ ile simgelenen bölgelerde bulunan “buharlaştırılabilir moleküller” ısı ile tersinirdirler. Dolayısıyla kordiyeritler bu tür moleküller için absorpsiyon potansiyeli taşırlar. Aşağıdaki formülde de görüleceği gibi, Fe³⁺ iyonları için Ch0 bölgesi ve tetrahedral bölge, Fe²⁺ için Ch0 bölgesi ve oktahedral bölge de tanımlanmıştır. Benzer durum K⁺ için de geçerlidir. Çeşitli kaynaklardan alınan kimyasal içeriklerden hareketle, kordiyerit bileşimi için aşağıdaki gibi bir formül yazılabilir.



2.4.2.2.Kordiyeritin polimorfları

Kimyasal bileşimi $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ şeklinde verilen magnezyum alüminyum silikatın (MAS) kararlı iki yüksek sıcaklık α - ve β - polimorfuna ek düşük sıcaklık yarı kararlı formu (stuffed β -kuvars tip katı çözelti [35]) μ - kordiyerit olmak üzere üç polimorfu vardır. “İndialit” (α - kordiyerit) hekzagonal yapıya sahiptir ve prekursor oksitlerin göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda (1000-1400°C aralığında) katı hal sentezleri ile üretilmektedirler. XRD analizlerinde JCPDS sayısı 13–0293 ile tanımlanmaktadır. α - kordiyerit >830°C ta kararlıdır [32]. Seramik bünyelerin çoğunda α - kordiyeritler bulunmaktadır.

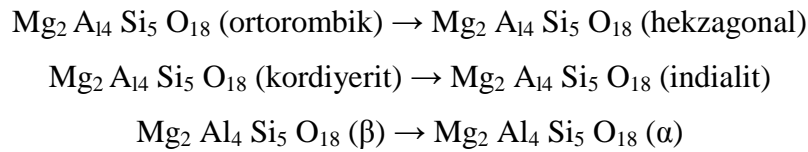
(Orto)rombik yapılı ve “kordiyerit” olarak adlandırılan β -kordiyerit α - kordiyerit’ten daha düşük sıcaklıklarda (<950°C), fakat özel şartlarda sentezlenebilmektedir. β - kordiyerit, μ - kordiyeritler gibi seramik bünyelerde daha az bulunan ve yalnızca özel şartlar altında üretilebilen formlarıdır. μ - kordiyeritler (JCPDS sayısı 14–0249) yaklaşık <950°C sıcaklıklarda $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ şeklinde verilen magnezyum alüminyum silikat sıvının devitrifikasyonu (kristallendirilmesi) şeklinde özel süreçle elde edilebilmektedir. Kordiyerit bileşimli bu yarı kararlı form MAS cam sisteminde α - kordiyeritten önce çökeler ve > 1050- 1100°C sıcaklıklarda α kordiyerite dönüşür. Bu dönüşüm tersinir değildir [32].

Kordiyerit bileşimleri için tanımlanan ortorombik ve hekzagonal yapılara karşın, doğal veya sentez yolla elde edilmiş kordiyeritler genellikle (pseudo) hekzagonal (ortorombikhekzagonal arası orta davranışa sahip) karakteristik gösterirler [35].

2.4.2.3. Distorsiyon indeksi parametresi (Δ)

Distorsiyon İndeksi Parametresi (Δ), ilk kez *Miyashiro (1957)* tarafından ortaya atılmış bir parametre olup kordiyeritin *hekzagonallikten sapma indeksi* olarak tanımlanmıştır [32].

Sıcaklığın polimorfik dönüşümlere etkisi bilinmektedir. Kordiyeritte safsızlık içeriğine bağlı olarak oktahedral ve tetrahedral yapılarda meydana gelen boyutsal ve stokiometri bozulmaları da yapısal dönüşümlere neden olmaktadır. Safsızlıklara veya sıcaklığa bağlı olarak T_2 ve/veya T_1 tetrahedralardaki Al/Si:4/5 oransal değişimler “düzenli-düzensiz” yapısal dönüşüm reaksiyonlarına yol açar. Kordiyeritin α - ve β -kararlı formlarına ilişkin yapısal özellikler aşağıda özetlenmiştir. Hekzagonal ile ortorombik kordiyerit arasındaki yapısal ilişki hala tartışılıyorsa da, daha simetrik olan hekzagonal kordiyerit (indialit), ortorombik kordiyeritin yüksek sıcaklık polimorfu olduğu kabul edilmektedir [31, 32].



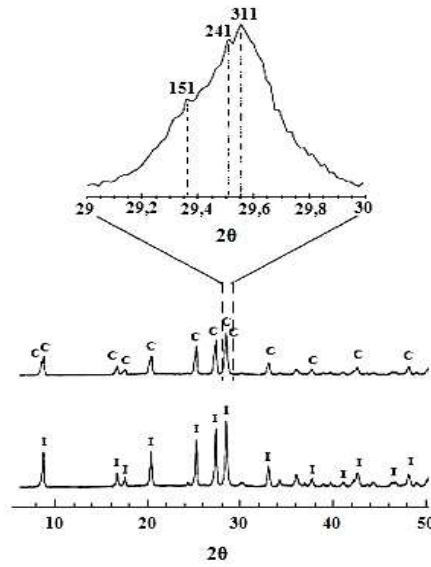
Tablo 2.13. Kordiyeritin α - ve β - kararlı formlarına ilişkin yapısal özellikler [24, 32].

A - KORDİYERİT	B - KORDİYERİT
İndialit	Kordiyerit
Yüksek sıcaklık formu	Düşük sıcaklık formu
Hekzagonal	Ortorombik
Düzensiz Al, Si dağılımı	Düzenli Al, Si dağılımı
$\Delta = 0$	$\Delta \geq 0,2$

Kordiyeritteki “düzenli – düzensiz dönüşüm” feldspatlardaki “sanidin – mikroklin” dönüşümüne benzetilmektedir. Kordiyeritteki düzenli – düzensiz dönüşümün şeklinde meydana gelen polimorfik dönüşümler Si_5Al halkalar veya tüm tetrahedral

düzenle ilgilidir. Doğada daha çok ortorombik (kordiyerit) yaygındır ve neredeyse mükemmel Al-Si düzenine sahiptirler [32].

Distorsiyon İndeksi Parametre değeri basit bir yöntemle, kordiyeritin 29 – 30° aralığında görülen (211) düzlemine ait (hekzagonal) pikin (131), (511) ve (421) ortorombik pike ait “üç pikin yüksekliğinden” hareketle şekilde görüldüğü gibi XRD analizleri ile bulunabilmektedir [29, 32].



Şekil 2.9. Distorsiyon indeksi parametresinin XRD analizleri yardımıyla saptanması [32]

$$\Delta = 2\theta_{(311)} - \frac{2\theta_{(151)} + 2\theta_{(241)}}{2}$$

$\Delta = 0$ tam düzensiz hekzagonal α - kordiyeriti, $\Delta \geq 0,2$ tam düzenli ortorombik β - kordiyeriti ifade etmektedir. Ticari kordiyeritlerin distorsiyon indeksi değeri genellikle bu iki uç değerin arasındadır. Bu aralık değere sahip kordiyeritler “orta hal (pseudohekzagonal) kordiyeritler” olarak ifade edilmektedir [32].

2.4.2.4. Distorsiyon indeksi parametresini etkileyen faktörler

Distorsiyon İndeksi Parametre değeri, doğal kordiyeritlerdeki su molekülleri (H_2O) ve Na^+ , K^+ , Ca^{2+} gibi iyonik Ch_0 ve $Ch^{1/4}$ bölge içeriklerinden etkilenmektedir. Bu etkilenme Cs için ($Ch^{1/4}$ bölge iyonu), yapısal simetri eşit oranda bozulduğundan

azdır. Na^+ ve K^+ gibi iyonların varlığı ideal kordiyeritin $\text{Al/Si} = 4/5$ stokiometrik oranında değişime neden olmaktadır. Halka merkezinin (Ch0 bölgesi) yarıçapı $\approx 2,62 \text{ \AA}$ ve bu bölgedeki K atomu ile oksijen atomu arası mesafe $\approx 3,2 \text{ \AA}$ dir. Düşey doğrultuda (c eksen) Ch0 bölgeleri arası mesafe $\approx 2,06 \text{ \AA}$, yani K^+ çapından ($2,66 \text{ \AA}$) küçüktür. Kanallarda K gibi iri iyonların varlığı yapısal çarpımalara neden olur. Örneğin Na^+ bu indeksi azaltır [32]. Hekzagonal halka içinde meydana gelen Al/Si oransal değişimler, halka dışında kalan diğer tetrahedra [T_1O_4] ve oktahedralarda [MO_6] yapısal simetride bir miktar değişimlere yol açmaktadır. Benzer şekilde, safsızlıklar veya katkılar kordiyeritte bir miktar simetri değişimine neden olmak şeklinde *düzenli - düzensiz yapısal dönüşümlere* neden olur. Benzer şekilde, düşük sıcaklıklarda üretim ve/veya özelliklerin geliştirilmesi amacıyla üretim sırasında katılan sentez katkıları distorsiyon indeksi değerini etkiler [24, 29].

Sıcaklık arttıkça düzenlilik artmaktadır. Putnis, Selkregg ve Bloss, Distorsiyon İndeksi Parametre değeri (Δ) ile ortorombik hücre parametreleri arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı tanımlamışlardır [32].

$$\Delta = 1,094 [a - b.3^{1/2}]$$

Düzensiz α -kordiyerit her ne kadar atmosferik basınçta $1450\text{--}1465^\circ\text{C}$ arası sıcaklıklarda kararlı olsa da, ortorombik fazın kararlı olduğu $< 1450^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda da (yarı) kararlı bir faz olarak bulunabilmektedir. Bu hekzagonal ortorombik tersinir dönüşümlerin safsızlık içerikleri ile engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu olay, kristobalitin oda sıcaklığında bulunmasına benzetilebilir.

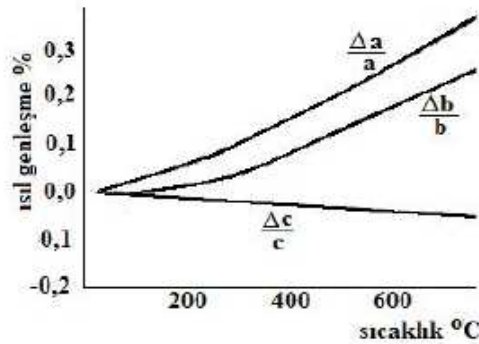
2.4.3. Kordiyeritin genel karakteristik özellikleri

2.4.3.1. Isıl genleşme katsayısı

Kordiyeritin en önemli ve çekici özelliği inorganik oksitler içinde en düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Düşük doğrusal ısıl genleşme katsayısı (α) nedeniyle mükemmel ısıl şok dayanımına sahiptir [32, 33]. Çok kristal kordiyeritin ısıl genleşme katsayısı ortalama $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ civarındadır. Isıl genleşme katsayısı

başta safsızlık içeriklerine ve yoğunluğuna bağlı olmak üzere kaynaklarda $0,7 - 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ gibi büyük bir aralıkta verilmektedir [32].

Kordiyerit kristal yapının bir karakteristiği olarak izotropik ısı genleşme değerlerine sahiptir. Kristalografik c – eksenı boyunca *negatif* ($- 0,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), a ve b eksenlerinde *pozitif* ($2,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) genleşme değerine sahiptir [35]. Şekil 2.10 'de white well indialite ait sıcaklık – ısı genleşme ilişkisi verilmektedir.



Şekil 2.10. White well İndialite ait Sıcaklık-ısı genleşme grafiği [21]

Hammaddelerden elde edilen kordiyeritler genelde “ α -kordiyerit” formundadır. Bununla beraber, *kordiyerit formları içinde ısı genleşme katsayısı en düşük olanı β -kordiyerittir* ve bu form ancak kontrollü süreçlerle elde edilebilmektedir. Çok kristalli kordiyerit seramikler genellikle α ve β -kordiyerit karışımı fazlar içerir. Isıl genleşme katsayısı, β -kordiyerit faz içeriğiyle ters orantılıdır [26].

İkincil fazların ve özellikle camsı fazların varlığı ısı genleşme katsayısını artırmaktadır. Bu nedenle, düşük sıcaklıklarda kordiyerit üretebilmek amacıyla süreçlere ilave edilen katkıların sürece etkileri kadar, özelliklere etkileri de önemlidir. Bu katkıların sıvı faz oluşturup oluşturmadıkları, oluşan sıvı fazların nasıl katılaştığı veya sinterleme sırasında nasıl kayboldukları önemlidir. Kordiyerit sentezinde muhtemel ikincil fazlar mullit, spinel, kristobalit ve silikatlardır. Kordiyeritin mukavemetini artıran *kristobalit ve spinel*, aynı zamanda ısı genleşme katsayısını ciddi biçimde artırır. Benzer şekilde, *mullit* ve yarı kararlı *silikat fazlar* da ısı genleşme katsayısını artırır [34, 35].

Kordiyerit kristalinde çözünen safsızlık veya katkı atomları, atomlar arası bağları ve kristal boyutlarını etkilediğinden ısı genleşme katsayısını etkilerler. Örneğin Ch0 bölgesinde K varlığı, kordiyeritin ısı genleşme katsayısını azaltırken, Ch¼ bölgesinde Cs varlığı tersine ısı genleşme katsayısını artırmaktadır.

Yüksek kordiyerit ile beril birbirlerinin izomorfı olmalarına karşın aralarında önemli ısı genleşme farkı vardır (Tablo 2.14). Bu fark oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki atomsal farklılıklardan kaynaklanmaktadır. İkawa ve arkadaşları ile Miyake'ye göre, ısı genleşme katsayısındaki fark daha çok oktahedra iyon boyutundaki değişime bağlıdır. Oktahedral bölgedeki iyonun küçülmesi M-O bağ mesafesinin küçülmesine neden olur. Oktahedralarda boyutsal anlamda küçülmeye bağlı olarak, oktahedralarla M tabakaları oluşturan kenar paylaşımlı komşu T₁O₄ tetrahedralarda bir miktar şekilsel bozulmalar meydana gelir. Bu şekilsel bozulma büyüme şeklindedir ve T₁O₄ tetrahedralarda c eksenini boyunca bir miktar büyüme meydana gelir. Dolayısıyla, kordiyeritin ısı genleşmesinin ana itici gücü MO₆ oktahedranın heterojen genleşmesidir [27, 31].

Tablo 2.14. Kordiyerit ile Beril arasındaki ısı genleşme farkı [37]

	A- KORDİYERİT	BERİL
α_a	$2,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$	$2,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$
α_c	$-1,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$	$-2,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$

2.4.3.2. Diğer özellikler

Kordiyeritin karakteristik özellikleri ASTM standartları cinsinden Tablo 2.15'da verilmiştir. Kordiyeriti endüstriyel önemli yapan diğer özellikleri elektriksel özelliklerle ilgilidir. Kordiyerit yüksek elektriksel özdirenç (ρ), düşük dielektrik sabit (ϵ_r) ve yüksek frekans bölgelerinde düşük dielektrik kayıp faktörü (δf) sahiptir. Elektriksel özdirenç değerleri $> 10^{12}$ (veya $> 10^{14}$) Ωcm , dielektrik sabiti (ϵ_r) 4–6 aralığında değişmektedir [25, 27, 29].

Kordiyerit yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa, (göreceli) yüksek refrakterlik değerine ve yüksek ısı kararlılığa, iyi yüksek sıcaklık sürünme direncine, orta yoğunluk ve mukavemet özelliklerine sahiptir.

Tablo 2.15. Kordiyeritin Bazı Genel karakteristik özellikleri [38]

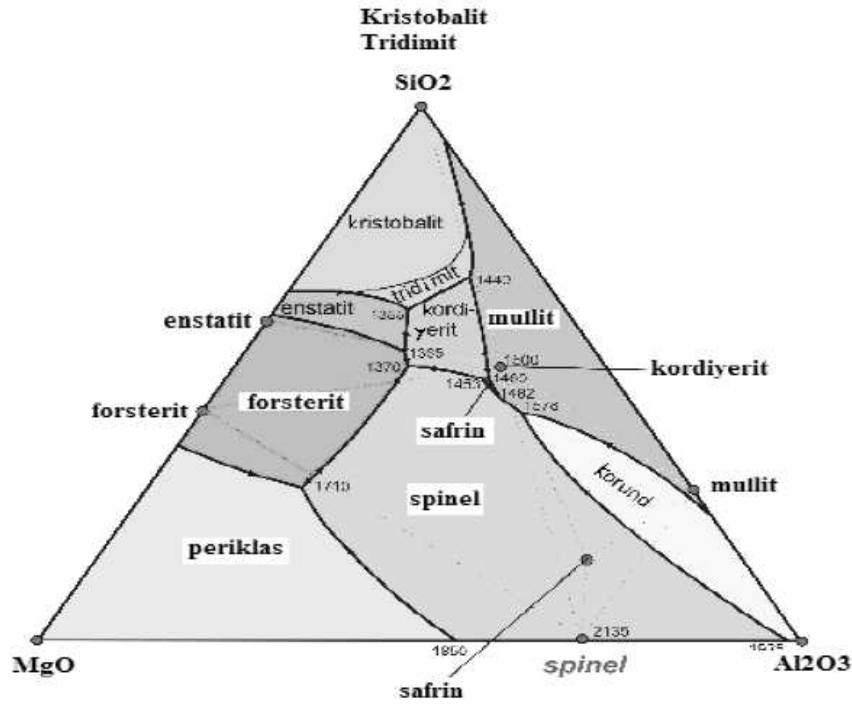
Fiziksel Bazı Özellikler	
Kristal sistemi	Ortorombik
Birim hücre parametreleri	$a = 9.73\text{Å}$, $b = 17.08\text{Å}$, $c = 9.34\text{Å}$
Birim hücre hacmi	$1552,20 \text{Å}^3$
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	2.57 – 2.66 (hesaplanan 2.505)
Mohs Sertliği	7 – 7½
Kırınım İndeksi	1,54
Mekanik Özellikleri	
Çekme Dayanımı (MPa, oda sıcaklığı)	25,5
Basma Dayanımı (MPa, oda sıcaklığı)	350
Eğme Dayanımı/MOR (MPa, oda sıcaklığı)	117
Poisson oranı	0,21
Elastik Modülü (GPa)	70
Isıl Özellikler	
Isıl Genleşme Katsayısı ($\text{mm/m } ^\circ\text{C}$) (20 – 1000 $^\circ\text{C}$)	1,7
Isıl İletkenlik (W/m K, oda sıcaklığı)	3
Isıl Şok Dayanımı (ΔT , $^\circ\text{C}$)	500
Özgül Isı ($\text{cal/g } ^\circ\text{C}$, oda sıcaklığı)	0.35
Elektriksel Özellikler	
Dielektrik mukavemet (kV/mm)	5,11
Elektriksel öz direnci (Ωcm , oda sıcaklığı)	10^{14}
Dielektrik Sabiti (1MHz, oda sıcaklığı)	4,7

2.4.4. MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi

MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminde 2MgO 2Al₂O₃ 5SiO₂ (2:2:5) stokiometrik formülle ifade edilen bir bileşiğin varlığı ilk kez Rankin ve Mervin tarafından 1918'de tespit edilmiştir. Doğada ender bulunan bu bileşik, daha çok sentez yolla elde edilmektedir. Kordiyerit stokiometrik olarak ağırlıkça %13.78 MgO, %34.86 Al₂O₃ ve %51.36 SiO₂ (%8.31 Mg, %18.45 Al, %24.01 Si ve %49.23 O) içermektedir. Stokiometriye uygun saf metal oksit toz karışımlarından yüksek yoğunluklarda tek faz kordiyerit

üretimi oldukça zordur ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerektiren bir süreçtir. Yüksek yoğunluklu kordiyerit üretimi için genellikle sinter yardımcılara (katkılara) gereksinim duyulmaktadır. Katkılarla yoğunluk \approx %98'lere kadar artırılabilir. Bununla beraber katkıların seçimi kordiyeritin ısıl genleşme katsayısını artırdığından önemlidir [34].

