

**Bi₂O₃'ün KORDİYERİT SİNERLEME SICAKLIĞINA ETKİSİ
ve TEK FAZ KORDİYERİT ÜRETİMİ**

Cahit Aydın

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz – 2008

Bi_2O_3 'ün KORDİYERİT SİNERLEME SICAKLIĞINA ETKİSİ
ve TEK FAZ KORDİYERİT ÜRETİMİ

Cahit Aydın

DUMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç.Dr.Remzi GÖREN

Temmuz – 2008

KABUL ve ONAY SAYFASI

Cahit Aydın'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Bi₂O₃'ün KORDİYERİT SİNERLEME SICAKLIĞINA ETKİSİ ve TEK FAZ KORDİYERİT ÜRETİMİ başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

Üye : Doç.Dr. Remzi GÖREN

Üye : Yrd.Doç.Dr. Metin ÖZGÜL

Üye : Yrd.Doç.Dr. Gürsel YANIK

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof.Dr.M.Sabri ÖZYURT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bi₂O₃'ün KORDİYERİT SİNERLEME SICAKLIĞINA ETKİSİ ve TEK FAZ KORDİYERİT ÜRETİMİ

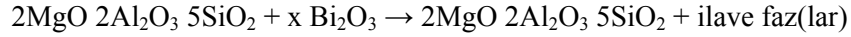
Cahit Aydın

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2008

Danışmanı: Doç.Dr.Remzi Gören

ÖZET

Bu çalışmada, kordiyerit üretimine uygun MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ seramik toz karışımına Bi₂O₃ eklenerek düşük sıcaklıkta tek faz kordiyerit seramik sentezi amaçlanmıştır. Çalışmalar sırasında önce MgO ve Al₂O₃ stokiometrik oranları değiştirilerek stokiometri sapmalarının kordiyerit sentezine etkileri araştırılmıştır. En uygun olduğuna karar verilen kordiyerit bileşimi stokiometri kabul edilerek, Bi₂O₃ ilaveler için aşağıdaki reaksiyon dikkate alınmıştır:



Reaksiyonda $x = 0,15$ ve $0,20$ mol olarak alınmıştır. Toz karışımı 1300, 1275, 1250, 1225 ve 1200°C sıcaklıklarda 24 saat sinterlenmiştir. Mol değerlerinin karşılığı olarak ağırlıkça %12 ve %16 oranında Bi₂O₃ eklemeleriyle 1200°C sıcaklıkta 24 saat sinterlemeyle ilave faz(lar) içermeyen tek faz kordiyerit sentezi başarılmıştır. Kompozisyon değişimlerinin ve Bi₂O₃ ilavelerinin sinterleme sıcaklığındaki faz oluşumları XRD ile analiz edilmiş, elde edilen kordiyerit ürünler SEM analizleriyle mikroyapısal olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bi₂O₃, Kordierit, Sinterleme.

THE EFFECT OF Bi₂O₃ ON THE SINTERING TEMPERATURE OF CORDIERITE AND SINGLE PHASE CORDIERITE SYNTHESIS

Cahit Aydın

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2008

Thesis Supervisor: Assoc.Prof. Remzi Gören

SUMMARY

In this study, the synthesis of single phase cordierite was aimed using a cordierite mixture of MgO, Al₂O₃ and SiO₂ prepared by the addition of Bi₂O₃ at low temperature. Firstly, the effect of the changes in the stoichiometric ratios of MgO and Al₂O₃ was analyzed depending on the XRD patterns. Then, a cordierite composition with nonstoichiometric ratios of MgO and Al₂O₃ was accepted as composition for the studies. Addition of Bi₂O₃ was according to the following reaction:



For the reaction, x was selected as mole 0.15 (wt.% 12) and 0.20 (wt.% 16). The mixtures was sintered at 1300, 1275, 1250, 1225 and 1200°C temperatures for 24h. The single phase cordierite ceramic without secondary phase(s) was synthesized at 1200°C for 24h. The synthesized ceramics has been characterized by X – ray diffractogram (XRD) and scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: Bi₂O₃, cordierite, sintering.