Tek faz kordiyerit üretimindeki zorluk, bileşenlerden özellikle MgO'nun kimyasal reaksiyonlardaki düşük reaktivitesinden ve MgO - Al₂O₃ - SiO₂ (MAS) üç bileşenli sistemden de görüleceği gibi (Şekil 2.4.8) kordiyeritin 'birincil kristallenme bölgesinin şekil ve konumundan' kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.11. Kordiyeritin MAS sistemindeki konumu [32]

MgO-Al₂O₃-SiO₂ üçlü denge diyagramı Rankin ve Mervin tarafından çizilmiştir. Daha sonra Bowen ve Greig tarafından düzeltilmiştir [34]. Diyagramla ilgili birçok araştırma yapılmış ise de ilk çizilen diyagram çok az değişikliğe uğramıştır. Foster, üçlü sistemde, üçlü bileşik olarak safrin bulunduğunu ortaya koydu. Singer ve Cohn bu üçlü sistem üzerinde sistematik araştırmalar yaparken, kordiyeritin çok düşük

termal genleşme katsayısına ve yüksek termal şok dayanımına sahip olduğunu ortaya koydular.

Denge diyagramı sürekli çizgilerle bölgelere ayrılmış ve bölgelere faz isimleri yazılmıştır. Bölgede yazılı isim, sıvıdan teşekkül edecek ilk katı fazı (birincil kristallenme bölgelerini) göstermektedir. Kordiyerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) stokiometriye göre ağırlıkça %13,8 MgO, %34,8 Al_2O_3 ve %51,4 SiO_2 içermektedir. Denge diyagramı üzerinde işaretlendiğinde bu bileşimin kordiyerit bölgesinin dışında kaldığı görülür. Bu durum, kordiyeritin anormal ergiyen (incongruent) bir faz olduğunu gösterir, çünkü bileşim noktası ilk kristallenme bölgesinin dışında kalmaktadır.

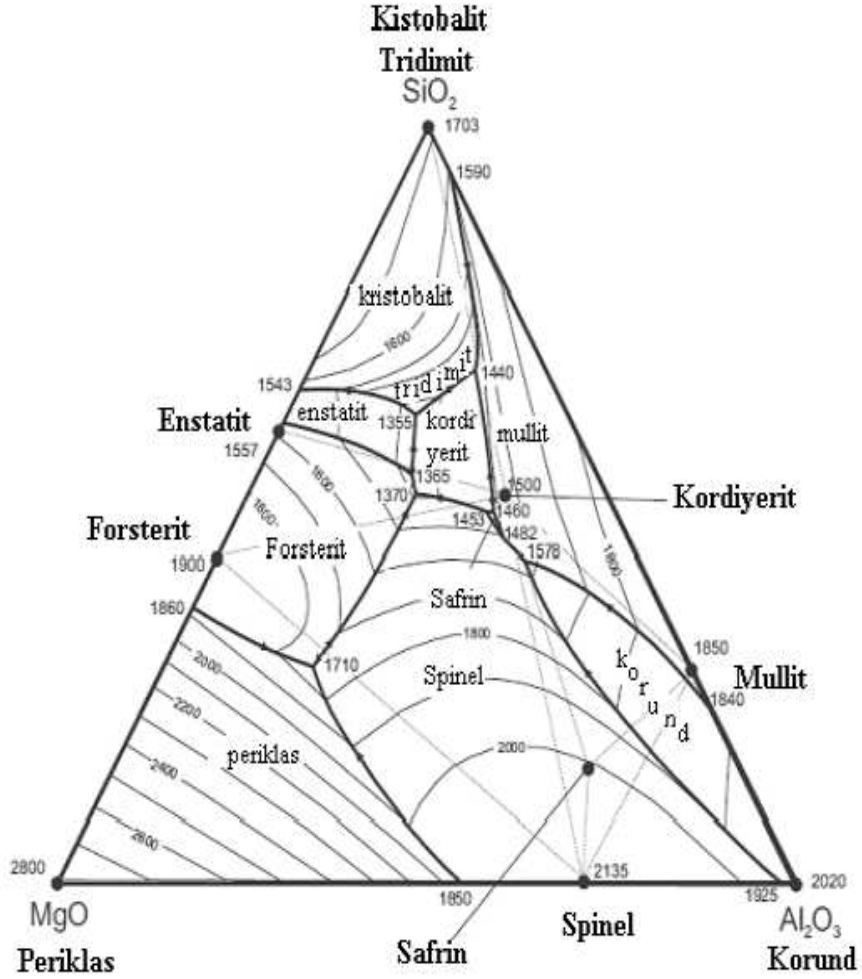
Saf MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 oksitlerinden oluşan bir karışım ısıtılmaya başlandığında $1345\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ilk sıvı fazın meydana geldiği gözlenir. Bu MgO– Al_2O_3 – SiO_2 üçlü faz diyagramında kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erimedir ve oluşan faz kordiyerit fazıdır [32, 33]. Isıtmaya devam edilirse $1360\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kordiyerit–enstatit–forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya varılır ve kordiyerit fazı oluşmaya devam eder. İçinde kaolen ve talk bulunan bir karışım ısıtıldığı zaman kaolen mullite dönüşür.

Denge diyagramı üzerinde bu bileşikler gösteren noktalar işaretlenip birbirleriyle uygun bir şekilde birleştirilirse, bu üçgenlerin içindeki meydana gelen noktalarda bileşim, üç köşedeki bileşiklerden oluşur. Kordiyerit, üçlü denge diyagramı üzerinde primer faz olarak çok dar bir alan kaplamasına rağmen, taralı alanlar dışında bütün bölgelerde kordiyerit oluşumuna rastlanır [32-34].

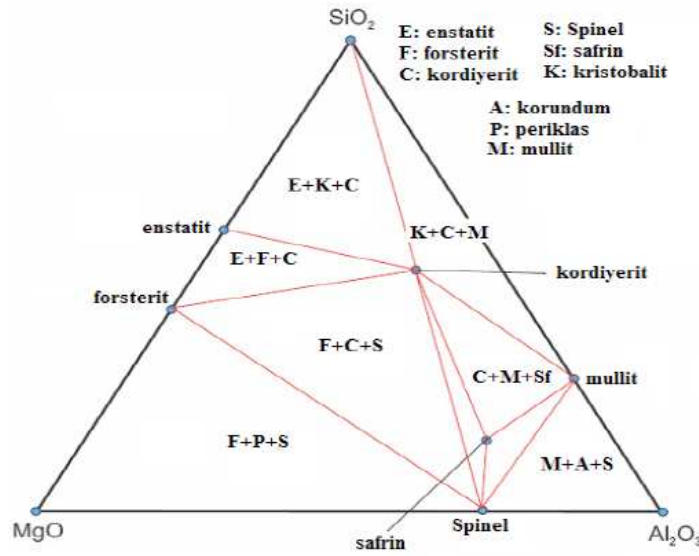
MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 elemanlarından oluşan üç bileşenli sistem ikili bileşikler olan mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), spinel (MgAl_2O_4), forsterit (Al_2SiO_5) ve enstatit (MgSiO_3) ile üçlü bileşikler olan kordiyerit ve safrin olmak üzere 6 adet bileşik içermektedir.

2:2:5 stokiometrik bileşimin MAS sistemindeki konumu “*mullitin birincil kristallenme bölgesi*” içine düşmektedir. Bu nedenle kordiyerit, kendi birincil kristallenme bölgesinin dışında kalan “*incongruent*” (peritektik) bir bileşiktir. Saf

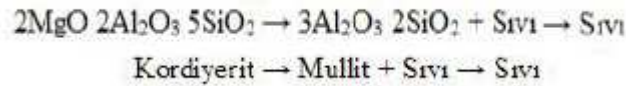
maddeler gibi doğrudan ergimez, ergimeden önce katı mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ve sıvı (Mg-Si içeren) şeklinde iki ayrı faza ayrışır.



Şekil 2.12. Kordiyeriti saran Ötektik noktaların Üçlü diyagramda gösterimi [30]



Şekil 2.13. MAS denge diyagramı Bağ üçgenleri [32]



Ergime bu parçalanmanın bir miktar daha üstündeki sıcaklıklarda meydana gelir. Parçalanma sonucu oluşan sıvı faz $11\text{SiO}_2 \cdot 6\text{MgO}$ yaklaşık bileşimi ile yüksek SiO_2 içeren bir magnezyum silikattır. Bu silikat sıvı forsterit oluşturma eğilimine sahiptir [32].

MAS sistemi içinde kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi safrin, mullit, tridimit (kristobalit), forsterit ve enstatit komşu bölgelere sınırdır. Kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi daha önce belirtildiği gibi 5 adet “ötektik” reaksiyon (noktası) ile çevrilidir. Bu ötektik noktaların en düşük sıcaklığı 1345°C , en yüksek olanı 1460°C tır. Ötektik nokta sıcaklıkları arasındaki fark (115°C) oldukça düşüktür. Bu bölge “kordiyerit + forsterit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + mullit”, “kordiyerit + forsterit + spinel” ve “kordiyerit + safrin + mullit” kompozisyon üçgenleri ile olası üçlü kristal faz oluşumlarına sahiptir.

Tablo 2.16. MAS üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran ötektik noktalar [39]

Kristal Fazlar			Bileşim (%)			
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	T _E (°C)
MgSiO ₃	SiO ₂	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	20,3	18,2	61,5	1345
SiO ₂	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	10,0	23,5	66,5	1425
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	MgAl ₂ O ₄	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	16,1	34,8	49,1	1460
MgAl ₂ O ₄	Mg ₂ SiO ₄	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	25,7	22,8	51,5	1370
Mg ₂ SiO ₄	MgSiO ₃	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	25,0	21,0	54,0	1360

T_E (°C): Ötektik Sıcaklık

Kordiyeritin MAS sistemindeki konumu nedeniyle bazı üretim zorlukları vardır:

1. Dar sinterleme sıcaklık aralığı ve çok sayıda ötektik noktaya yakınlık nedeniyle 1345°C'ın altında yüksek yoğunluklu kordiyerit üretimi oldukça zordur.
2. Çok sayıda kompozisyon üçgeni nedeniyle tek fazlı kordiyerit üretimi zordur.

İkincil fazlar, kordiyeritin ısıl genleşme katsayısını genellikle artırmak şeklinde olumsuz etkilemektedir. Yüksek yoğunluklu kordiyerit üretebilmek için sıvı faz oluşturmak, fakat ikincil fazlara neden olmayacak ve tane sınırlarında birikip camı fazlara neden olmayacak yeterlikte sıvı faz gerekmektedir.

Sıvı faz veya HIP gibi tekniklerden yararlanmaksızın, gerek oksit toz karışımlarından gerek mineral hammadde karışımlarından yüksek yoğunlukta kordiyerit üretimi zordur. Bununla beraber, sıvı fazın varlığı kadar miktarı ve akıcılığı (viskozite) gibi karakteristikleri de önemlidir. Yüksek akıcı ve ıslatıcı sıvı fazlar, taneleri birbirine yaklaştırır, tanelerin yeniden düzenlenmesine neden olur ve bileşim homojenliği sağlar. Sinterleme sıcaklığında sıvı fazın kordiyerit kristalleri ıslatma açısı 18° dolayındadır [32, 34]. Bu nedenle, sıvı faz oluşturacak katkıların veya safsızlık içeriklerin miktarı önemli bir parametredir. Üretim sürecinde, ergime sıcaklığı düşük ve ergiticiliği yüksek safsızlıkların, üçlü sistemde verilen en düşük ötektik sıcaklığa ulaşmadan (1345°C) sıvı fazların oluşmasına neden olabileceği dikkate alınmalıdır.

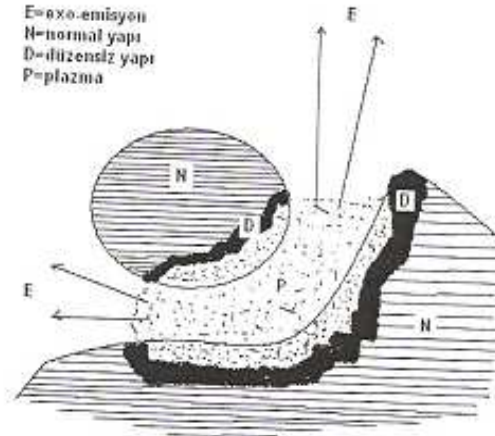
Fırın döşemeleri, refrakter altlıklar ve raf destekleri (takozlar) gibi yapısal fırın gereçlerin üretiminde, katalitik konverter altlıklar gibi otomobil eksoz donanımların üretiminde mineral hammadde karışımlarından hareketle kordiyerit sentezi oldukça yaygındır. Bu uygulamalarda ısıl şoklara yüksek direnç istendiğinden çok kristalli kordiyerit seramiğin mikro yapısında “ikincil fazların ve tane sınırlarını ıslatan camsı fazların” olmaması gerekmektedir.

BÖLÜM 3. MEKANİK AKTİVASYON

3.1. Giriş

Mekanokimyada ilk model Thiessen isimli bir araştırmacı tarafından altmışlı yıllarda Magma-Plazma Modeli ortaya konulmuştur. Bu modele göre, birbirleriyle çarpışan partiküllerin temas noktalarında büyük miktarda enerji açığa çıkmaktadır. Bu enerji, katı maddenin bir üst enerji seviyesine çıkmış kısımlarının, elektron ve fotonların emisyonuyla (yayılmasıyla) karakterize edilen özel bir plazmatik hal oluşumu için yeterli olmaktadır (Şekil3.1). Temas eden partiküllerin yüzeyi oldukça düzensiz yapıda olup bölgesel sıcaklıklar 10000 °C' nin üzerine çıkabilmektedir. Thiessen, enerji seviyesinin arttığı hal esnasında veya işlem tamamlanır tamamlanmaz partiküllerin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların sonucu olarak ortaya çıkan plazma reaksiyonlarını fark etmiştir. Bu gözlemler tek bir mekanizmaya uymayan mekaniksel aktive edilmiş reaksiyonlar için önemli sonuçlar ortaya koymuştur [3] .

Mekanik aktivasyon sayesinde çok sayıda tahrik prosesi gerçekleşir ve bunlar farklı gevşeme (rahatlama, dinlenme)zamanıyla karakterize edilirler(Tablo 3.1).



Şekil 3.1. Çarpışan taneler için Magma- plazma Modeli [3]



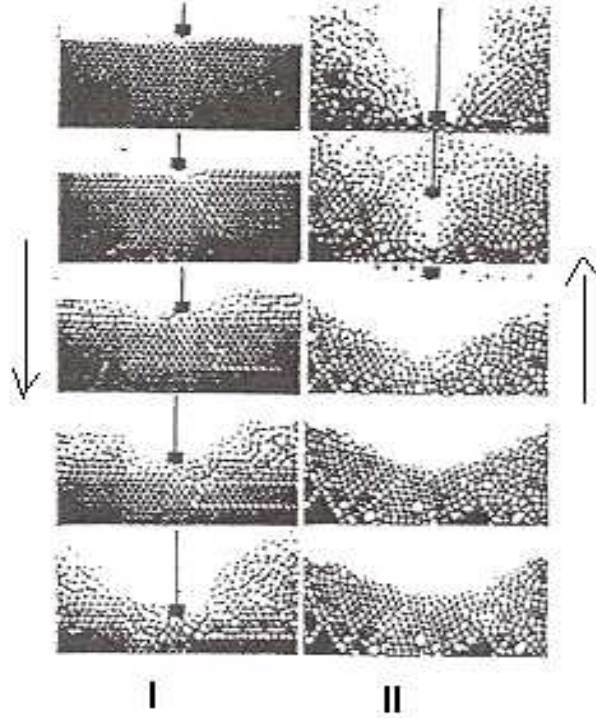
Şekil 3.2. Mekanik aktivasyonla artan kusurlar [3]

Tablo 3.1. Mekaniksel aktive edilmiş katılardan tahrik proseslerinin gevşeme süreleri [3]

Tahrik Prosesleri	Gevşeme Süresi
Darbe prosesi	$>10^{-6}$ sn
Triboplazma(sürtünmeyle plazma)	$< 10^{-7}$ sn
Gazlı deşarj	$\sim 10^{-7}$ sn
“Sıcak spotlar”	$10^{-3} - 10^{-4}$ sn
Elektrostatik şarj	$10^2 - 10^5$ sn
Exo-elektronların emisyonu (yayılması)	$10^{-6} - 10^5$ sn
Triboluminescence (sürtünme parlaması)	$10^{-7} - 10^3$ sn
Latis hataları	$10^{-7} - 10^6$ cm/sn
Dislokasyon hareketi	10^5 sn
Latis vibrasyonu	$10^{-9} - 10^{-10}$ sn
Kırılma oluşumu	$10 - 10^3$ cm/sn
Taze yüzey	$1 - 10^2$ sn (1.3×10^{-4} Pa 'da)
Metastabil hallerin yaşam süresi	$< 10^{-6}$ sn (10^5 Pa' da)

Thiessen, bir Küresel Model yardımıyla bir darbe geriliminin farklı kademelerini ortaya koymuştur (Şekil 3.3). Bu basitleştirilmiş modelle, darbe geriliminin farklı parçacıkların ortaya çıkmasıyla oluştuğu görülebilir. Bu durum, çok kısa sürelerle ve

çok kısa aralıklarla sınırlanmış olup triboplasma (sürtünme ile plazma oluşumu) olarak tanımlanır [3].



Şekil 3.3. Küresel modelle şematik olarak gerçekleştirilmiş darbe geriliminin farklı kademeleri (↓-katının latisine penetrasyon, ↑-latis distorsiyonu oluşarak fazın bozulması) [3].

3.1.1. Mekanik aktivasyon

Mekanik aktivasyon terimi, Smekal adlı bir bilim adamı tarafından ortaya konmuş olup değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Yapıda ya da kompozisyonda bir değişim mevcutsa bu mekanokimyasal bir prosesdir. Bu durumda mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte ancak bu reaksiyonun oluşumu esnasında etki etmemektedir.

Butjagin adlı bilim adamı ise mekaniksel enerjinin etkisini üç ana görüş noktasından hareketle izah etmektedir: yapısal düzensizlik, yapı gevşemesi ve yapısal mobilite... Gerçek koşullar altında bu üç faktör bir katının reaktifliğine simültane olarak (eş zamanlı) etki etmektedir. Bu bilim adamı mekanik aktivasyonu katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif etmiştir [3].

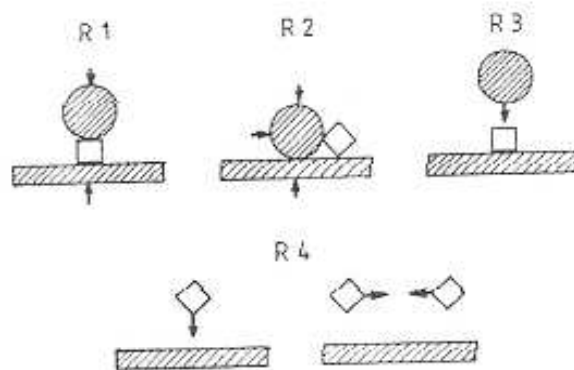
Katı maddelerin mekanik aktivasyonu, mekanokimyanın proseslerinden biridir. Günümüzde mekanokimya, geniş bir potansiyel uygulama alanına sahip bir bilim olmuştur. Ticari kullanım alanları arasında; yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu, suni gübre üretimi, katalistlerin zenginleştirilmesi ve rejenerasyonu, tıbbi ilaçların üretimi, kimyasal teknolojilerde reaksiyon kontrolü ve ileri teknoloji malzemelerinin üretimi sayılabilir. Mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalurjide özel bir öneme sahiptir.

Günümüzde Heinicke adlı bilim adamının tarifi geniş kabul görmektedir. Bu kişi “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziksel dönüşümleri ile ilgili, kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamaktadır [3].

3.1.2. Mekaniksel aktivasyon için kullanılan ekipmanlar

Mekanik aktivasyonu çok kademeli karakteri, farklı çalışma rejimlerine sahip teçhizat (genellikle değirmen olarak adlandırılır) uygulamalarına ihtiyaç duymaktadır. Aktivasyonla gerçekleştirilen temel gerilim tipleri; sıkıştırma, kesme (atrisyon-sürtünme, aşınma), çarpma(darbe, vurma) ve çarpışma (Şekil 3.4).

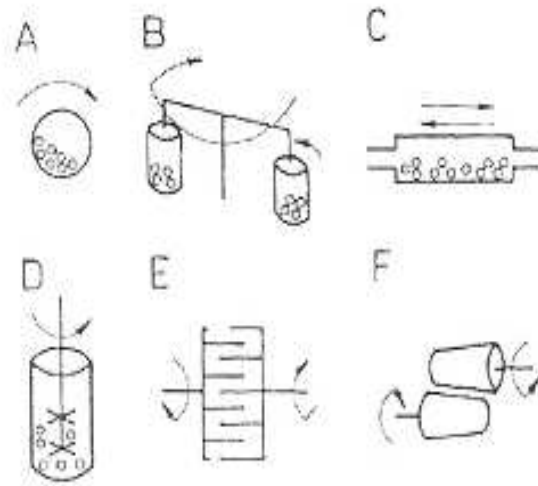
Mekanik aktivasyon işlemi, farklı çalışma prensiplerine sahip değirmenler sayesinde gerçekleştirilir. Bu işlemlerde öğütme prosesine etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Kullanılan farklı değirmen tipleri (Şekil 3.4) de verilmiştir.



Şekil 3.4 Değirmenlerdeki temel gerilim tipleri, R1-sıkıştırma, R2 – kesme, R3- çarpma, R4-çarpışma [11]

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

- değirmen tipi
- öğütme ortamı tipi (bilya, çubuk vd.)
- öğütme malzemesi (paslanmaz çelik, tungsten karbür, alümina vd.)
- öğütme atmosferi (hava, inert gaz, redükleyici gaz)
- öğütme türü (kuru veya yaş)
- bilya/aktive olacak malzeme boyutu oranı
- bilya /aktive olacak malzeme ağırlık oranı
- öğütme sıcaklığı
- değirmen hızı
- öğütme zamanı [2, 3]



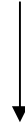
Şekil 3.5. Mekanik aktivasyon için kullanılan değirmen tipleri, A-Bilyalı değirmen, B-Gezegensel değirmen, D-Karıştırmalı bilyalı değirmen (atritör), E- Mil değirmeni ve F-Haddeli Değirmen [3]

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

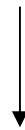
4.1. Deney Programı

Kompozisyon Hazırlanması ve Değirmende Karıştırma

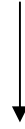
Alümina+Kaolen+Talk



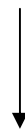
Etüvde Kurutma
120 °C – 24 saat



Mekanik Aktivasyon
2 saat



Isıl İşlem



Karakterizasyon

*XRD
*DTA
*SEM

DTA analizine göre farklı seçilen farklı sıcaklıklarda ısıl işlem yapılmıştır

* X-Işınları Difraksiyon Analizi
* Kinetik çalışma

Şekil 4.1. Deneysel Çalışmaların Akış Diyagramı

Bu çalışmada Alümina + Kaolen + Talk kompozisyonları kullanılarak mekanik aktivasyon yöntemi ile kordiyerit elde edilmesinde izlenen yola ait akış diyagramı Şekil 4.1’de verilmiştir. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 4.1’de verilmiştir. % Kuru Miktar olarak Talk % 41,00, Alümina % 16,00, Kaolen % 43,00 olarak kullanılması belirlenerek reçete hesaplanmıştır.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri

	Talk	Kaolen	Alumina
SiO ₂	63	48	-
Al ₂ O ₃	0.40	37	100
Fe ₂ O ₃	0.25	0,75	-
CaO	0.40	-	-
K ₂ O	0.04	1,85	-
Na ₂ O	0.08	-	-
MgO	30	-	-
TiO ₂	-	0.02	-
Ateş Kaybı	4.83	12,2	-

4.2. Deney Numunelerinin Hazırlanması

4.2.1. Karıştırma

Stokiometrik olarak hesaplanan Al₂O₃ + Kaolen + Talk kompozisyonları 2 saat süreyle zirkonya bilyalı değirmenlerde homojen olarak karıştırılarak homojen karışımın oluşması sağlanmıştır.

4.2.2. Mekanik aktivasyon

Karıştırma işlemine tabi tutulmuş Alümina + Kaolen + Talk kompozisyonları kurutma işlemi sonrasında Fritsch (Pulverisette Mono Mill 6) marka gezegensel değirmende, WC (tungsten karbür) kap ve aynı malzemedden 10 mm çapındaki bilyalar kullanarak, numune/bilya ağırlık oranı 1/20, kabın dönme hızı 600 rpm olacak şekilde 2 saat süreyle mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuşlardır.



Şekil 4.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan gezegensel değirmen

4.2.3. Amorflaşma derecesinin hesaplanması

Elde edilen numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanılarak Rigaku Ultima X-ray difraktometresinde gerçekleştirilmiştir. X-ışınları paternlerinden mekanokimyasal sentez sonucunda meydana gelen yapısal bozulmanın derecesi 4.1 no'lu eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır [3],

$$\%A = \left[1 - \frac{B_o * I_x}{I_o * B_x} \right] * 100 \quad (4.1)$$

Eşitlikte “%A” yapısal bozulma derecesi (amorflaşma miktarı)“ I_o ” aktive edilmemiş mineralin pik alanı, “ B_o ” ise mekanik aktive edilmemiş mineralin background değeri,

“I_x” ve “B_x” ise mekanik aktive edilmiş mineralin difraksiyon pik alanı ve background değerleridir.

4.3. X-Işınları Difraksiyon Analizi (XRD)

X-Ray cihazı ile çok kısa dalga boyuna sahip x-ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutu kristal kafeslerinden difraksiyona uğrar. Her mineralin kristal yapısının değişik difraksiyonlar vermesi ile elde edilen sonuçlar analiz sonucu ile karşılaştırıldığında test edilen maddenin hangi mineralojik yapıya sahip olduğunu tespit etmeye yarar [40, 41].

Günümüzde en çok kullanılan mineralojik analiz tekniği X- ışınları difraktometresi (XRD)'dir. Her bir kristal üzerinde ve daha çok tozlar üzerinde etkili olabilir.

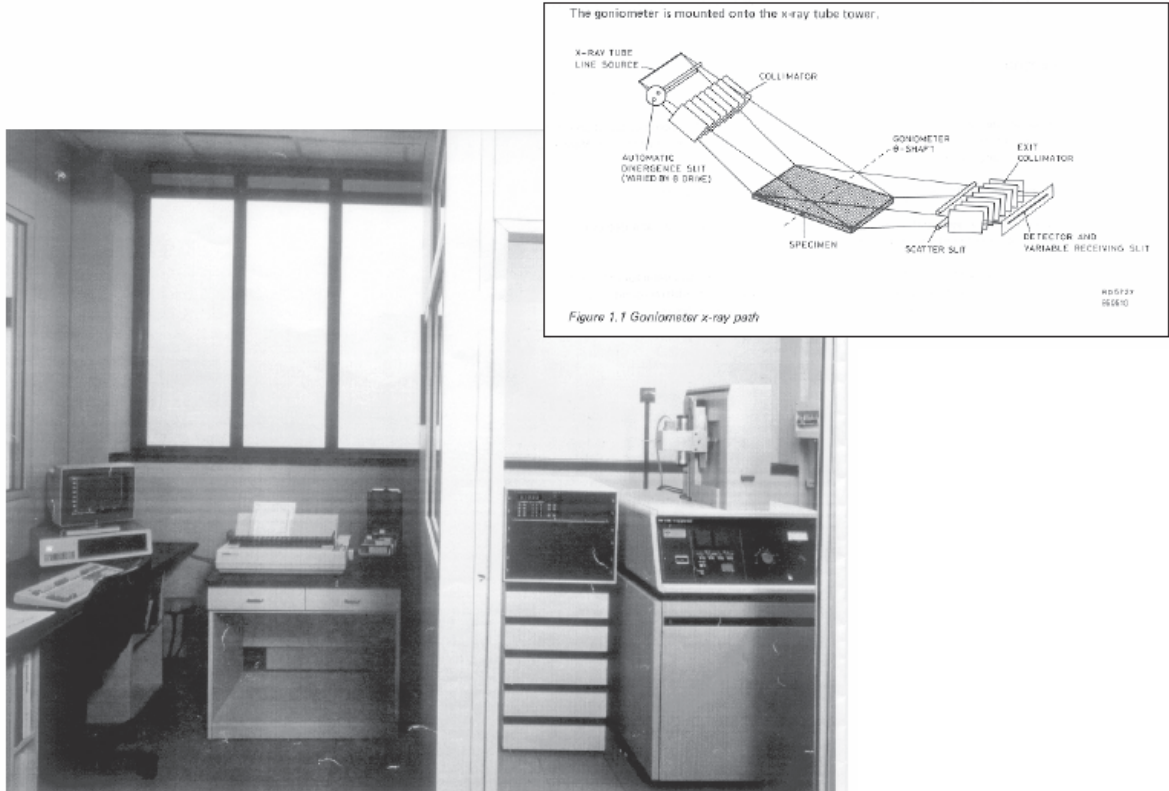
Numune üzerine düşen X ışını radyasyonu, monokromatik olacak şekilde uygun şekilde filtrelenerek, kristal kafesi ile etkileşime girer, Bragg kanununa ($n\lambda = 2d\sin\theta$) uyan difraksiyon bilgileri alınır. Çok geniş çeşitlilikte X ışını kullanılabilir (en çok kullanılan Ni filtreli Cu antikatotlu $\text{CuK}\alpha = 1.541\text{Å}$). Partiküler kristal kafes etkileşim setlerinin Angstrom (Å) cinsinden ifade etmek doğru olacaktır [42].

İndeksler ve bilgi tabanları tüm kristal maddeler için mevcuttur. Bu bilgiler uluslararası kontrollü olarak güncellenir. Referans maddesi doğal ya da yapay numunelerin kristal tiplerinin tespitini sağlar. Günümüzde kullanılan yazılım programları difraktometrik bilgilerin daha kolay yönetilmesini sağlamaktadır [42].

Tabii ki, tozlarla çalışırken öncelikli konu numunenin geneli temsil etmesinin gerekliliğidir. Aynı yönlü geliştirilen kristallerden kolayca etkilenecek herhangi bir tercihlili yönlendirme olmamalıdır, bu nedenle hazırlama ve numunenin yerleştirilmesi çok önemlidir. Öğütme mümkün olduğu kadar verimli yapılmalı, numunenin yapısal karakteristiklerinde değişiklik yaratmamasına dikkat edilmeli, özellikle kil numunelerinde tüm fazların homojenliğine dikkat edilmeli, tüm kristal yüzlerinin rastlantısal oryantasyonu sağlanmalıdır [42].

Analizin dönen numune tutucusu ile yapıldığından yönlendirme olmamış numune hazırlandığından emin olunmalıdır. Numunenin beraberinde getirdiği farklı yoğunlukta fazlar ve uygunsuz kristalografik özellik dahi olsa, örneğin killer ve mikamsı malzemeler tek yönde yönlendirilmiş iyi gelişmiş düzlemlere (katmanlara) sahiptir.

X-ışını difraktometresi analizi oldukça rutin prosedürdür. Göreceli olarak hızlı ve basittir ve yeterince basit matrislerde toplanan bilginin yorumlanması oldukça basittir, bundan başka hammaddenin veya bünyenin rasyonel analizine de izin verir. Dolayısıyla seramik bünyenin sadece oksit-bazlı kimyasal kompozisyonunu değil aynı zamanda mineralojik kompozisyonunu da (kuvars, illit, kalsit, dolomit, albit, mikroklin, vs. olarak ifade edilen) değerlendirir.



Şekil 4.3. X- Işını difraktometresi analiz teçhizatı ve çalışma prensibi

Burada genellikle Cu ve Co gibi hedef bir elementten elde edilen $K\alpha$ karakteristik x-ışınları demeti analiz edilecek edilecek malzemenin üzerine gönderilir. Işın demeti maddenin üç boyutu kristal kafeslerinden difraksiyon uğrar ve bu maddeye ait

difraksiyon paternleri elde edilir. Bunun incelenmesi ve bileşimin belirli standart ASTM paternleri ile karşılaştırılması sonucu, malzemede meydana gelmiş olan fazlar tespit edilmiş olur.

Üretim sonrası elde edilen tozun analiz ve sinterleme sonrası numunede oluşan fazlar x-ışınları difraksiyon analiz yöntemi ile X-ışınları difraksiyon analizleri $CuK\alpha$ ışını kullanılarak Rigaku Ultima X-ray difraktometresinde gerçekleştirilmiştir [42].

4.4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) İle Kinetik Çalışması

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), incelenecek maddeyi sabit bir hızla ısıtırken meydana gelen egzotermik veya endotermik reaksiyonların görüldüğü sıcaklıkları kaybetmekten ibarettir [45]. Egzotermik reaksiyon; organik maddelerin yanması, yüksek sıcaklıkta yeni bir fazı oluşması ve amorf maddelerin kristallenmesi nedenleri ile meydana gelir. Endotermik reaksiyonlar ise; su kayıpları, kristal bozulması ve CO_2 veya SO_2 kayıpları sonucu oluşmaktadır [42]. Diferansiyel Termal Analiz’de, test edilecek madde ile referans madde kapalı bir yerde birlikte ısıtılır ve ikisinin sıcaklık farkı kaydedilir. Referans olarak termal açıdan inert kabul edilen maddeler kullanılır(kalsine edilmiş kaolen veya $\alpha-Al_2O_3$). Böylece numunenin referansa göre sıcaklık farkının ileride veya geride olması halinde içinde oluşan ısı reaksiyonunun endotermik veya egzotermik olduğunu gösterir. Bu reaksiyonlar termal analiz cihazında pikler şeklinde kaydedilir. Her mineralin ısıtma düzeni içinde yapısında oluşan değişiklik bu mineralin karakteristiği olup pik sıcaklığının, pik alanlarının veya pik şekillerinin tanımı ile numunede bulunan mineral cinsi ve bazı şartlarda miktarları da belirlenir [42].

TG numunenin belli bir ısı rejiminde ısıtıldığında, bünyesinde oluşan reaksiyon sonucu, kayıp olarak fiziksel veya kimyasal su miktarının veya gaz çıkışı dolayısıyla olacak kayıpların gravimetrik olarak saptanması için kullanılır. Bu tür ağırlık kayıpları entalpi değişimini de içerdiğinden TG yöntemi DTA ile birleştirilerek minerallerin tanımlanmasında güçlü bir analiz tekniği olarak kullanılabilir. Ancak numune birkaç mineralden oluşmuş ve karakteristik pikleri birbirleri ile çakışmışsa bu yöntem sınırlı kalabilir. Bu durumda x-ışınları difraksiyon tekniği de uygulanmalıdır [42].