TEŞEKKÜR

Bu değerli tez konumun belirlenmesi, deneysel çalışmalarım sırasında yoğun Eğitim – Öğretim ve Akademik yoğunluğundan bana zaman ayıran, kaliteli ve sahiplenebileceğim tez çalışmam için yüksek rehberliğinden dolayı danışmanım değerli Hocam Sayın Doç.Dr.Remzi GÖREN Bey'e öncelikle ve özellikle teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam sırasında büyük katkıları olan Araştırma Görevlisi Yüksek Seramik Mühendisi Sayın Cem ÖZGÜR Bey'e, XRD analizlerim sırasındaki yardımları için Bölüm Laboratuvar Sorumlusu Tekniker Sayın Bahri YILDIRIM Bey'e, SEM analizlerim sırasındaki emekleri nedeniyle Yüksek Seramik Mühendisi Sayın Hilmi YURDAKUL Bey'e teşekkür ederim. Son olarak emeği geçen herkese teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. KORDİYERİT SERAMİK VE UYGULAMA ALANLARI	1
1.1. Kordiyerit Seramik	1
1.2. Uygulama Alanları	3
2. SİLİKATLAR	7
2.1. Silika Tetrahedrası	7
2.2. Silika Polimerizasyonu	9
2.3. Silikat Mekanizmaları	9
2.4. Mineral	11
3. SİLİKAT SINIFLARI	14
3.1. Ortosilikatlar (Nezosilikatlar, Ada Silikatlar)	14
3.2. Sorosilikatlar (Pirosilikatlar)	14
3.3. Siklosilikatlar (Metasilikatlar, Halka Silikatlar)	15
3.3.1. Halkalar	16
3.3.1. A) Bağımsız Si halkaları (T tabakaları)	16
3.3.1. B) Be-Al halkaları (M tabakası)	17
3.3.2. Yapısal kanallar	19
3.3.2. A) ChO kanalları ($z = 0$, (0,0,0) atomal koordinat)	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
3.3.2. B) Ch $\frac{1}{4}$ kanalları ($z = \frac{1}{4}, (0,0, \frac{1}{4})$ atomsal koordinat)	20
3.3.3. Üç boyutlu yapı	20
3.4. İnosilikatlar (Zincir Yapılı Silikatlar)	21
3.5. Fillosilikatlar (Tabaka Yapılı Silikatlar)	22
3.6. Tektosilikatlar (Ağ Yapılı Silikatlar)	23
4. KORDİYERİT VE YAPISI	24
4.1. Kordiyeritin Kristal Yapısı	24
4.2. Kordiyeritin Polimorfları	28
4.2.1. Distorsiyon İndeksi Parametresi	29
4.2.2. Distorsiyon İndeksi Parametresini etkileyen faktörler	30
4.3. Kordiyeritin Genel Karakteristik Özellikleri	31
4.3.1. Isıl genleşme katsayısı	31
4.3.2. Diğer özellikler	33
5. KORDİYERİT ÜRETİM SÜRECİ	35
5.1. MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Sistemi	35
5.2. Çeşitli Üretim Süreçleri	39
5.2.1. Geleneksel katı hal süreçleri	40
5.2.2. Yaş kimyasal süreçler	41
5.2.3. Cam kristallendirme	43
5.3. Örnek Çalışmalar	45
5.4. Kordiyerit Reaksiyonları	52
5.5. Katkılar	57
6. MALZEME VE YÖNTEM	59

İÇİNDEKİLER (devam)

	Sayfa
6.1. Malzeme	59
6.2. Yöntem ve Deneysel Çalışmalar	59
6.3. Mikroskopik Analizler	68
6.4. Tartışma	73
6.5. Öneriler	75
KAYNAKLAR DİZİNİ	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Pierre Louis Antoine <i>Cordier</i> (1777 – 1861)	2
1.2. Doğal indialit kristalleri	2
1.3. Bal peteği şekilli katalitik konverter	4
1.4. Kordiyeritten üretilen çeşitli elektronik ürünler	6
1.5. Çeşitli alanlarda kordiyerit ürünler	6
2.1. Silika tetrahedraların çeşitli görünümleri	8
2.2. Polihedral bağlanımlarla oluşan katyon-katyon mesafelerin göreceli değişimleri	10
3.1. Ortosilikatların kristal yapısı	14
3.2. Sorosilikatların kristal yapısı	15
3.3. Siklosilikatların kristal yapısı	16
3.4. Bireysel [T ₂ O ₄] halkalar	17
3.5. Tek bir T tabakasının üstten (z ekseninden) görünümü	17
3.6. Üst üste dizili T tabakaları	17
3.7. M tabakası halkaları	18
3.8. Üst üste dizili M tabakaları	18
3.9. Halka silikatların üç boyutlu görünümü	19
3.10. Ch ₀ kanal merkezleri	19
3.11. Ch ¼ kanal merkezleri	20
3.12. M-T-M tabakalarının oluşturduğu üç boyutlu yapı	21
3.13. Piroksenlerin kristal yapısı	21
3.14. Amfibollerin kristal yapısı	22
3.15. Fillosilikatların kristal yapısı	22
3.16. Tektosilikatların kristal yapısı	23