Çalışmamızda kordiyeritin kristallenme sıcaklığını belirlemek amacıyla STD Q 6000 marka termal analiz cihazı kullanılmıştır. Toz halindeki karışımlar 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında 1400 °C'ye kadar ısıtılarak karışımların kordiyerit oluşum sıcaklıkları tespit edilmiştir.

Farklı ısıtma hızlarında yapılan DTA sonuçlarından Kissinger eşitliği (4.3 nolu eşitlik) kullanılarak kordiyeritin kristallenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır [43].

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{Q}{R \cdot T_p} + C \quad (4.3)$$

Eşitlikte; “β” ısıtma hızını, “T_p” pik sıcaklığını, “Q” kordiyeritin kristallenme aktivasyon enerjisini, “R” gaz sabitini ve “C” bir sabiti göstermektedir.

4.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen kristal yapılarını inceleyerek mineral ve ürünlerin cinsini tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür. Elektron mikroskobu ile 50000 defa büyütülen görüntülerde mineral ve ürünlerin kristal yapısı gözle görülebilir hale getirilir [41].

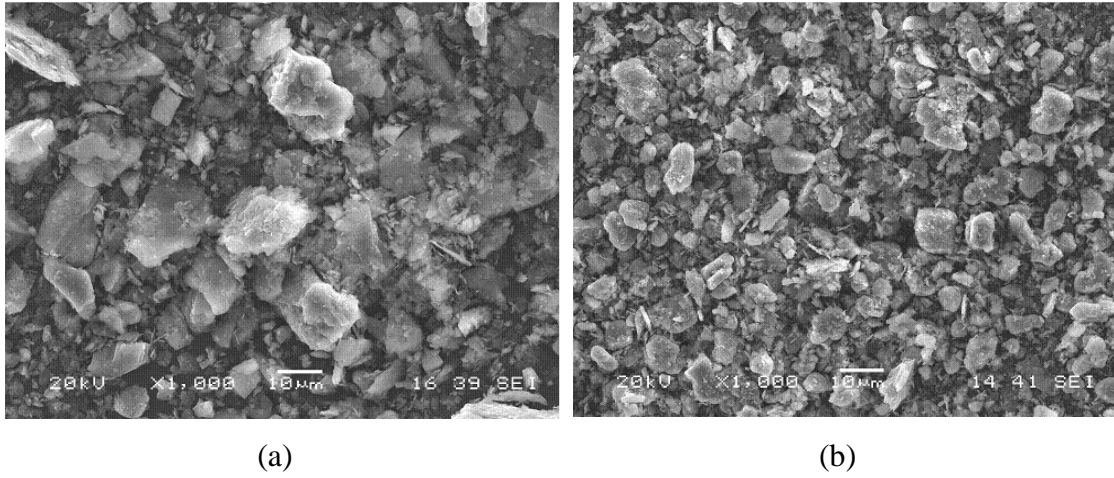
SEM analizi ile numunede, tane boyutu, yüzey kabalığı, porozite, partikül tane dağılımı ve homojenliği, kaplama kalınlığı belirlenebilir. Odaklanmış elektronlar numunenin yüzeyini tarar, tarama sonucunda oluşan sinyaller dedektörler vasıtasıyla tutulur.

Yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronlar bir numune üzerine gönderilirse, elektronlar ile numune atomları arasında çeşitli etkileşimler olur ve numunede değişik enerjide elektronlar, x-ışınları ve bazı numunelerden ışın çıkar. Bu etkileşimlerden yararlanılarak numunenin incelenmesi taramalı elektron mikroskobu çalışma prensibini oluşturur [14].

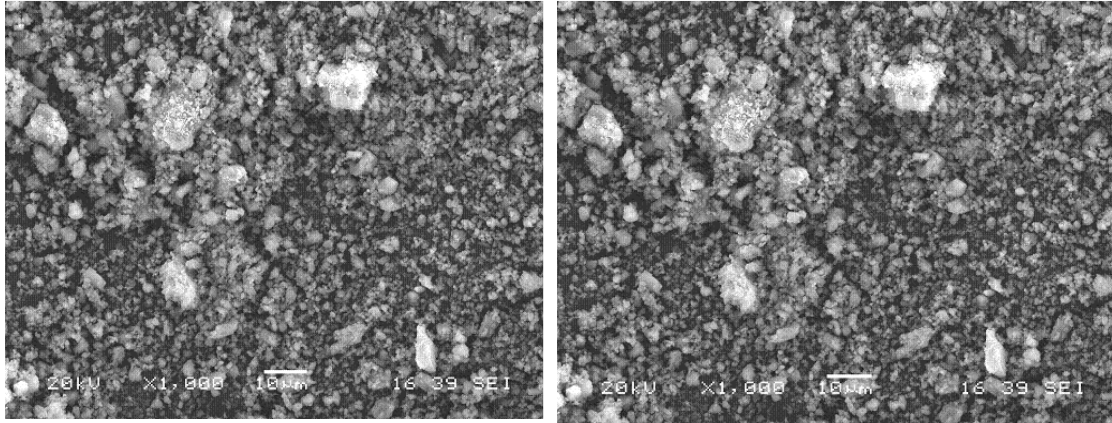
BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

Çalışmada Tablo 4.1’de kimyasal analizleri verilen hammaddelerden stokiometrik olarak bilyalı değirmenlerde yaş olarak hazırlanan tozlar önce kurutulmuş ve 2 saat süreyle mekanik olarak aktive edilmişlerdir. Hem mekanik olarak aktive edilmiş hem de aktive edilmemiş tozlar arasındaki farklılıklar SEM, XRD ve TG/DTA analizleriyle tespit edilmiştir.

5.1. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 – Kaolen– Talk tozlarının SEM analizleri



Şekil 5.1. Aktive Edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen - Talk sistemine ait (a-b) 1000 büyütme SEM görüntüleri



(a)

(b)

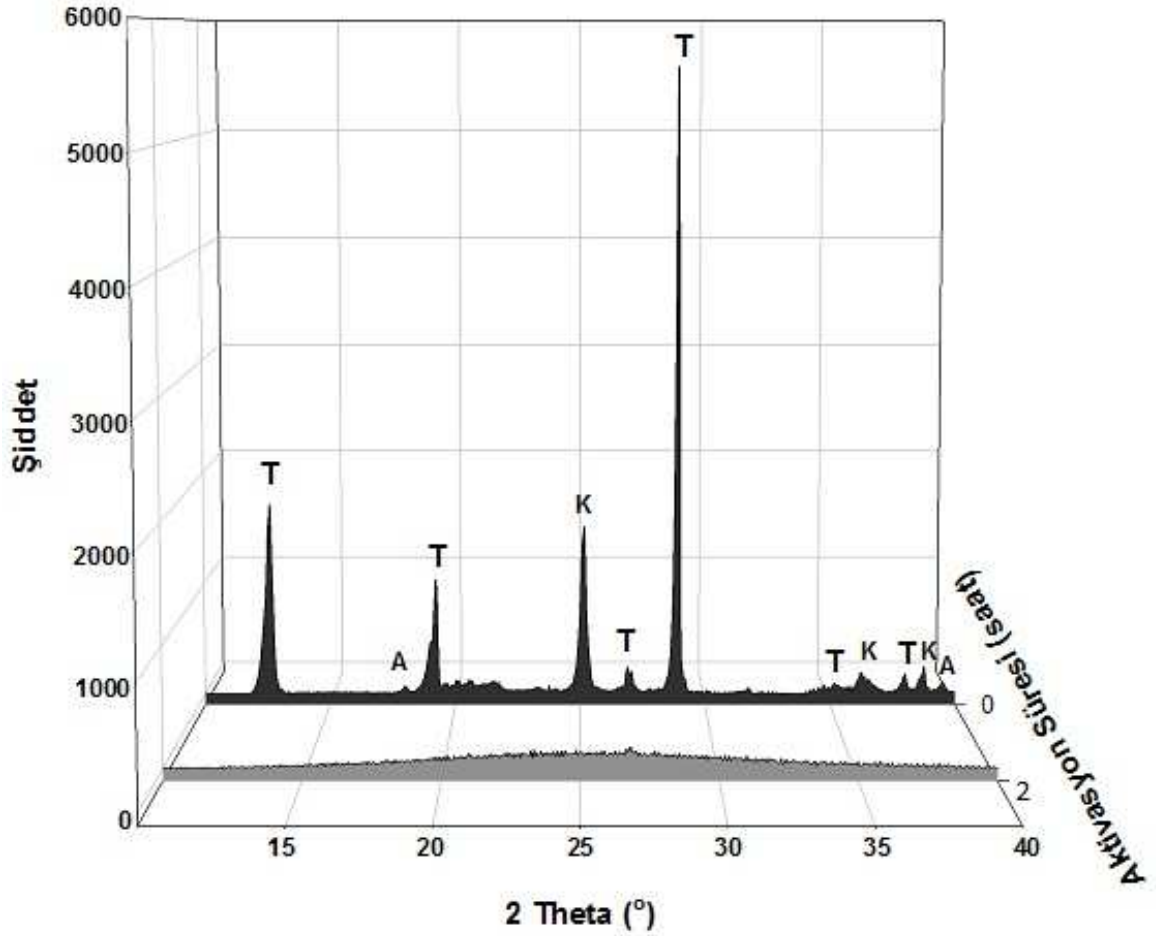
Şekil 5.2. Aktive Edilmiş Al_2O_3 - Kaolen- Talk sistemine ait (a-b) 1000 büyütmeli SEM görüntüleri

Şekil 5.1 ve 5.2’de 1000 büyütmede çekilmiş aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen - Talk sistemine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Aktivasyon öncesi tozların 10 µm üzerinde ve keskin köşeli tanelerin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun 10µm altına düştüğü ve mikron-altı tanelerin aglomera olarak oluşturdukları taneler görülmektedir.

5.2. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk tozların XRD analizleri

Aktive edilmemiş ve aktive edilmiş Alumina-Kaolen-Talk karışımlarının X-ışınları difraksiyon paternleri Şekil 5.3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilmemiş toz karışımının difraksiyon piklerinde alumina ve kaolen fazları görülürken, 2 saatlik mekanik aktivasyon işleminden sonra bu fazların pik şiddetlerinde önemli miktarlarda azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozunma ve kısmi amorflaşmadır.

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan aktive edilmemiş toz karışımının difraksiyon piklerinde alümina, talk ve kaolen fazları görülürken, mekanik aktivasyon sonrası bu fazların pik şiddetlerinde önemli miktarlarda azalma gözlenmektedir.



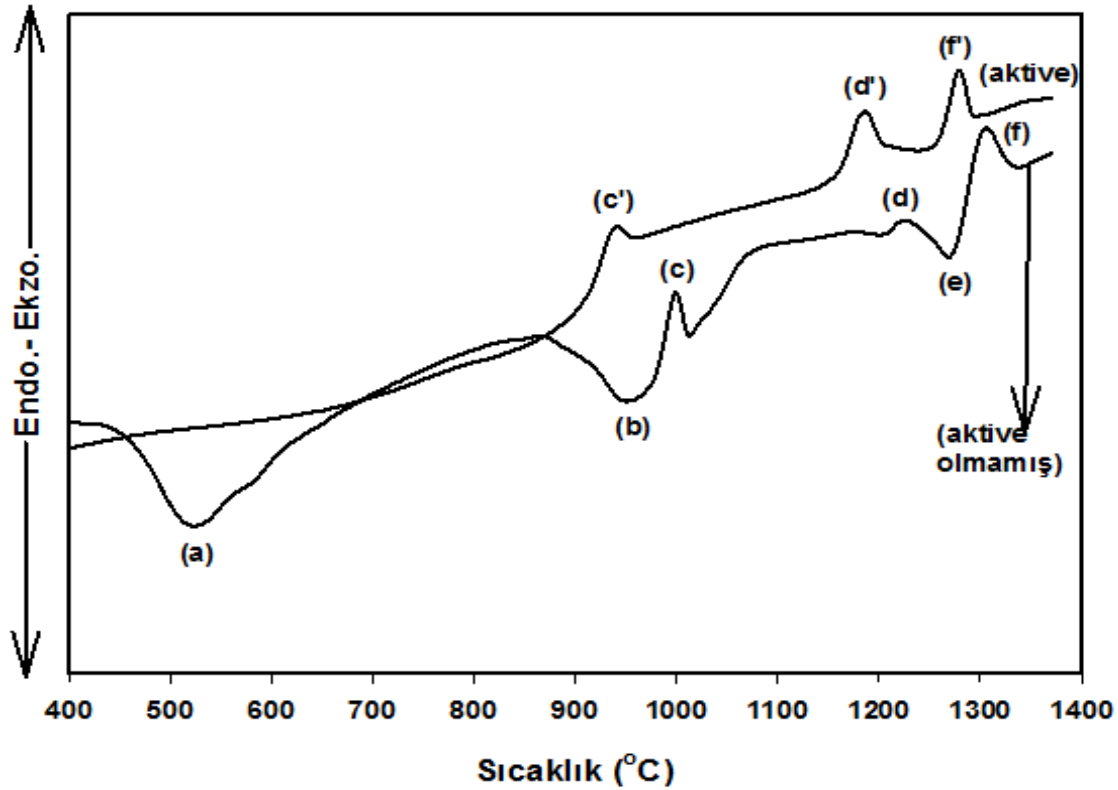
Şekil 5.3. Mekanik aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımının karşılaştırmalı XRD paternleri [T: Talk, A: Alumina, K: Kaolen]

XRD analizlerinden elde edilen sonuçlardan 4.1 nolu eşitlik yardımıyla karışımı oluşturan alumina, talk ve kaolen tozlarının her biri için % amorflaşma derecesi her üç hammadde amorflaştığı için hesaplanamamıştır.

5.3. Mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk tozlarının DTA analizleri

Şekil 5.4'de aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 - Kaolen- Talk Tozlarının DTA analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde aktive edilmemiş karışımın analizinde $525^{\circ}C$ 'de metakaolen oluşumundan kaynaklanan bir endotermik (a) bir pik görülürken, aktive edilmiş karışımın analizinde ise metakaolenin oluşumundan

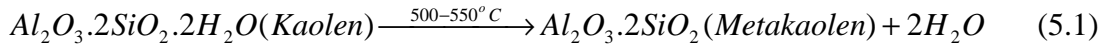
kaynaklanan herhangi bir pike rastlanmamıştır. Yine yaklaşık olarak aktive edilmemiş toz karışımında 950 °C’de talkın parçalanmasından kaynaklanan (b) pik görülmektedir. Aktive edilmiş karışımın analizinde ise Talkın parçalanmasından kaynaklanan herhangi bir pike rastlanmamıştır.



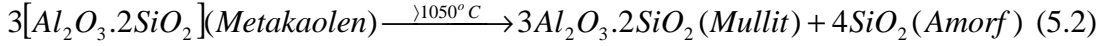
Şekil 5.4’de aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk tozlarının karşılaştırmalı DTA analizleri

Aktive edilmemiş toz karışımında birincil müllit oluşumu gösteren ekzotermik pik (c) 1000 °C’de oluşurken, aktive edilmiş toz karışımında aynı oluşum 935°C’ de gerçekleşmiştir(c’). Aktive edilmemiş toz karışımında 1227°C’ ta ikincil müllit oluşumu gösteren bir ekzotermik pik (d) görülürken aynı pik aktive edilmiş tozda 1185 °C’de görülmüştür (d’).

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [45], kaolenin ısıtıldığında yaklaşık olarak 100°C’in üzerinde fiziksel olarak absorbladığı suyu kaybettiğini ve daha sonra 500-550°C aralığında dehidratasyona uğrayarak metakaolene (5.1) reak. dönüştüğünü ifade etmişlerdir.



Bu araştırmacılar, malzemenin ısıtılmaya devam edildiğinde ise yaklaşık olarak 1050°C'nin üzerinde kaolenin mullite 5.2 nolu reaksiyona göre dönüştüğünü belirtmişlerdir.

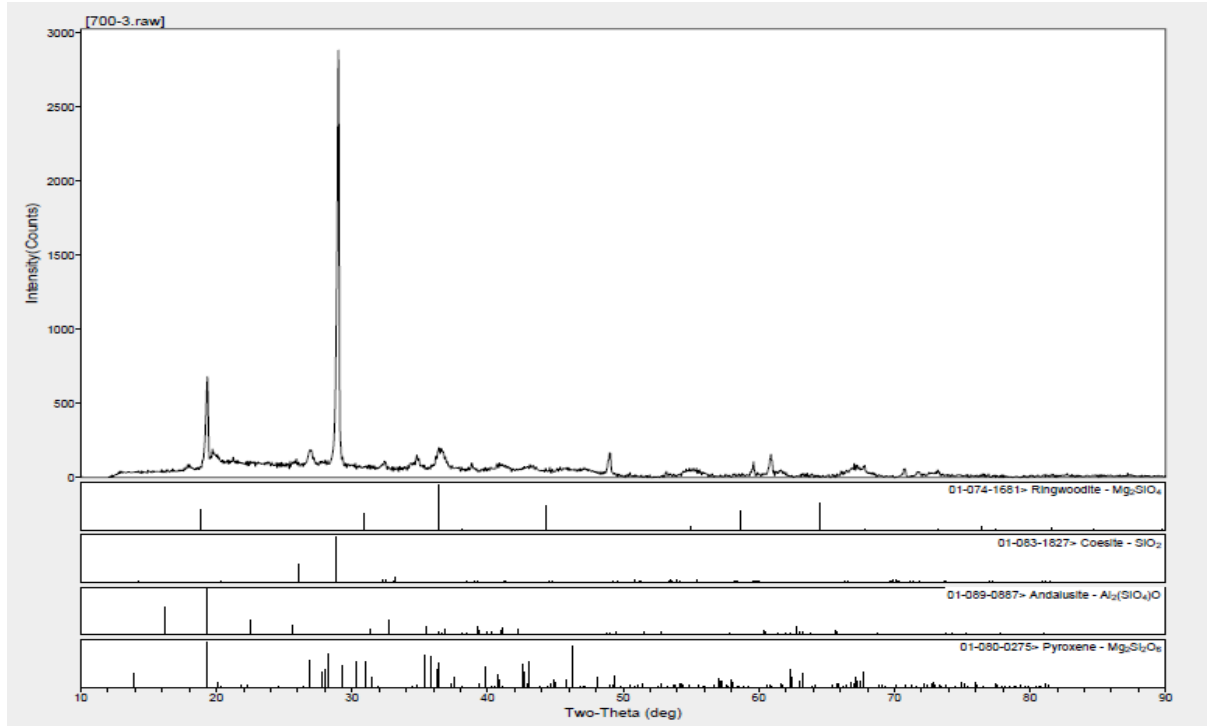


Chen ve arkadaşları [45] kaolen–alumina sistemi üzerine yaptıkları çalışmada reaksiyona girmemiş serbest alüminanın birincil mullit oluşumuna etkisinin olmadığı ve homojeniteyi düşürdüğünü belirtmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar ikincil mullit oluşumunun 1300°C üzerinde meydana geldiğini ve alumina ilavesi ile ikincil mullitin kristallenme miktarının arttığını ifade etmişlerdir.