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Kordierit kristal yapısında üç boyutlu olarak düzenlenmiş polihedranın şematik çizimi	25
4.2. Cohen ve arkadaşları tarafından C eksenine paralel çizilmiş β - kordierit yapı .	26
4.3. Distorsiyon indeksi parametresinin XRD analizleri yardımıyla saptanması	30
4.4. White well indialit'e ait sıcaklık-ısı genleşme grafiği	32
5.1. Kordieritin $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemindeki konumu	35
5.2. Kordieriti saran ötektik noktaların üçlü diyagramda gösterimi	37
5.3. $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ denge diyagramı bağ üçgenleri	37
5.4. Kordierit üretimine yönelik üretim süreçleri	39
5.5. Geleneksel yöntemle örnek bir kordierit üretim akış şeması	41
5.6. Sol-jel yöntemiyle kordierit üretim akış diagramı	42
5.7. Örnek çalışmanın DTA grafiği	45
5.8. Örnek çalışmanın DTA grafiği	46
5.9. Örnek çalışmanın DTA grafiği	47
5.10. Örnek çalışmanın DTA grafikleri	48
5.11. Örnek çalışmanın XRD grafiği	48
5.12. Kordierit yüzdesinin sinterleme sıcaklığına ve zamanına bağlı değişimi	50
5.13. Kordierit ve Mullit faz miktarlarının, sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi (Sinterleme sıcaklığında bekleme zamanı 1 saat seçilmiştir.)	51
5.14. Kordierit bünyelerde oluşan çeşitli fazların bağıl miktarlarının pişirme sıcaklığına bağlı değişimi	52
6.1. % 12 Bi_2O_3 katkılı $1300^\circ C$ de sinterlenen örneğin XRD paterni	61
6.2. %16 Bi_2O_3 katkılı $1300^\circ C$ 'de sinterlenen örneğin XRD paterni	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.3. %12 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %15 olan 1300°C’de sinterlenen numunenin XRD paterni	62
6.4. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %15 olan 1300 °C’de sinterlenen numunenin XRD paterni	62
6.5. %12 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %16 olan 1300°C’de sinterlenen numunenin XRD paterni	63
6.6. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %16 olan 1300°C’de sinterlenen numunenin XRD paterni	63
6.7. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %16 olan 1275°C’de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni	64
6.8. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %16 olan 1250°C’de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni	64
6.9. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %16 olan 1225°C’de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni	65
6.10. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı ve MgO oranı %16 olan 1200°C’de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni	65
6.11. 1300°C’de sinterlenen %12 Bi ₂ O ₃ ve %16 Bi ₂ O ₃ katkılı stokiometrik karışımli örneklerin karşılaştırmalı XRD paterni	66
6.12. %12 Bi ₂ O ₃ değeri için farklı MgO oranlarının karşılaştırmalı XRD paterni (1300°C)	66
6.13. %16 Bi ₂ O ₃ değeri için farklı MgO oranlarının karşılaştırmalı XRD paterni (1300°C)	67
6.14. %16 Bi ₂ O ₃ katkılı MgO oranı %16 olan numunenin farklı sıcaklıklardaki kıyaslamalı XRD paterni	67
6.15. Optimum Bi ₂ O ₃ ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1300°C)	68
6.16. 1300 °C’de sinterlenen örneğin EDX analizi	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.17. Optimum Bi ₂ O ₃ ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1275°C)	69
6.18. 1275 °C’de sinterlenen örneğin EDX analizi	69
6.19. Optimum Bi ₂ O ₃ ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1250 °C)	70
6.20. 1250 °C’de sinterlenen örneğin EDX analizi	70
6.21. Optimum Bi ₂ O ₃ ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1225 °C)	71
6.22. 1225 °C’de sinterlenen örneğin EDX analizi	71
6.23. Optimum Bi ₂ O ₃ ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1200 °C)	72
6.24. 1200°C’de sinterlenen örneğin EDX analizi	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2. 1. Silika tetrahedra ve oktahedrası için koordinasyon sayısı	8
2.2. Silika tetrahedraların özellikleri	9
2.3. Yerkabuğunda yaygın bulunan elementler	11
2.4. Silikatlarda örnek çift yer alma reaksiyonları	13
4.1. Beril yapıli mineraller	24
4.2. Kordiyerit ve Beril minerallerinin bileşimsel ve yapısal benzerlikleri	25
4.3. Kordiyeritin genel formülünde yer alabilecek oksijen dışı atom ve moleküller .	26
4.4. Bazı doğal kordiyeritlerin 18 mol Oksijen atomuna karşılık molar bileşimleri ..	27
4.5. Kordiyeritin α - ve β - kararlı formlarına ilişkin yapısal özellikler	29
4.6. Kordiyerit ile beril arasındaki ısıli genleşme farkı	33
4.7. Kordiyeritin bazı genel karakteristik özellikleri	34
5.1. MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ üçlü sisteminde kordierit bölgesini saran ötektik noktalar	38
5.2. Örnek çalışmanın çeşitli sıcaklıklardaki XRD analizleri	46
5.3. Örnek çalışmanın silika kaynağına göre mineral oluşum sıcaklıkları	47
5.4. Bazı minerallerin - ΔH^O_{298} , S^O_{298} , C_p değerleri	53
5.5. Kordiyerit katı çözeltiler	55
5.6. Bazı katyonların oksijenle KS, çap ve alan şiddeti değerleri	57
6.1. Karşılaştırmalı kordiyerit üretim yöntem ve sıcaklıkları	74

1. KORDİYERİT SERAMİK VE UYGULAMA ALANLARI

1.1. Kordiyerit Seramik

Kordiyerit, halka silikat (cyclosilicate) sınıfı silikatlarındandır 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 $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$ olan doğal kordiyerit, stokiometriden de anlaşılacağı gibi ağırlıklı olarak Mg – Fe katı çözeltileri şeklinde bileşime sahiptir. Kordiyerit her ne kadar Mg ve Fe katı çözeltileri tip içeriklere sahip olsa da, demir içeriği yüksek doğal kordiyeritlere pek rastlanmaz ve kordiyeritler çoğunlukla Mg içeriğince zengin bileşime sahiptir [1, 2 ve 3].

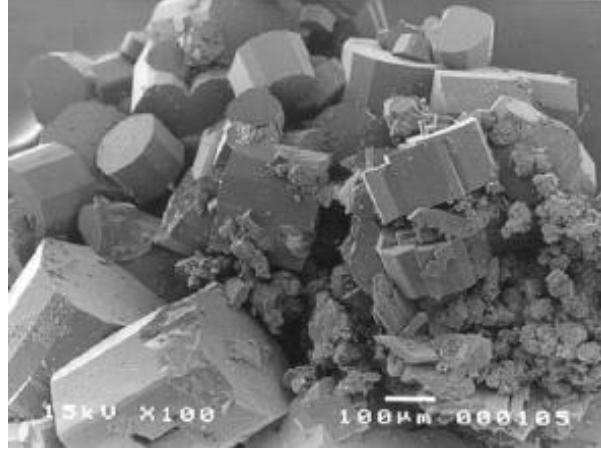
Kordiyerit, mineral koleksiyonlarınca iyi bilinen veya popüler olan bir mineral değildir. Bununla beraber, süs taşı türü iyi bilinmekte ve süs taşı koleksiyonları arasında oldukça popülerdir. Süs taşı türü “*iolit*” ve “*diklorit*” olarak isimlendirilmektedir. Mavi – menekşe rengi oldukça çekicidir ve 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 hekzagonal iki kristal (poli)formuna rastlanmaktadır. Ortorombik kristal yapılı kordiyerit ilk kez Fransız jeolog ve minerolog Pierre Louis Antoine Cordier (1777 – 1861) (Şekil 1,1) tarafından keşfedildiğinden, bilim insanına atıfla “*cordierite*” (kordiyerit) adı verilmiştir. Hekzagonal 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. *Indialit* doğada daha az yaygınlıktadır (Şekil 1,2) [4 ve 5].