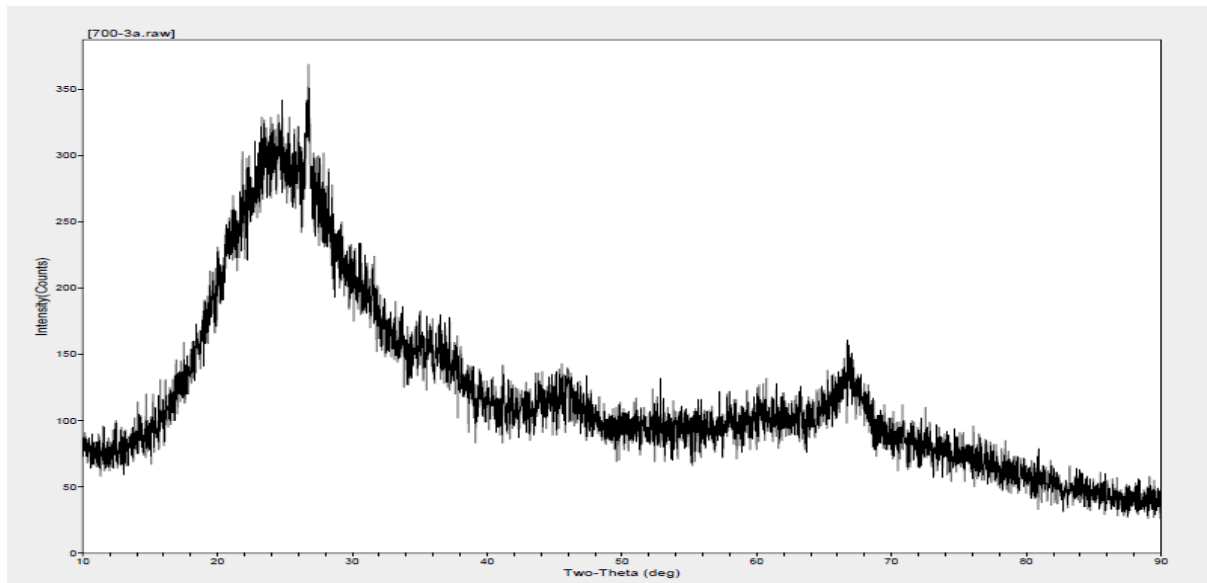
Aktive edilmemiş toz karışımında kordiyerit oluşumunu gösteren ekzotermik pik (e) 1308 °C'de oluşurken, Aktive edilmiş toz karışımında kordiyerit oluşumunu gösteren ekzotermik pik (e') 1276 °C'de oluşmuştur.

5.4. Farklı sıcaklıklarda ısııl işlem görmüş Al₂O₃–Kaolen-Talk tozlarının XRD analizleri

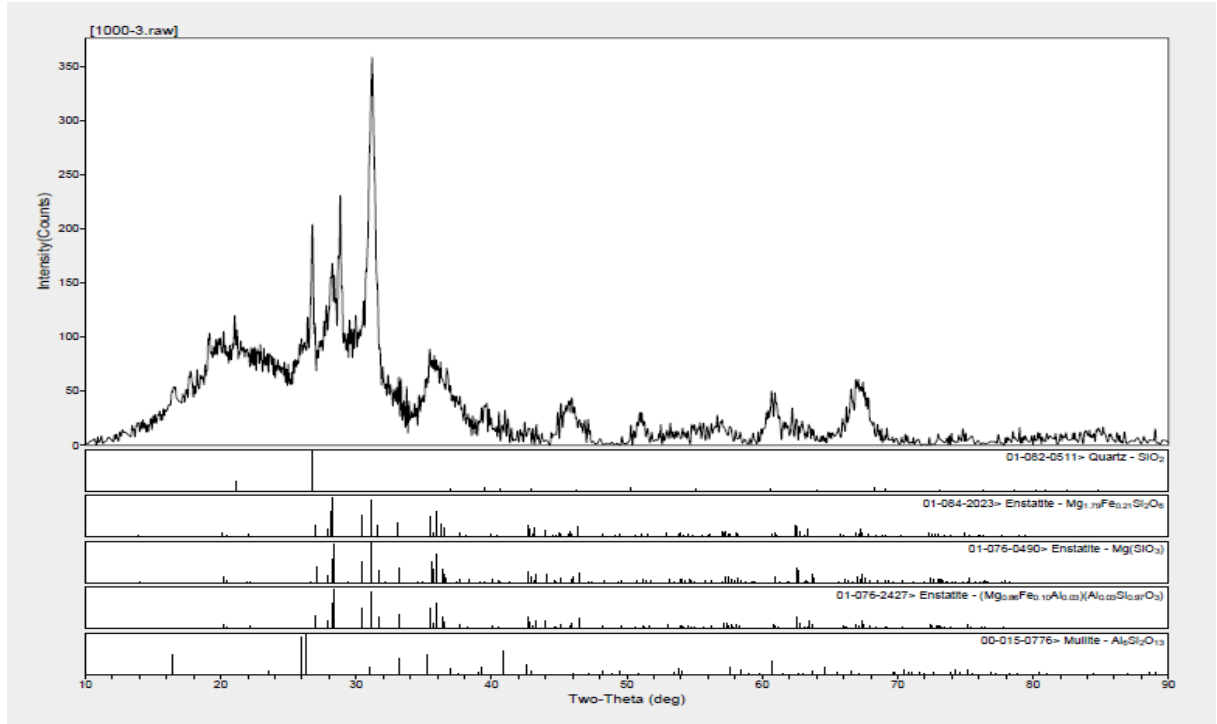
Karışımında meydana gelen mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş toz karışımlarında sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen reaksiyonları belirlemek amacıyla STD Q 600 marka Termal analiz cihazı kullanılmıştır. Meydana gelen endotermik ve ekzotermik her pikten XRD analizi alınmıştır. Yapılan XRD analizleri Şekil 5.5–5.20 arasında karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi DTA analizinde görülen her ekzotermik ve endotermik reaksiyonların meydana geldiği sıcaklıklarda aktive edilmiş ve aktive edilmemiş tozlar ısııl işleme tabi tutulmuş ve meydana gelen reaksiyonlar sonucu oluşan yeni fazların tanımlamak amacıyla XRD analizleri yapılmıştır.



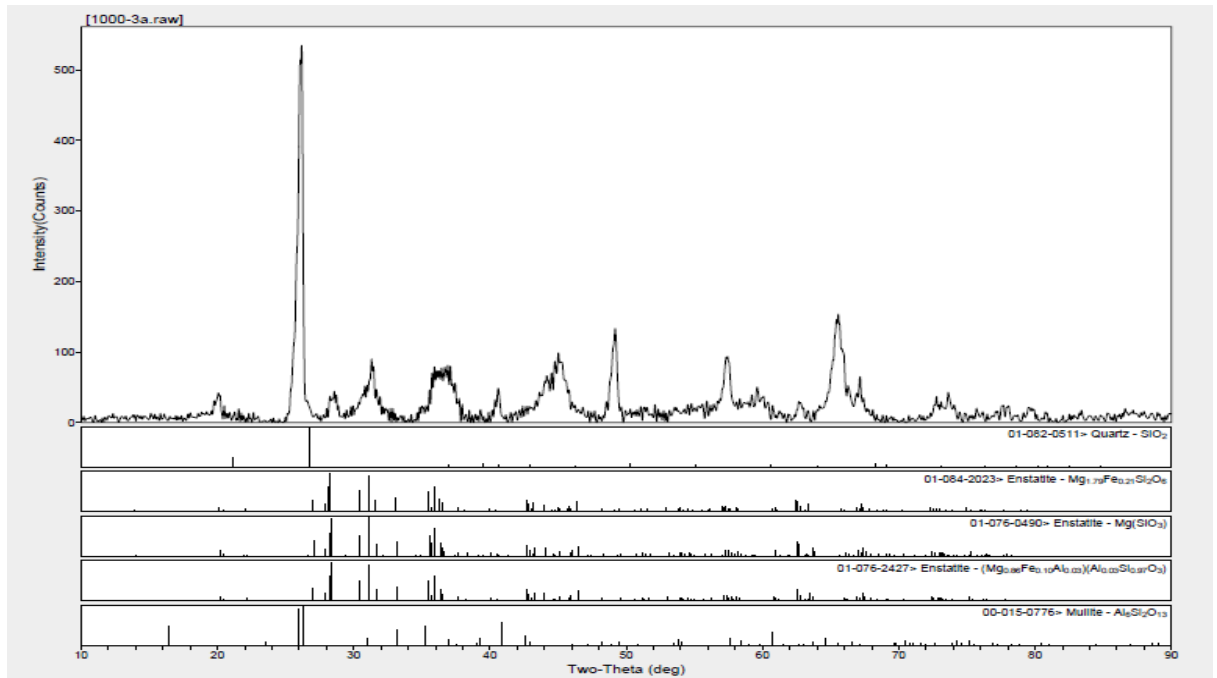
Şekil 5.5. 700⁰C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi



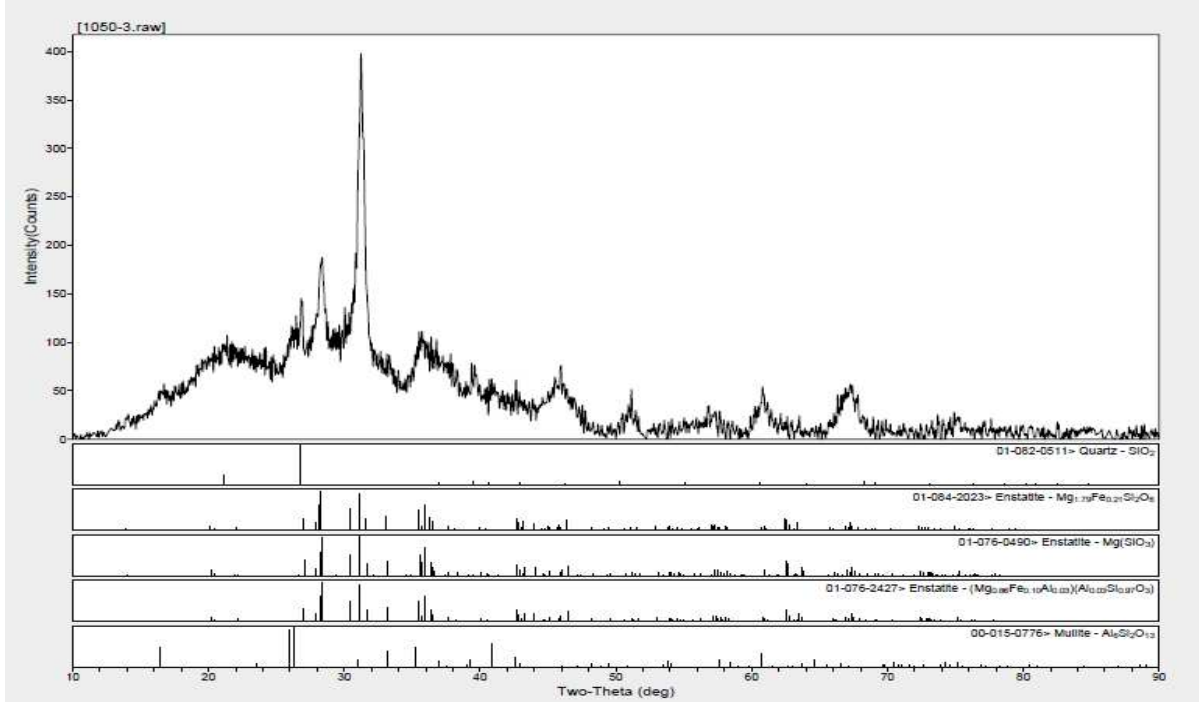
Şekil 5.6. 700⁰C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi



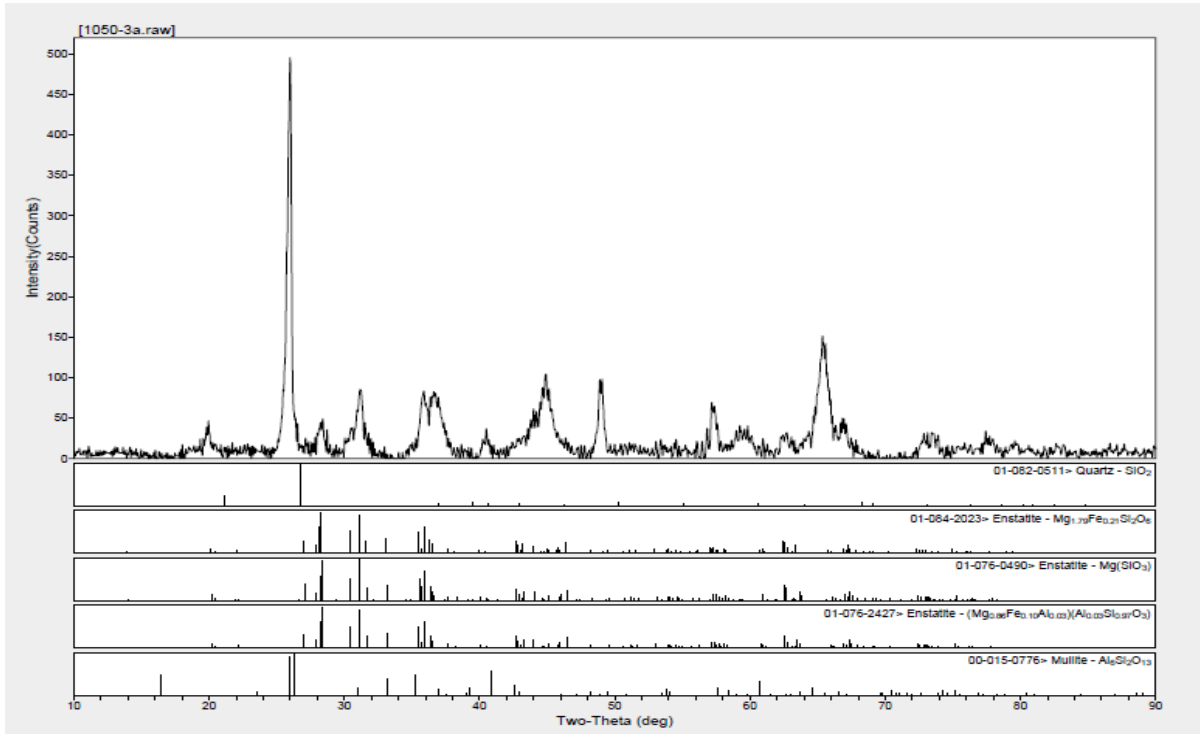
Şekil 5.7. 1000 °C ısıtılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi



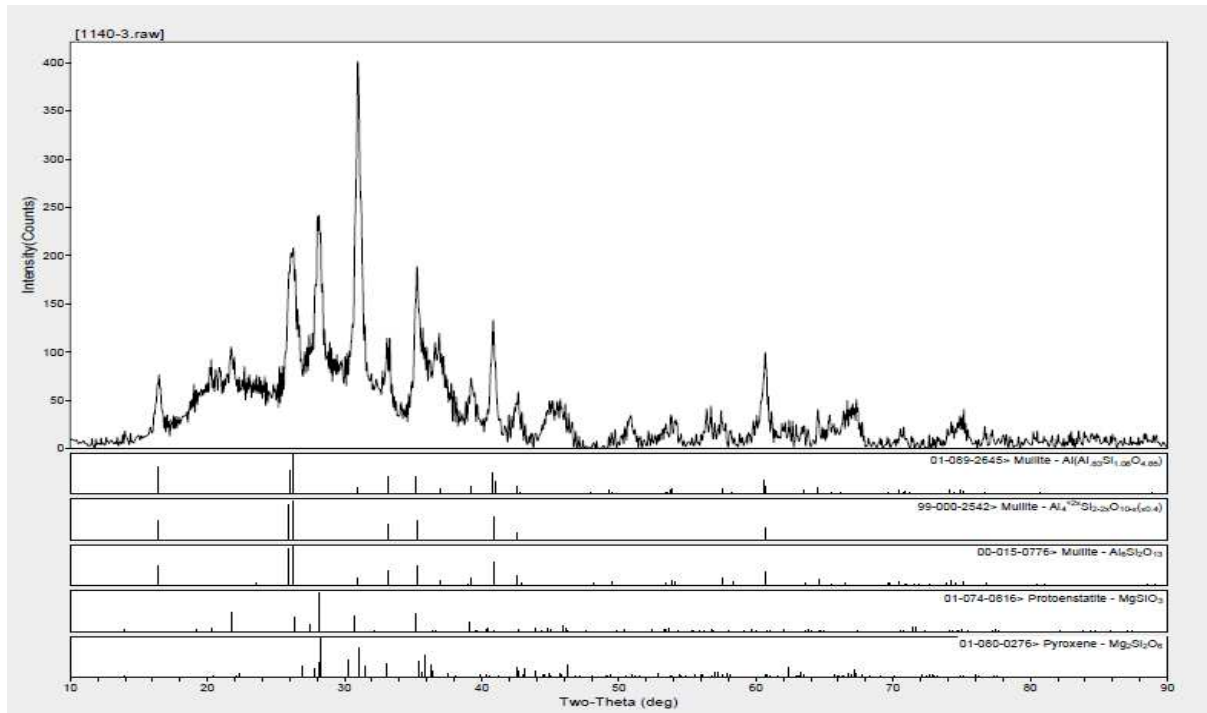
Şekil 5.8. 1000 °C ısıtılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi



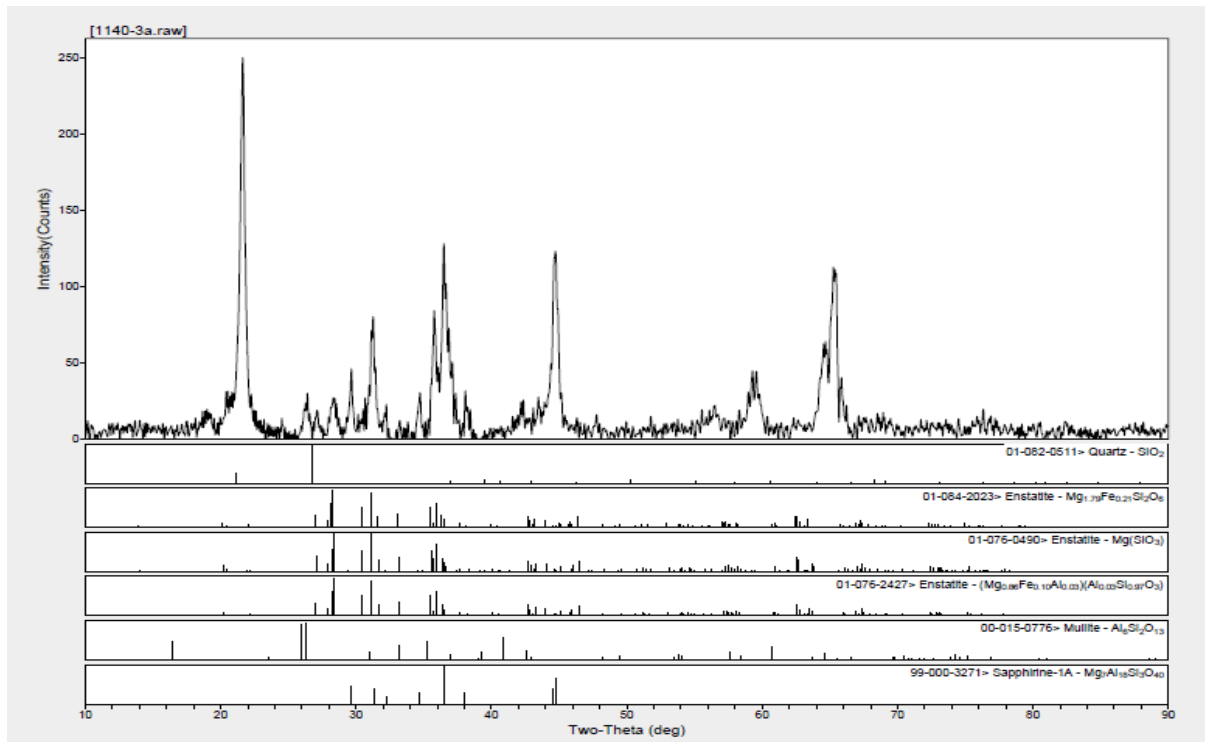
Şekil 5.9. 1050 °C ısıtılmış aktif edilmemiş tozun XRD analizi



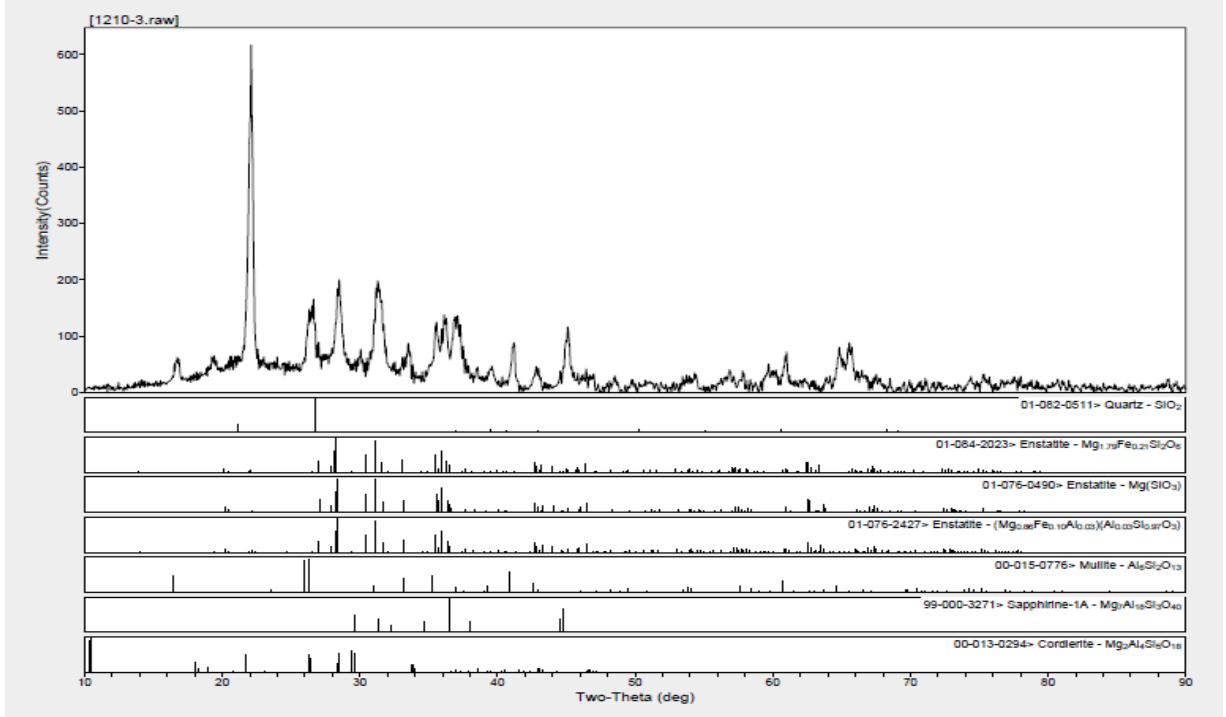
Şekil 5.10. 1050 °C ısıtılmış aktif edilmiş tozun XRD analizi



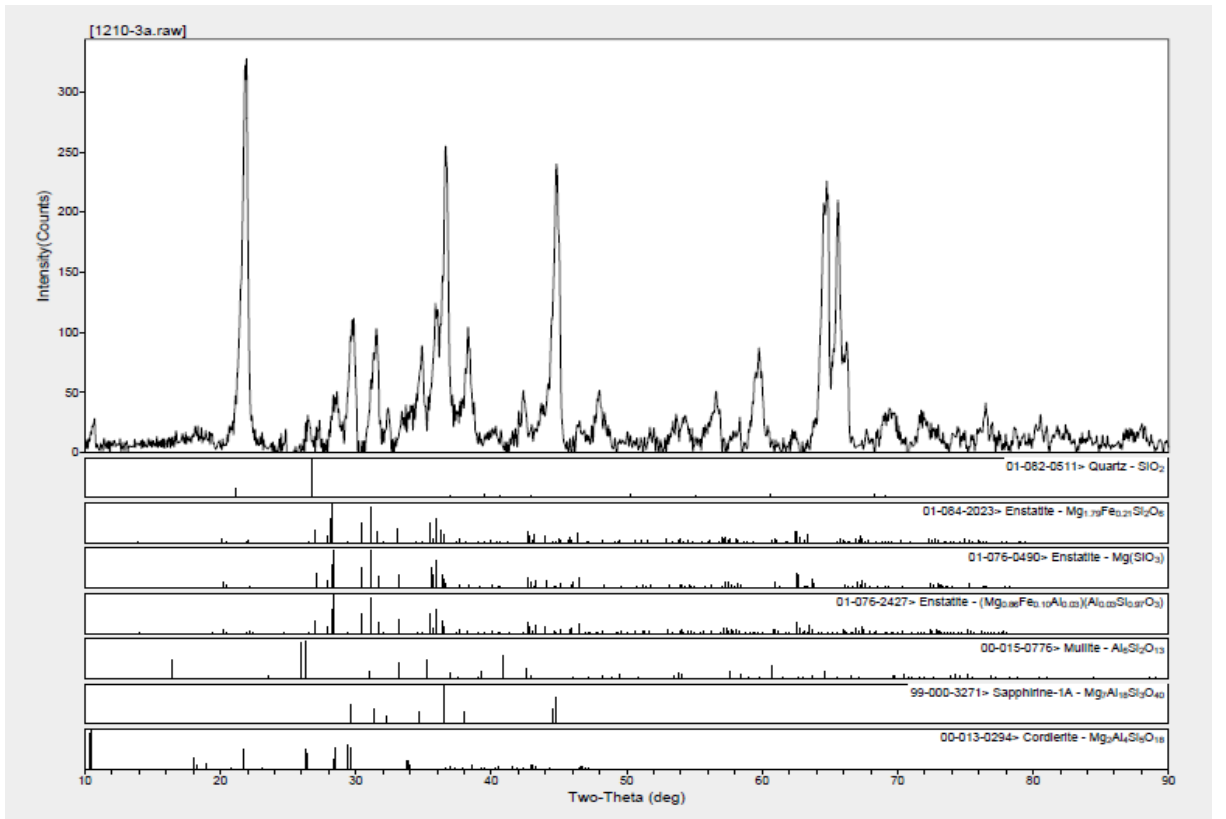
Şekil 5.11. 1140 °C ısıtılmış aktif edilmemiş tozun XRD analizi



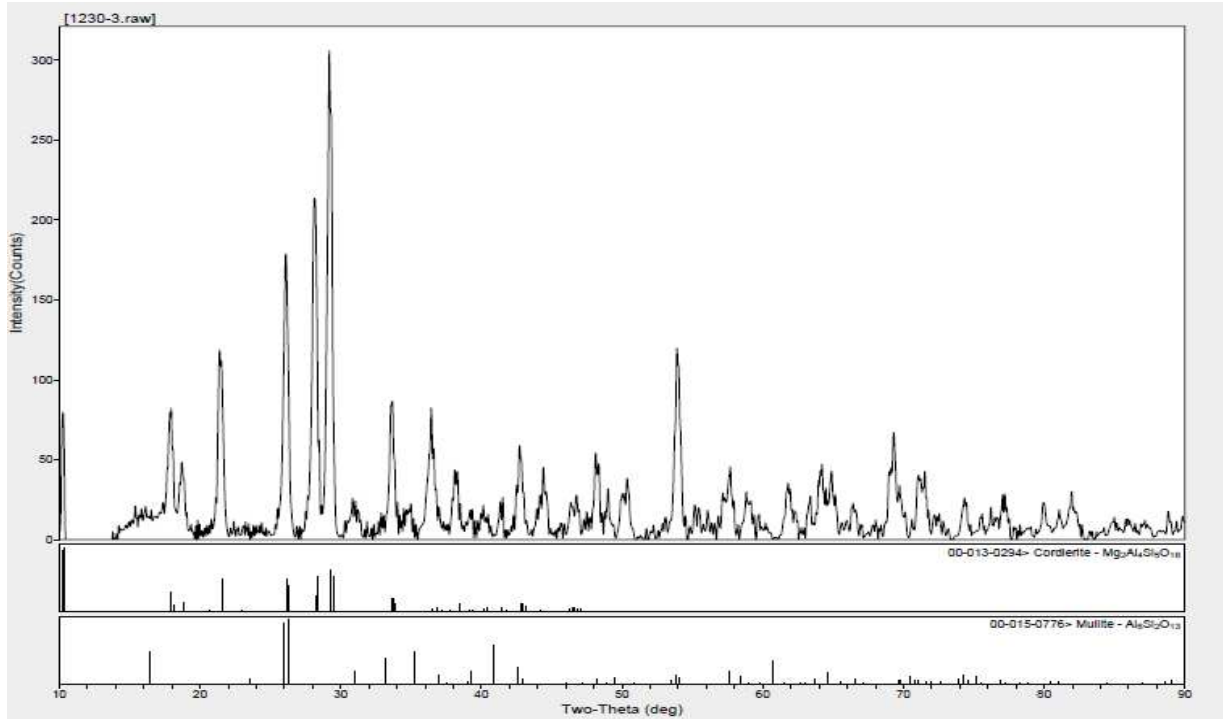
Şekil 5.12. 1140 °C ısıtılmış aktif edilmiş tozun XRD analizi



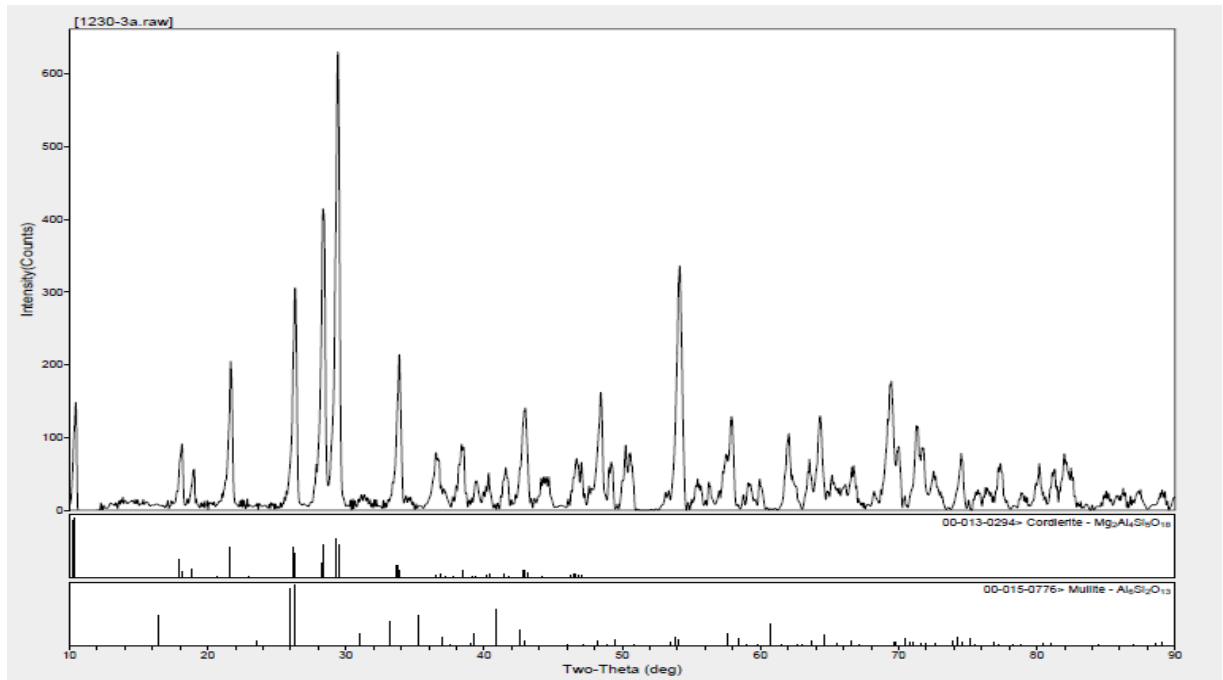
Şekil 5.13. 1210 °C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi



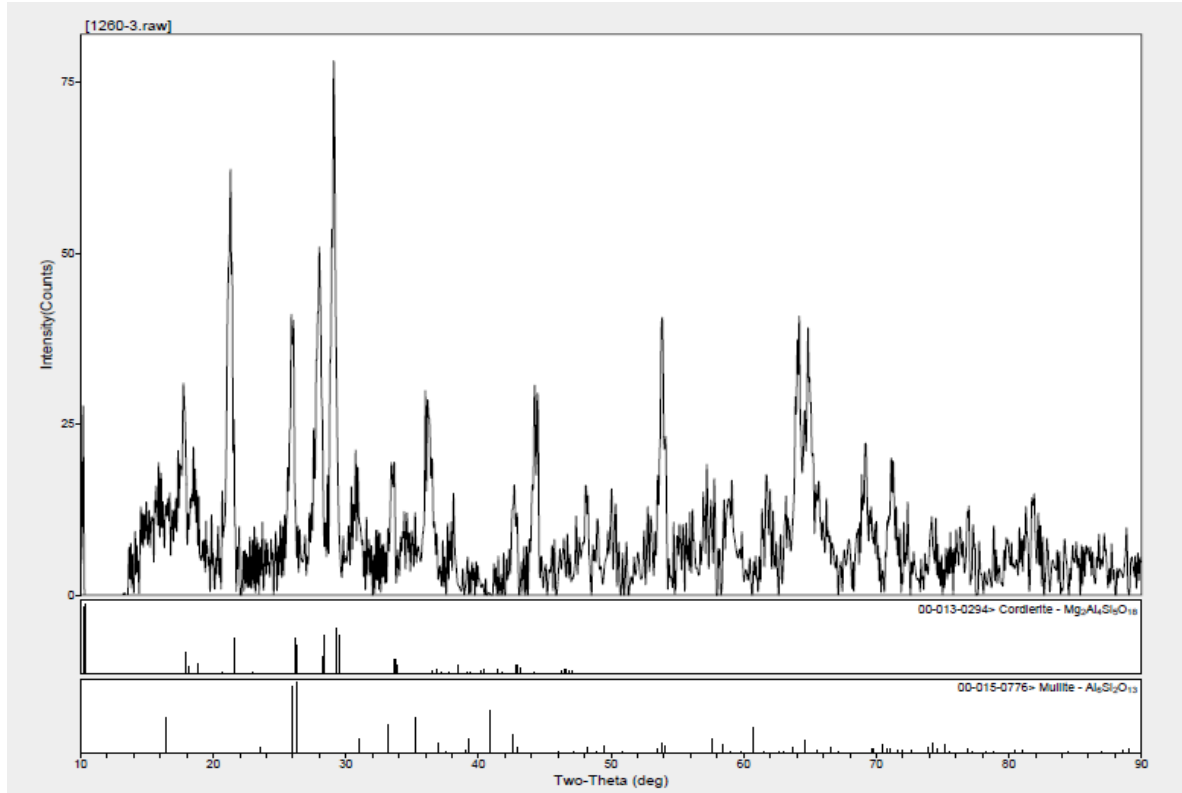
Şekil 5.14. 1210 °C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi



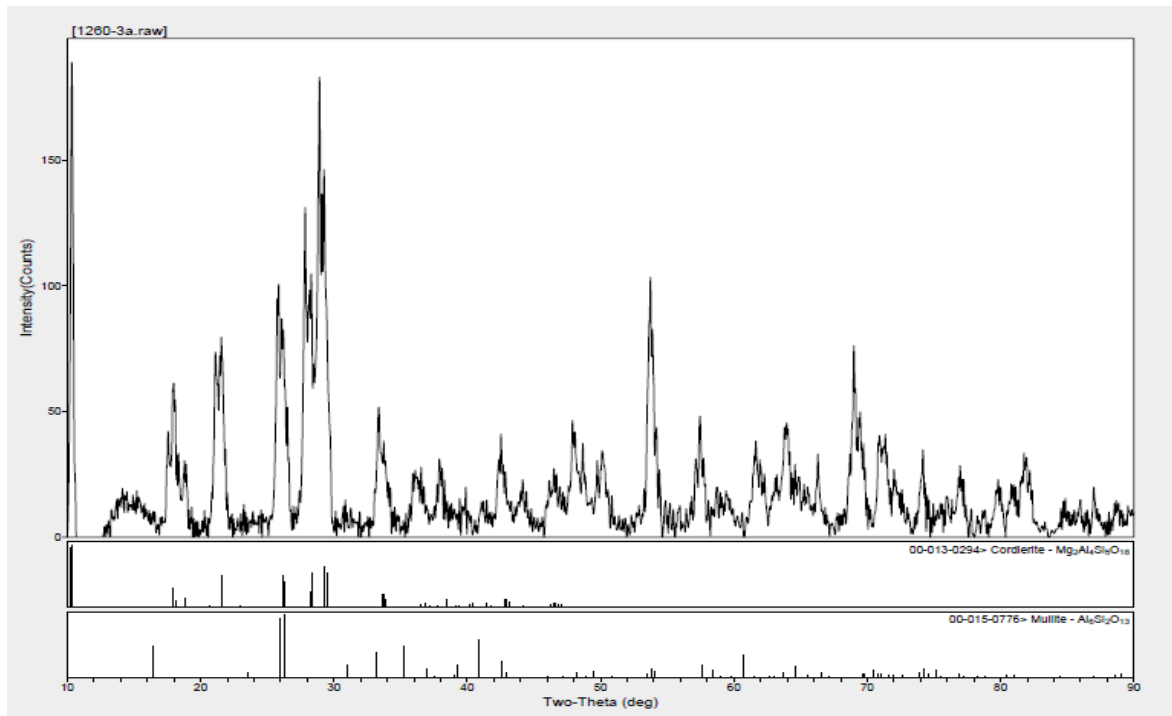
Şekil 5.15. 1230 °C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi



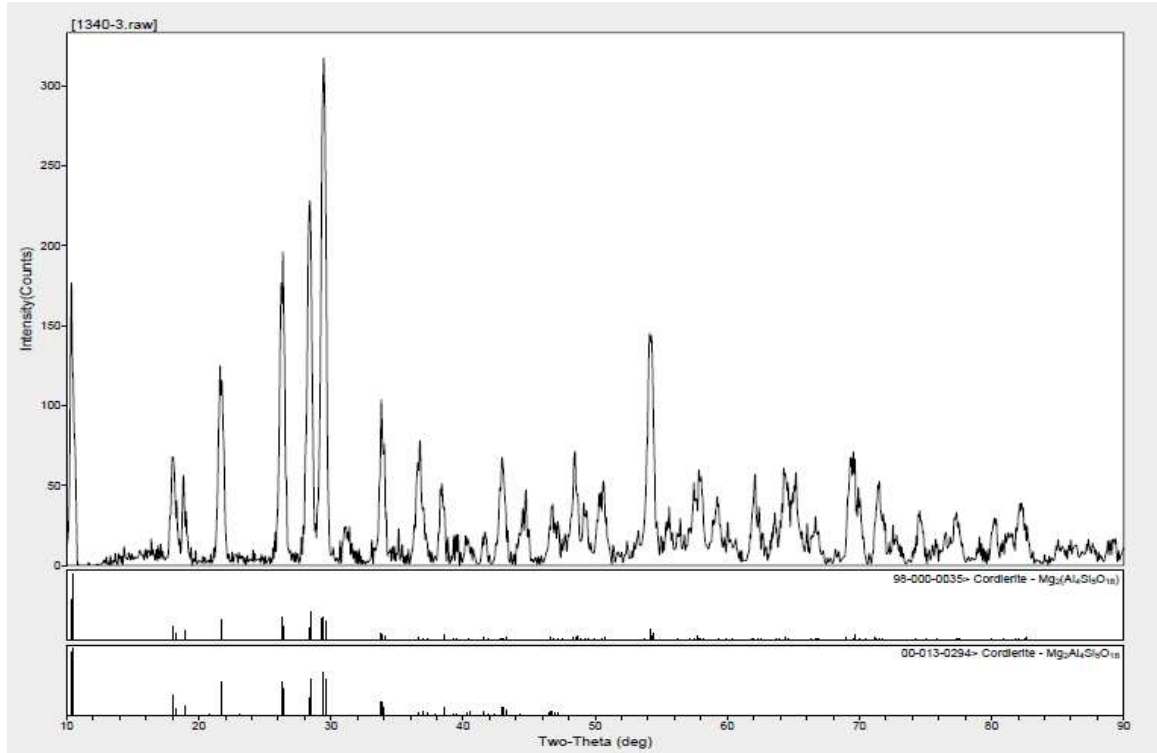
Şekil 5.16. 1230°C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi



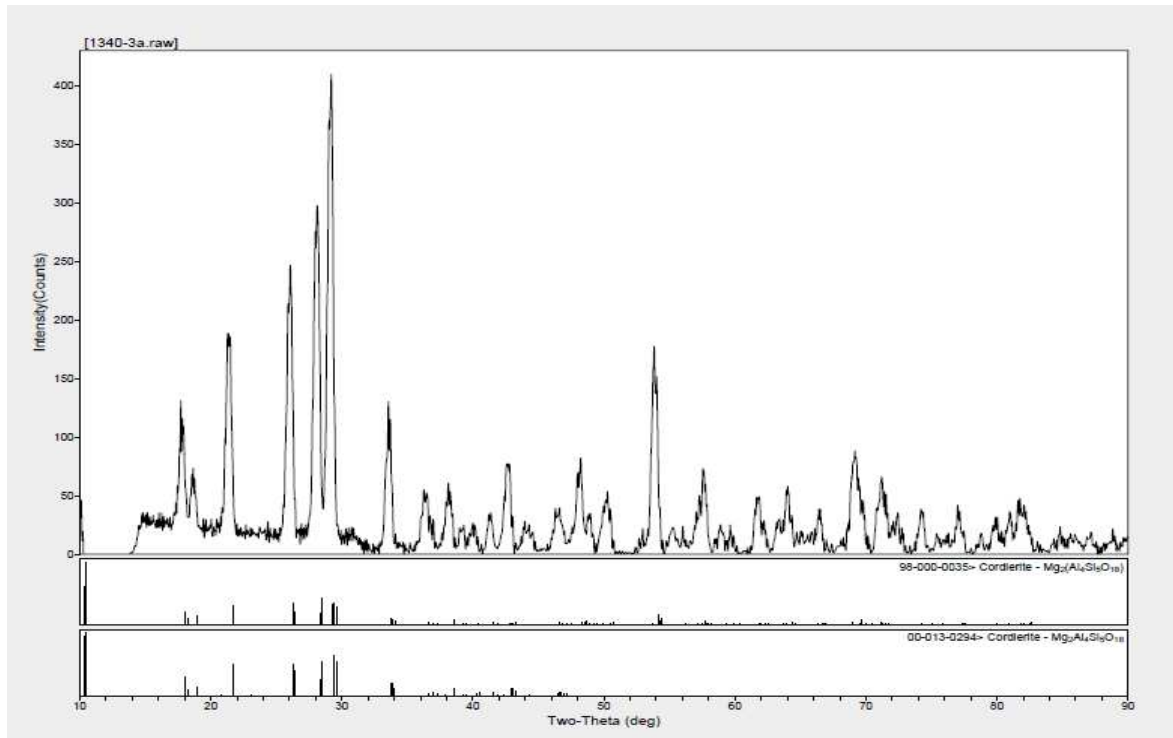
Şekil 5.17. 1260 °C ısıtılmış işlenmiş aktif edilmemiş tozun XRD analizi



Şekil 5.18. 1260 °C ısıtılmış işlenmiş aktif edilmiş tozun XRD analizi



Şekil 5.19. 1340⁰C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmemiş tozun XRD analizi

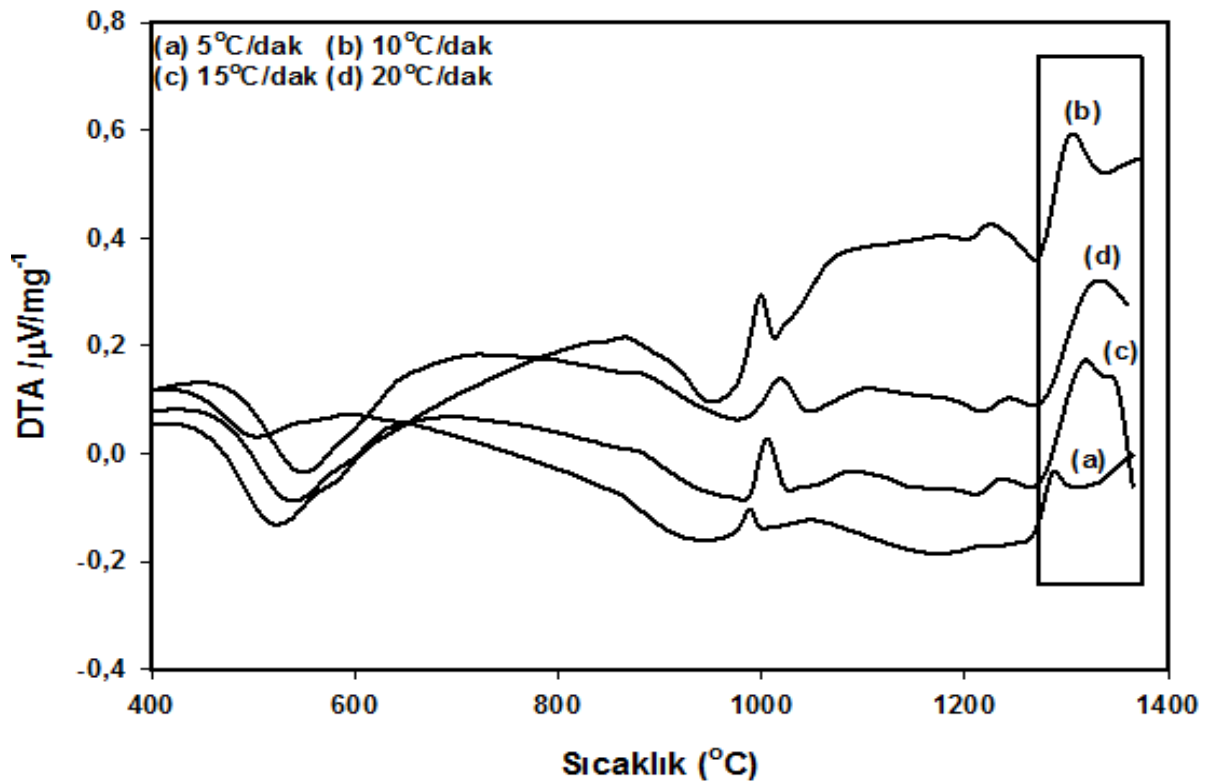


Şekil 5.20. 1340⁰C ısıtılmış işlem yapılmış aktive edilmiş tozun XRD analizi

XRD çalışması sonucunda mekanik aktivasyonla mullit ve Kordiyerit oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek oranlarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu da, oda sıcaklığında gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleriyle, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen difüzyon kontrollü katı-katı reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda olabileceğini ortaya koymaktadır.

5.5. DTA analizleri kullanılarak mekanik olarak aktive edilmiş ve aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk tozlarından kordiyerit fazının kristallenme kinetiği

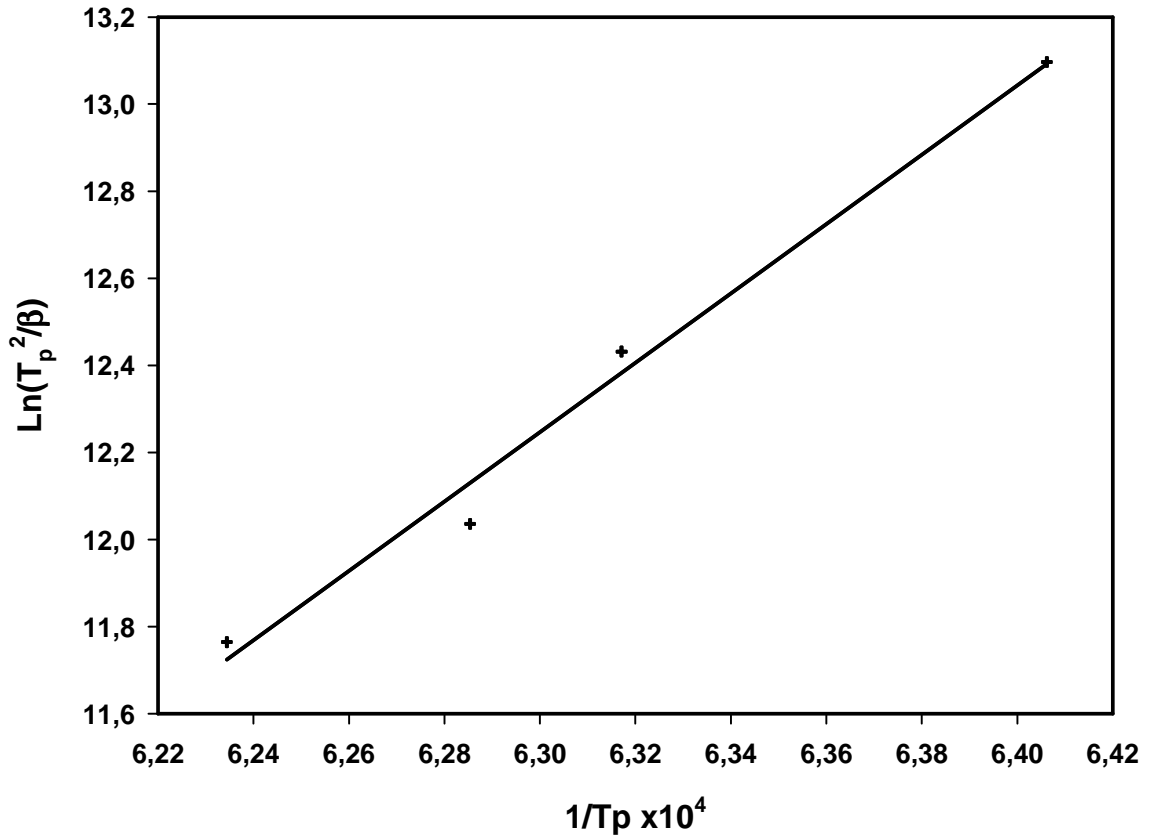
Şekil 5.21'de Mekanik olarak aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir. Ayrıca, DTA analizlerinden elde edilen farklı ısıtma hızlarında elde edilen kordiyerit oluşum sıcaklıkları Tablo 5.1'de verilmiştir. Elde edilen pik sıcaklıkları ile çizilen $[\text{Ln}(T_p^2/\beta)-1/T_p]$ (Şekil 5.22) diyagramlarından elde edilen kordiyeritin kristallenme sıcaklığı yine Tablo 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.21. Mekanik olarak aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

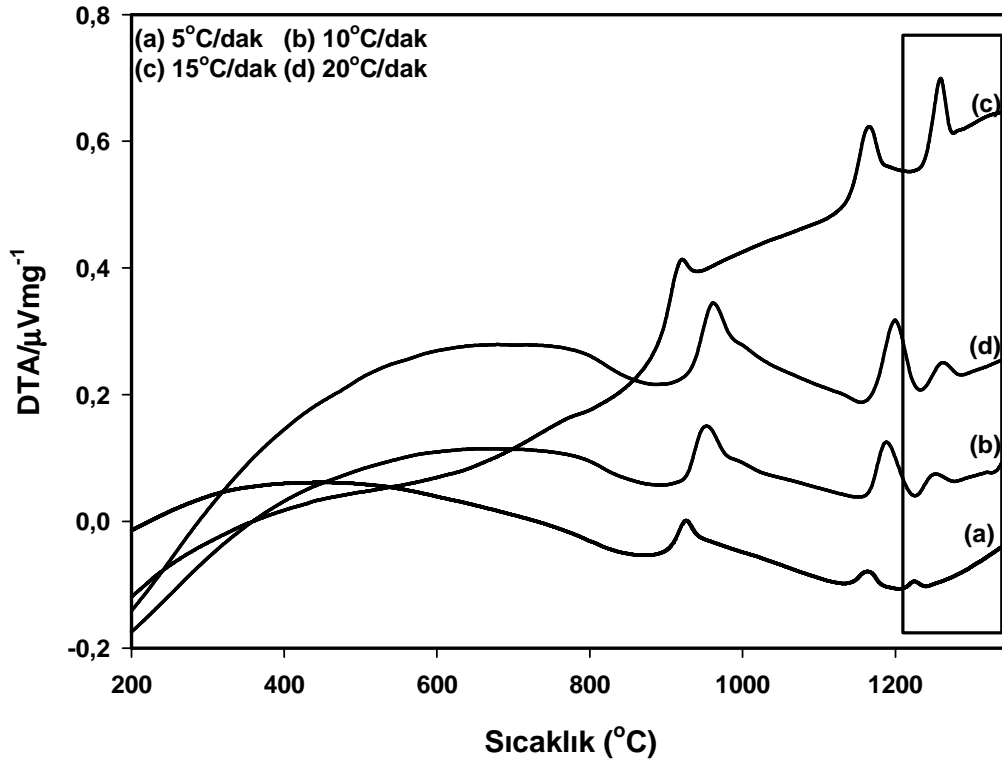
Tablo 5.1. DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjisi

Isıtma Hızı(β)	Pik Sıcaklığı($^{\circ}\text{C}$)	Kordiyerit Kristallenme Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
5	1288	663
10	1310	
15	1318	
20	1331	

Şekil 5.22. Mekanik olarak aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımı için $\ln(T_p^2/\beta)$ - $1/T_p$ eğrisi

Şekil 5.23’de Mekanik olarak aktive edilmiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk tozlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri görülmektedir. Ayrıca, DTA analizlerinden elde edilen farklı ısıtma hızlarında elde edilen kordiyerit oluşum sıcaklıkları Tablo 5.2’de verilmiştir.