Sentetik kordiyeritin tarihçesi Rankin ve Mervin’in (1918) MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemi üzerinde yaptıkları çalışmalara dayanmaktadır. Bu tarihten sonra, Rankin ve Mervin’in söylediği “*kordiyerit bileşiği*” üzerinde oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır. Grossner ve Mussnng (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 $^{IV}(Me_2Al) ^{VI}Al_2 ^{IV}(Si_5Al) O_{18}$ şekilde önermişlerdir (Formülde IV ve VI, parantez içindeki elementlerin (atomların) oksijenle koordinasyon sayılarını vermektedir).



Şekil 1.1. Pierre Louis Antoine *Cordier* (1777 – 1861)



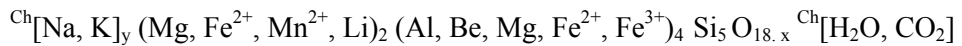
Şekil 1.2. Doğal indialit kristalleri [6]

Bragg tarafından (1930) önerilen iyonik çap kavramlarından sonra kordiyerite ilişkin stokiometrik formül yeniden düzenlenerek ${}^{IV}\text{Al}_3 {}^{VI}\text{Me}_2 {}^{IV}(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}$ şeklinde değiştirilmiştir. Follinsbee (1941), kordiyeritin kimyasal analizlerinde (Li, Na, K, Rb, Cs) gibi bazı safsızlık elementlerin varlığından bahsetmiştir. Bu elementlerin oksidasyon hallerine bakıldığında (katyon çapları) üç tanesi (K, Rb ve Cs), tetrahedral (IV) ve oktahedral (VI) latis konumlarına sığamayacak büyüklükte çaplara sahiptir. Dolayısıyla K^+ , Rb^+ ve Cs^+ iyonları için farklı bir kristalografik konumun gerekliliği tartışılmaya başlanmıştır. Sonraki çalışmalarda bu tür iri atomlar/iyonlar için kordiyeritin kristal yapısında oktahedral ve tetrahedral latis konumlarından başka çeşitli safsızlıkların yerleşebileceği “*kanalların*” varlığı tanımlanmıştır. Bu tartışmalara, Takane ve Takeuchi (1936) ve Byström (1941) gibi daha pek çok bilim insanları da katılmışlardır. Bu tartışmalar;

- 1) kordiyeritin tetrahedralardan oluşan hegzagonal şekilli her bir halkada kaçar adet Si ve Al atomların olduğu,
- 2) kanallarda ne tür safsızlık atom veya moleküllerin yer aldığı ve
- 3) su içeriğinin kristal suyu olup olmadığı şeklinde yoğunlaşmıştır.

Kimilerine göre ilerleyen sayfalarda detaylı ele alınacağı gibi tetrahedralardan oluşan hegzagonal şekilli her bir halkada 1 Al ve 5 Si, kimilerine göre 2 Al ve 4 Si atomunun bulunduğu ifade edilmiştir.

Bir halka silikat olan kordiyeritin yapısal analizinde iki tür halka tanımlanmaktadır. Bireysel her bir halkanın üstten görünümü hegzagonal şekle sahiptir. Hekzagonal 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. Yan 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 Al³⁺ iyonlarından oluşsa da bazen Be²⁺ safsızlık olarak bulunabilir. Bazı çalışmalara göre, T₁ bölgelerinde Fe³⁺ daha az olmak üzere, düşük içeriklerde Fe²⁺ ve Fe³⁺ bulunabiliyor. Safsızlık içerikleri kordiyeritten kordiyerite değişen doğal *kordiyeritlerin* genelleştirilmiş formülü aşağıdaki gibi verilmiştir. Burada x ve y < 1 dir [3].

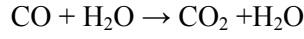
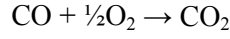
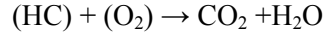


Genelleştirilmiş formülden de görüleceği gibi, doğal kordiyeritler su içermektedir. Sugiura (1959) ve Liyama (1960) mineraldeki suyun, kanallarda moleküler su (H₂O) ve tetrahedral gruptaki O₄ ile değişimli (OH)₄ kristal suları olabileceği şeklinde tartışmışlardır. Bu tartışmalara sonraları Smith ve Schreyer de (1962) katılmışlardır [7].

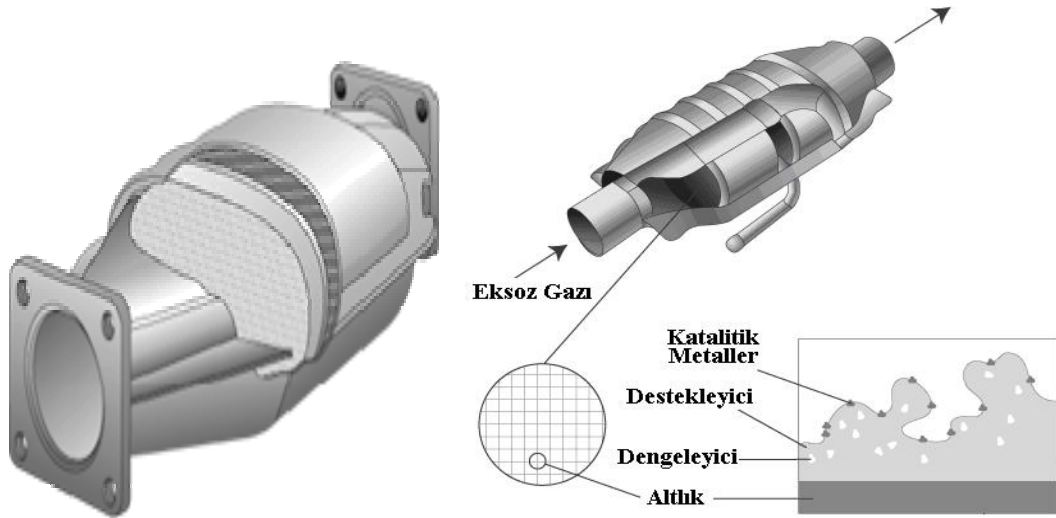
1.2. Uygulama Alanları

Kordiyeritler, özellikle düşük ısı genleşme karakteristiklerinden kaynaklanan yüksek ısı 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

[8, 9 ve 10]. Katalitik konverter altlıklar otomobillerin eksoz gazları çıkış bölgesine yerleştirilen ve genellikle bal peteği şeklinde ince uzun yolluklara sahip monolitik bir malzemedir (Şekil 1,3). Bal peteği şeklinde ince uzun yolluklardan oluşuyor olması, eksoz gazların bir büyük kütle halinde çıkmasını engelleyerek, yüksek yüzey alanı (parçalanarak) çıkmasını sağlamaktadır. Kordiyerit altlıkların yüzeyi oksidasyon reaksiyonları için katalist platin veya paladyum gibi metallerle kaplıdır. Tam yanmamış eksoz gazların bu kaplama 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 şekilde, mikroelektronik altlıklar, güneş panelleri/hücreleri (solar cell) ve elektronik parçaların paketlenmesi uygulamalarında kullanılan veya özellikle alumina 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 [11 – 14 ve 15].



Şekil 1.3. Bal peteği şekilli katalitik konverter [10]

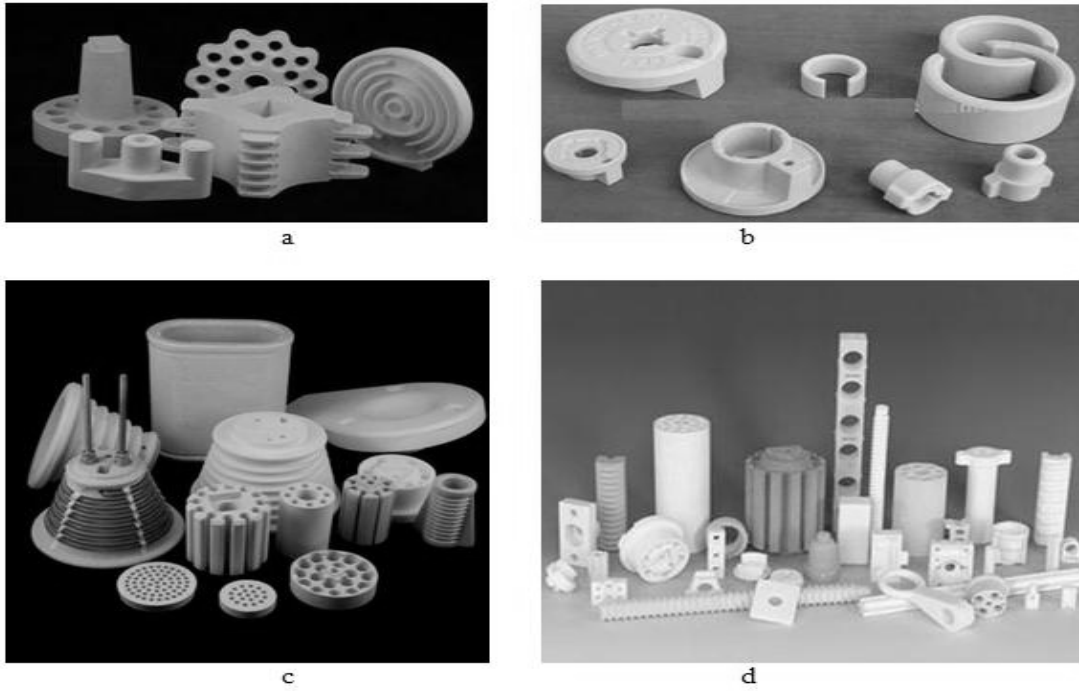
Kordiyeritlerin bal peteği şekilli katalitik konverter altlıklarından en üst düzeyde yararlanabilmek için “petek duvarı kalınlığını azaltarak birim yüzeye düşen hücre sayısını artırmak” gerekmektedir. Bu nedenle, altlık malzemelerde ısıl şok dayanım yanında göreceli olarak yüksek mukavemet özelliği de aranmaktadır [20].