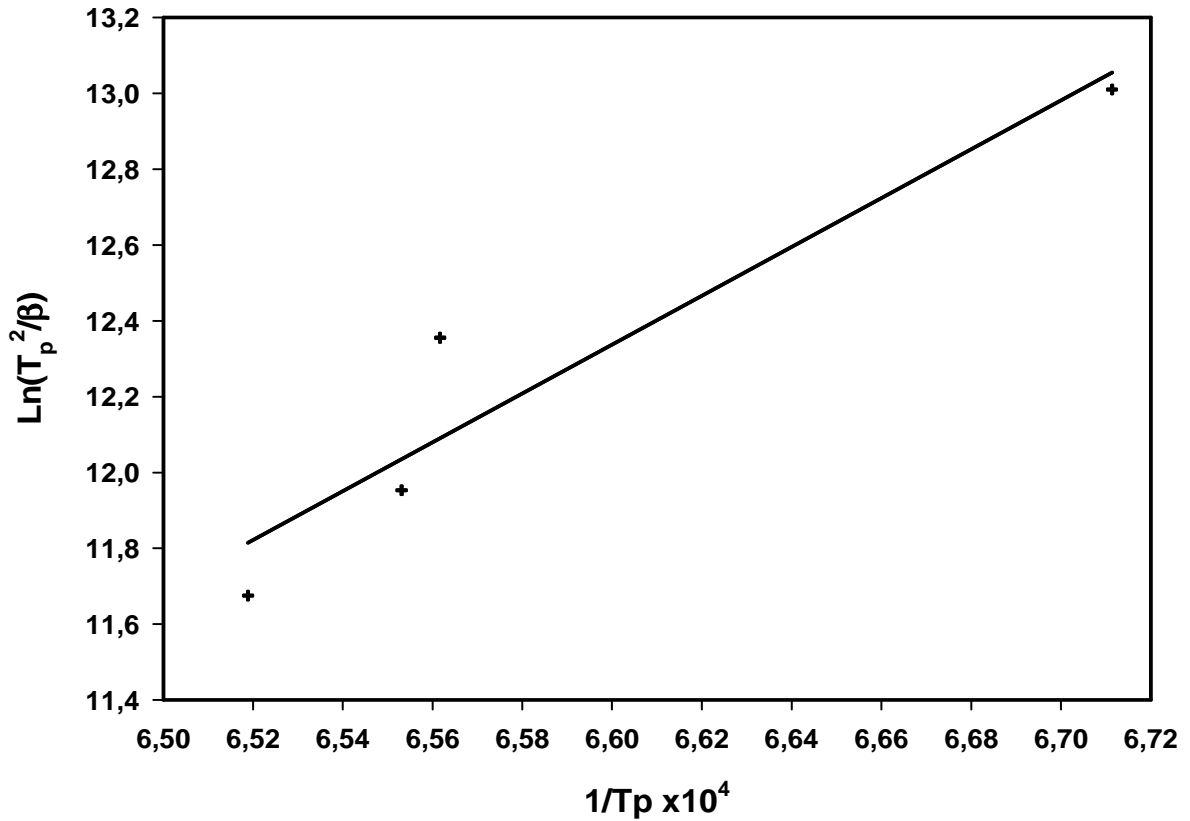
Elde edilen pik sıcaklıkları ile çizilen $[\ln(T_p^2/\beta)-1/T_p]$ (Şekil 5.24) diyagramlarından elde edilen kordiyeritin kristallenme sıcaklığı yine Tablo 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.23. Mekanik olarak aktive edilmiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTA eğrileri

Tablo 5.2. DTA eğrilerinden elde edilen pik sıcaklıkları ve kristallenme aktivasyon enerjisi

Isıtma Hızı(β)	Pik Sıcaklığı($^{\circ}C$)	Kordiyerit Kristallenme Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
5	1217	535
10	1251	
15	1253	
20	1261	



Şekil 5.24. Mekanik olarak aktive edilmiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk karışımı için $\ln(T_p^2/\beta)$ - $1/T_p$ eğrisi

Yaptığımız çalışmada aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk sisteminde kordiyeritin kristallenme aktivasyon enerjisi 663 kJ/mol olarak hesaplanırken, saat 2 mekanik aktivasyona uğratılmış toz karışımının kordiyerit kristallenme aktivasyon enerjisi ise 535 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Behmanesh ve arkadaşlarının [46] yaptıkları çalışmada mekanik aktivasyonun partikül boyutunu düşürdüğü belirtmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar bazı durumlarda kimyasal reaksiyonların aktivasyon sırasında oluşabileceğini ve bazı durumlarda reaksiyon sıcaklıklarının düşürebileceğini vurgulamışlardır.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Kaolen-Alumina-Talk seramik sisteminde yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ve difüzyon kontrollü bir reaksiyon olan kordiyerit oluşumuna mekanik aktivasyonun etkisi incelenmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi minerallerin ve cevherlerin reaksiyona girme kabiliyetlerinde artışa neden olmaktadır. Bu artışın temel nedeni ise kristal yapısında meydana gelen bozunma yani amorflaşmadır. Bu çalışmada Alumina–Kaolen-Talk karışımları 2 saat süreyle aktive edildikten sonra 5, 10, 25 ve 20 °C/dak. farklı ısıtma hızlarında (TG/DTA) termal analiz yapılmış. DTA analizi sonucunda görülen endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıklarına göre tozlara ısıtma işlemi uygulanarak oluşan fazlar tanımlanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

1. Alumina–Kaolen–Talk sisteminde alınan SEM görüntülerinde; Aktivasyon öncesi tozların 10µm üzerinde ve keskin köşeli tanelerin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Mekanik aktivasyon sonrası tane boyutunun 10µm altına düştüğü ve mikron-altı tanelerin aglomera olarak oluşturdukları taneler görülmektedir.

2. Alumina–Kaolen ve Talk sistemlerinin her ikisinde de aktive edilmemiş toz karışımının difraksiyon piklerinde alumina ve kaolen ve talk fazları görülürken, 2 saatlik mekanik aktivasyon işleminden sonra bu fazların pik şiddetlerinde önemli miktarlarda azalma gözlenmektedir. Bunun nedeni, mekanik aktivasyona bağlı olarak yapıda meydana gelen yoğun bozunma ve kısmi amorflaşmadır. Alumina-Kaolen-Talk sisteminde; alüminanın ve kaolenin amorflaşma %'si her üç hammadde tamamen amorflaştığı için hesaplanamamıştır.

3. Her iki sistem için karşılaştırmalı DTA sonuçları;

Al_2O_3 -Kaolen-Talk Tozlarının DTA analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Aktive edilmemiş karışımın analizinde $525^{\circ}C$ 'de metakaolen oluşumundan kaynaklanan bir endotermik (a) bir pik görülürken, aktive edilmiş karışımın analizinde ise metakaolenin oluşumundan kaynaklanan herhangi bir pike rastlanmamıştır. Yine yaklaşık olarak aktive edilmemiş toz karışımında $950^{\circ}C$ 'de talkın parçalanmasından kaynaklanan (b) pik görülmektedir. Aktive edilmiş karışımın analizinde ise Talkın parçalanmasından kaynaklanan herhangi bir pike rastlanmamıştır.

Aktive edilmemiş toz karışımında birincil müllit oluşumu gösteren ekzotermik pik (c) $1000^{\circ}C$ 'de oluşurken, aktive edilmiş toz karışımında aynı oluşum $935^{\circ}C$ ' de gerçekleşmiştir(c'). Aktive edilmemiş toz karışımında $1227^{\circ}C$ ' ta ikincil müllit oluşumu gösteren bir ekzotermik pik (d) görülürken aynı pik aktive edilmiş tozda $1185^{\circ}C$ 'de görülmüştür.

Aktive edilmemiş toz karışımında kordiyerit oluşumunu gösteren ekzotermik pik (e) $1308^{\circ}C$ 'de oluşurken, Aktive edilmiş toz karışımında kordiyerit oluşumunu gösteren ekzotermik pik (e') $1276^{\circ}C$ 'de oluşmuştur.

4. Yaptığımız çalışmada aktive edilmemiş Al_2O_3 -Kaolen-Talk sisteminde kordiyeritin kristallenme aktivasyon enerjisi 663 kJ/mol olarak hesaplanırken, saat 2 mekanik aktivasyona uğratılmış toz karışımının kordiyerit kristallenme aktivasyon enerjisi ise 535 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

5. Çalışma sonucunda mekanik aktivasyonla müllit ve kordiyerit oluşumunun daha düşük sıcaklıklarda ve daha yüksek oranlarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu da, oda sıcaklığında gerçekleştirilen mekanik aktivasyon işlemleriyle, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen difüzyon kontrollü katı-katı reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda olabileceği gözlenmiştir.

6.2. Öneriler

1. Yapılan çalışmada başlangıç olarak Talk-Kaolen-Alumina seramik sistemi kullanılmıştır. Bu başlangıç malzemeleri değiştirilerek çalışma tekrarlanabilir.
2. Çalışmada mekanik aktivasyon süresi olarak 2 saat seçilmiştir. Bu süre değiştirilerek çalışma tekrarlanabilir.
3. Çalışmada sadece toz karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışma sonucunda üretilen tozlar farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenerek kordiyeritin kullanım alanına uygun testler yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] BAŞMAN, G., ATAR, E., KAYALI, E. S. “Seramik Malzemelerin Aşınma Davranışı”, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Metalurji Dergisi, Sayı 127, 39, Aralık, 2001.
- [2] ÇELİK, C., “Kordiyerit-Mullit, Kordiyerit-Anortit Kompozit Refrakterlerin Mikroyapısal İncelenmesi”, Gebze Yüksek teknolojileri Enstitüsü, Malzeme bilimi ve Mühendisliği Anabilimdalı, Yüksek lisans Tezi, Gebze, Haziran, 2008.
- [3] P.BALAZ, Extractive Metallurgy of Activated Mineral, Elsevier Science B.V.,2000.
- [4] ÖZDEMİR, M.; “Kaolen-Sepiyolit Katkılı Kordiyerit Üretimi”, A.K.Ü., Uşak Müh. Fak., Seramik Müh. Bölümü, Mezuniyet Tezi, Afyon, 2004.
- [5] HART, L. D.; “History Of Alümina Chemicals”, Hart Associates 12 Shawbridge Lane Little Rock, AR 72212, Alümina Chemicals, Science andTecnology Handbook, 3-6, The American Ceramics Society, Inc. Westerville, Ohio, 1990.
- [6] EMRULLAHOĞLU, Ö. F., ÇİLHA, E., EMRULLAHOĞLU, S. B.; “Alümina SiC Seramik Kompozit Üretimi”, IV Uluslararası Toz Metalürjisi Sempozyumu, Sakarya, 18-22 Mayıs 2005.
- [7] KARA, M.; “Alüminyum Oksitin Sürtünme ve Aşınma Davranışları”, Sakarya Üniversitesi., Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 1998.
- [8] İPEK, M., “İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Kompozitlerin Sinterlenme Ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Mayıs, 2005.
- [9] WHITE, B W., “Basic Science of Advenced Ceramics”, Handbook of Advanced Ceramics, Volume I, Metarials Science Metarials Resarch İnstitute, The Pennsylvanta State Üniversitesi, PA 16802, USA, 1990.

- [10] TAŞKIN, E., “Boksitten Alümina Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi”, Sakarya Üni. Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi, Eylül, 2005.
- [11] YILDIZ, K., ALP, A., “Metalurjik Proseslerde Mekanik Aktivasyon, Metal Dünyası, Sayı 146, S 119-1213, Temmuz, 2005.
- [12] AKSAY, I.A., PASK, J.A., “Stable and Metastable Equilibrium in the System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ”, J.Am. Ceram.soc., 58 (11-12), 507-12, 1975.
- [13] WEFERS, K., “Nomenclature, Preparation and Properties of Aluminum Oxides Oxide Hydroxides and Trihydroxides”, Alümina Chemicals, Science and Tecnology Handbook, 13-20, Alcoa Tecnical Center, PA, 15069, 1990.
- [14] TOPLAN, H.Ö., “Kimyasal Yöntemle Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi”, SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi, 1998.
- [15] BİROL, B., SARIDERE, M.N., “Özel Alüminalar-2 Alüminyum Hidroksit Ve Aktif Alüminalar”, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2006. (http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi144/d144_1520.pdf), 2006.
- [16] Madencilik Özel İhtisas komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri (Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofilit-Wollastonit-Talk) Çalışma grubu Raporu,2001.
- [17] GENÇE, N., ÖZBAY, N., YEREL, S., “Talk ve Kullanım Alanları”, Anadolu Üniversitesi Bozüyük MYO., 2004.
- [18] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak. Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, 2001.
- [19] Ganesh, A.V., Basavalingu, B., Tareen, J.A.K. and Pahsa, M.A., ,Breakdown of synthetic potassic cordierite at low P-T conditions, Current Science, Vol.87, NO.1, 104-108, 10 JULY 2004.
- [20] Wallace, J. H. and Wenk, H.R., , Structure variation in lowcordierites, American Mineralogist, Volume 65, 96-111, 1980.
- [21] Geiger, C.A. and Grams, M., , Cordierite IV: structural heterogeneity and energetics of Mg-Fe solid solution, Contrib Mineral Petrol, 145, 752-764, 2003.
- [22] Meagher, E.P. and Gibbs, G.V., , The polymorphism of cordierite: II. The crystalstructure of Indialite, Canadian Mineralogist. Vol. 15, 43-49, 1997.

- [23] Gunter, A.E., Skippen, G.B. and Chao, G.Y., Cell dimensions, mössbauer and infrared-absorption spectra of synthetic cordierite, *Canadian Mineralogist* Vol. 22, 447-452, 1984.
- [24] Gibbs, G.V., The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite, *The American Mineralogist*, Vol. 51, 1068-1087, July 1965.
- [25] Yamuna, A., Johnson, R., Mahajan, Y.R. and Lalithambika, M., , Kaolin-based cordierite for pollution control, *J. of the European Ceramic Society* 24, 65-73, 2004.
- [26] Kurama, S and Ay, N., Effect of grinding time and MgO source on cordierite formation, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 81, No. 11, 58-61, 2003.
- [27] Gonzalez-Velasco, J.R., Gutierrez-Ortez, M.A., Ferret, R., Aranzabal A. and Botas, J.A., Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides, *J. of Materials Science* 34, 1999-2002.
- [28] Shi, Z.M., Pan, F., Liu, D.Y., Liang, K.M. and Gu, S.R., Effect of Ce⁴⁺ modified amorphous SiO₂ on phase transformation towards α -cordierite, *Materials Letters* 57, 409-413, 2002.
- [29] Miyake, A., , Effects of ionic size in the tetrahedral and octahedral sites on the thermal expansion of low-temperature cordierite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [2], 362-366, 2005.
- [30] Shi, Z.M., Bai, X. and Wang, X.F., Ce⁴⁺ modified cordierite ceramics, *Ceramics International*, 2005.
- [31] http://www.ferroc ceramic.com/Cordierite_table.htm (Kasım 2010).
- [32] AYDIN, C., “Bi₂O₃’ün Kordiyerit Sinterleme Sıcaklığına Etkisi ve Tek Faz Kordiyerit Üretimi” *Dumlupınar Üni. Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi*, Temmuz ,2008
- [33] Mikhailov, M.A., Demina, T.V., Belozerova, O.Y., , Partitioning of species-forming and impurity cations among growth pyramids of pinacoid and prism faces in crystals of beryl, cordierite and beryllian, 2007.
- [34] Lee, S.J. and Kriven, W.M., Crystallization and densification of nano-size amorphous cordierite powder prepared by a PVA Solution-polymerization route, *J.Am. Ceram. Soc.* 81, 2605–2612, 1998.
- [35] Sohn, S.B. and Choi, S.Y., , Crystallization behavior in the glass system MgO-Al₂O₃- SiO₂: influence of CeO₂ addition, *J. Non-Crystalline solids* 282, 221–227, 2001.

- [36] Kobayashi, Y., Sumi, K. and Kato, E., Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, *Ceramics International* 26, 739-743, 2000.
- [37] Hamzawy, E.M.A. and Ali, A.F., Sol-gel preparation of boron-containing cordierite $Mg_2(Al_{4-x}B_x)Si_5O_{18}$ and its crystallization, *Materials Characterization* 57, 414-418, 2006.
- [38] <http://www.associatedceramics.com/cordierite.htm> (Eylül 2010).
- [39] http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diagrams.html (Ağustos 2010).
- [40] SMITH, F.W., Çeviren: KINIKOĞLU, G., N., "Malzeme Bilimi ve Mühendisliği", Yıldız Teknik Üniversitesi, pp. 573-575, 2001.
- [41] <http://www.shenangoceramics.com/cordierite.html> (Aralık 2010).
- [42] ÖZKAN, O.T., KINIKOĞLU, S., TAŞAR, M.S. "Seramik Hammaddelere Uygulanan Kimyasal Analiz ve Test Metodları" TÜBİTAK Mam., 1979.
- [43] OKADA K., KANEDA J., KAMESHİMA Y., YASUMORİ A., TAKEİT., "Crystallization Kinetics of Mullite from Polymeric $Al_2O_3-SiO_2$ Xerogels" *Materials Letters*, 57, 3155-3159, 2003.
- [44] TOPLAN, H.Ö., "Kimyasal Yöntemle Üretilen Üretilen Düşük Voltaj Varistörlerinin Mikroyapısal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", SAÜ Fen Bilimleri Doktora Tezi, 1998.
- [45] CHEN, Y. F., WANG M. C., HON M. H. J., *Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 24, 2389-2397, 2004.
- [46] BEHMANESH N., HESHMATİ-MANESH S., ATAİE A., "Role of mechanical activation of precursors in solid state processing of nano-structured mullite phase. *J Alloys Compd.*; 450: 421-5, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Süha YÜRÜYEN, 26.09.1985 tarihinde Zonguldak'ın Ereğli ilçesinde doğdu. İlkokulu Nimet İlköğretim okulunda, orta ve liseyi Kdz. Ereğli Anadolu Lisesinde, 2003–2007 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü tamamladı. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisansa başladı. Hâlihazırda Trakya Döküm Fabrikasında Proses Kontrol Mühendisi olarak çalışmaktadır.