Kordiyeritin önemli uygulama alanlarından biri de fırınlardır. Yüksek ısıl şok dayanımları nedeniyle yalıtkan ve (1250°C'a kadar) refrakter 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 [12 – 26 ve 27].

Kordiyerit, kimyasal etkilere yüksek dirençleri nedeniyle korozif kimyasallara karşı tüpler olarak [10 ve 28], gözenekli altlık malzemeler olarak yüksek sıcaklık toz tutucu sıvı filtreleri olarak ta kullanılmaktadır [14, 16 ve 23].

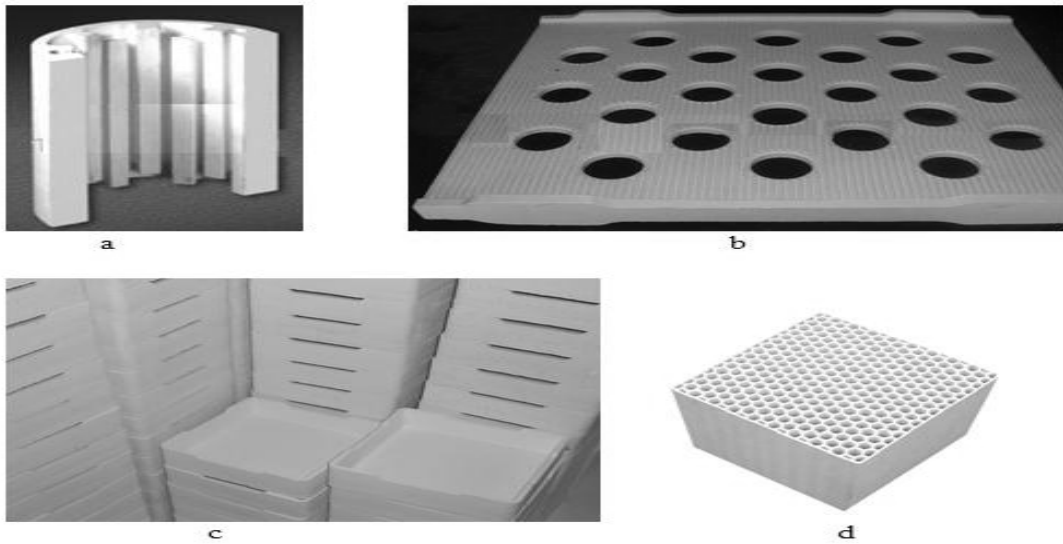
Elektrikli fırınlarda ısıtıcı elemanların dizildiği refrakter tuğla, çubuk, kaset, tabla, geleneksel seramik yaş ürünleri (tünel) fırınlara taşıyan araçlarda ürünlerin dizildiği destek çubuk ve ayakları, brülörlü fırınlarda brülör ucu ve brülör kontak izolatörü, buji, iç yanmalı motorlarda metal üstü refrakter kaplama, buhar tüpleri, bobin makaraları, sigorta çekirdekleri gibi malzemeler kordiyeritten yapılmaktadır. Kordiyeritin çeşitli uygulama alanları şekil 1,4 ve şekil 1,5'te görülmektedir [29]. Kordiyeritin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Katalitik konverter altlıklar
- Çok katlı elektronik devre altlıkları
- Ses yalıtım elemanları
- Katı sıvı ayırma filtreleri
- Fırın yapı malzemeleri;
- Isı yalıtım malzemeleri
- Yüksek ısıl şok direnç malzemesi
- Mikrodalga ısı ve elektromagnetik dalga absorplama elamanı olarak
- Fiber katkılı seramik kompozitlerde
- Mullit-kordiyerit kompozit seramikleri olarak yarı iletken aygıtlarda
- Işınlara karşı hassas elektriksel yalıtım malzemesi üretiminde
- Seramik ısı değıştiricilerde
- Termoelektrik dönüşüm malzemelerinde
- Motor pistonlarındaki gibi metal üstü kaplamalarda kullanılır.



Şekil 1.4. Kordiyeritten üretilen çeşitli elektronik ürünler [29]

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



Şekil 1.5. Çeşitli alanlarda kordiyerit ürünler [29]

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

2. SİLİKATLAR

Silikatlar genellikle doğal yolla oluşmuş silika esaslı inorganik bileşiklerin genel adıdır. Kristalografik anlamda, “*silika tetrahedrası*” adı verilen “*anyon grubunun*” üç boyutlu uzayda düzenli ve tekrarlı dizilimleriyle oluşmuş inorganik katılardır. Silikatlar karakteristik bazı yapısal özelliklere sahiptir [30].

- Temel ve tekrarlı yapısal bileşeni *silika tetrahedrasıdır*.
- Bazı silikatlarda, silika tetrahedraların yanında *alumina tetrahedralar* bulunabilmektedir. Bu silikatlar *aluminosilikatlar* olarak ta adlandırılmaktadır.
- Silikatlar özel stokiometrik formüllerle ifade edilirler.
- Negatif elektriksel yüklere sahip her bir silika tetrahedranın ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) üç boyutlu uzayda düzgün dizilimlerine bağlı olarak çeşitli silikat sınıfları oluşmaktadır.
- Silikatta, silika tetrahedralarından başka anyon grubu bulunmuyorsa bu silikata *tektosilikatlar* adı verilmektedir. Silika tetrahedraların birbirleriyle düzenli bağlanımları tetrahedral köşelerde yer alan oksijen iyon ortaklığıyla gerçekleşmektedir. Bu tür silika tetrahedra bağlanımlarına *silika polimerizasyonu* adı verilmektedir.
- Silika tetrahedraların düzenli bağlanımları Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zr^{4+} gibi *tetrahedral olmayan* iyonlar aracılığıyla meydana gelebilir. Bu durumda silikatlar *tetrahedra ve oktahedra* gibi çeşitli polihedraların koordinasyonu ile da meydana gelerek tektosilikatlar dışındaki diğer *silikat sınıflarını* meydana getirirler.

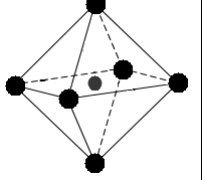
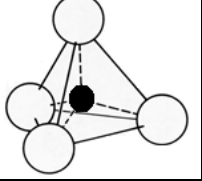
2.1. Silika Tetrahedrası

Silika tetrahedrası, silisyum ve oksijen atomları arasında oluşmuş özel bir polihedradır. Polihedra (düzgün çok yüzeyle), elektrostatik çekim ve itim kuvvetleri dengesinde bir araya gelmiş anyon ve katyonların oluşturduğu düzenli geometrinin adıdır. Bu düzenli geometrinin görünümü, genellikle bir merkez katyonun etrafında ve her biri katyonla temas edecek şekilde anyonların belirli aralıklarla çevrelemesi şeklindedir.

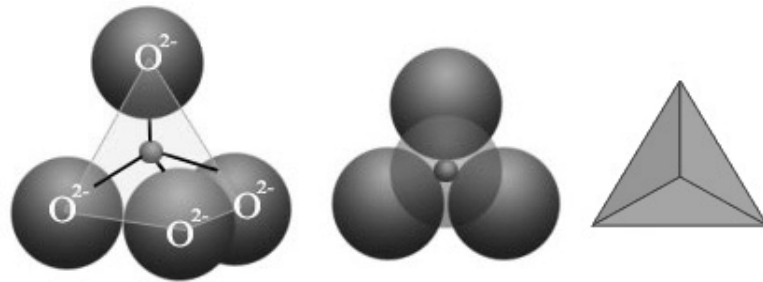
Bir katyonun (benzer şekilde anyonun) çevresinde sınırlı sayıda zıt yüklü iyon yer alır ve bu sınırlı sayı geometrik faktörlere bağlıdır. *Pauling'e* göre, çapı r olan (merkezi) bir iyonun çevresinde ve her biri bu iyonla temas edecek şekilde çapı R olan zıt yüklü komşu iyonlardan en fazla kaç adet bulunacağı r/R oranı ile belirlenmektedir. Oran arttıkça komşu iyonların sayısı artmaktadır. *İyonik bileşikler için tanımlanan bu kurala göre*, bir katyonun çevresini saran komşu anyon sayısına katyonun *koordinasyon sayısı* (KS) adı verilmektedir (Çizelge 2,1).

Pauling'e göre $\text{Si}^{4+}/\text{O}^{2-}$ çap oranı $\approx 0,3$ olduğundan, silisyumun oksijenle koordinasyon sayısı dördür ve bu iyon ikilisi *tetrahedral* bir geometri oluştururlar [31].

Çizelge 2.1. Silika tetrahedra ve oktahedrası için koordinasyon sayısı [31]

r / R çap oranı	KS	Polihedra Şekli ve Tanımı	
$0,414 > r/R > 0,732$	6		Oktahedra
$0,225 > r/R > 0,414$	4		Tetrahedra

Tüm silikatların temel tekrarlı birimi olan “*silika tetrahedrasında*”, şekil 2,1’de görüldüğü gibi 4 adet oksijen atomundan (anyon) oluşan *eşkenar üçgen prizmanın* merkezinde silisyum (katyon) vardır. Oksijenlerin düzgün bir geometride olmasını sağlayan kuvvet, merkezde yer alan silisyumun her bir oksijeni eşit kuvvetle çekiminden kaynaklanmaktadır. Tetrahedral geometrinin tüm yönlerinde silisyum ve oksijen iyonları arası (merkez) mesafeler ve aralarındaki elektrostatik çekim enerjileri aynıdır. Merkezdeki silisyum değerlik elektronlarını 4 komşu oksijenle kullandığından dengededir. Bununla beraber, tetrahedranın köşe noktalarındaki her bir oksijen soy gazlara benzemek için ihtiyaç duydukları iki elektrondan ancak birini merkezdeki komşu silisyumdan karşılayabildikleri için, hala 1 elektron transferine ihtiyaçları vardır. Tetrahedradaki tüm oksijenlerin ihtiyaç duydukları elektron sayıları toplamı 4 olduğundan, silika tetrahedra toplam (-4) elektriksel yüke sahip bir “*anyon grubudur*” ve $[\text{SiO}_4]^{4-}$ şeklinde ifade edilir. Çizelge 2,2’de silika tetrahedraların çeşitli özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.1. Silika tetrahedraların çeşitli görünümüleri [32]

Çizelge 2.2. Silika tetrahedraların özellikleri [30]

Si^{4+}/O^{2-}	Çap Oranı	$\approx 0,3$
Si – O	Bağ Mukavemeti (ebm)	1
Si – O	Bağ Uzunluğu (m)	$\approx 1,6 \cdot 10^{-10}$
O – O	Bağ Uzunluğu (m)	$\approx 2,7 \cdot 10^{-10}$
Bağ	% iyonik / kovalent	$\approx 50 / 50$

2.2. Silika Polimerizasyonu

Elektriksel yük değeri toplamda “-4” olan bu anyon grubun her bir köşe oksijeni, tetrahedra merkezinde yer alan silisyumdan başka “-1” değerliğiyle ancak;

- (a) *ikinci bir silisyum* iyonuyla bağlanarak
- (b) veya bir *başka kanyonla* da bağlanıp kararlı (dengeli) hale gelir.

Tetrahedranın tüm köşe oksijenlerinin silisyum iyonlarıyla bağlanması durumunda, köşe oksijenler komşu silika tetrahedraları bağlayan birer “*köprü*” görevi görürler. Bu durumda, tüm silika tetrahedralar oksijen iyonları aracılığıyla (*oksijen köprüleriyle*) birbirine bağlanıp çoğalmış olur. Bu olaya silika tetrahedraların (polimerlerdeki *mer* benzetmesi) çoğalması anlamında “*silika polimerizasyonu*” adı verilmektedir. Silika ve silikanın sıcaklık polimorfları olan kuvars, tridimit ve kristobalit *silika polimerizasyonu* ile meydana gelmiş silikatlardır.

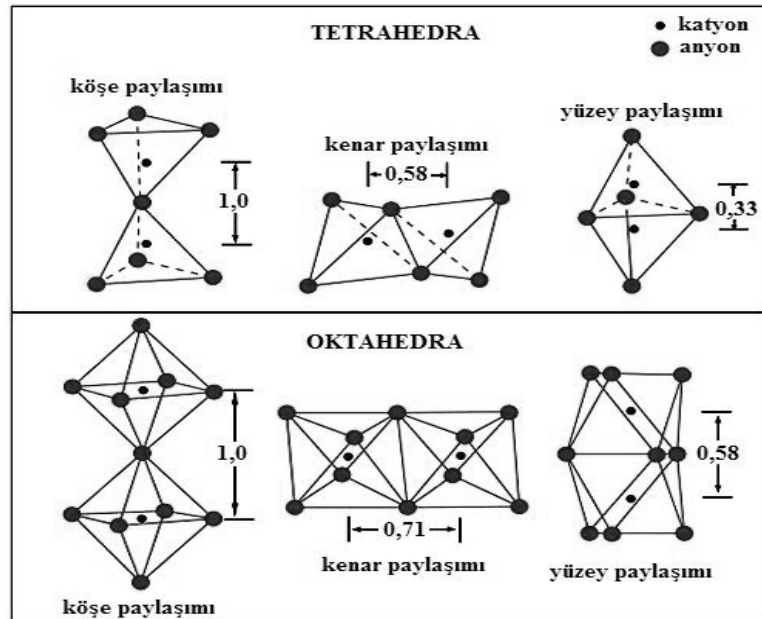
Bazı silikatların bileşimlerinde önemli oranlarda alüminyum bulunmaktadır. Silikat yapılarında alüminyum oksijenle hem tetrahedra ve hem oktahedra oluşturabilmek gibi iki farklı polihedra tercihinə sahiptir. Silikat alkali gibi bazik safsızlıklar içermiyorsa, alüminyum iyonları tıpkı silisyum iyonları gibi tetrahedral geometri merkezinde yer alırlar. *Aluminosilikatlar* adı verilen bu silikatlarda bir miktar silika tetrahedraların yerini *alumina tetrahedralar* $[AlO_4]$ almaktadır.

2.3. Silikat Mekanizmaları

Çok sayıda silikat sınıfının varlığı ve silikatların karakteristik özelliklerdeki farklılıklar, *komşu silika tetrahedralar arasındaki bağlanım reaksiyonlarına ve şekline bağlıdır*. Silika tetrahedraların hangi mekanizmalarla bir araya gelip üç boyutlu uzayda düzenli ve tanımlı bir yapı oluşturacağı çeşitli kurallarla (*L. Pauling Kuralları*, 1929) açıklanmaktadır. *Bu kuralların temeli* kararlı bir silikatın oluşumuna yönelik *üç gerekliliğe* dayanmaktadır [30 ve 31]:

1. Silikati oluşturan anyon ve kationlar aralarında en kuvvetli kimyasal bağlanımlar oluşturacak şekilde birbirlerine olabildiğince en yakın mesafede olmalıdırlar.
2. Benzer elektriksel yüklere sahip iyonlar birbirlerinden olabildiğince uzak olmalıdırlar.
3. Silikatların üç boyutlu kristal uzayında özellikle kation-kation merkezleri arası mesafeler olabildiğince en uzak olmalıdır.

Silikatların tectosilikatlar sınıfı dışında kalan tüm *silikat sınıfları* “*elektriksel olarak negatif yüklere*” sahip silika tetrahedralarla diğer polihedraların birbirlerine köşe, kenar veya yüzey ortaklığında bağlanarak üç boyutlu kristal uzayında düzenli dizilimleriyle oluşmaktadır [33]. Tetrahedralar gibi dört veya daha küçük koordinasyon sayılara sahip küçük polihedral grupların birbirleriyle bağlanımları kation-kation merkezleri arası mesafenin en uzak olması için ancak köşe ortaklığında mümkün olmaktadır. Bir başka ifade ile $[BO_3]$ ve $[SiO_4]$ gibi koordinasyon sayıları küçük olan polihedraların kararlı kristaller oluşturabilmeleri ancak oksijen köşelerden bağlanmaları gerekmektedir. Bununla beraber koordinasyon sayıları büyük polihedral grupların kendileriyle veya tetrahedralarla bağlanımları kenar, hatta yüzey paylaşımları şeklinde gerçekleşmektedir. Diğer bir ifade ile oktahedra-oktahedra veya oktahedra-tetrahedra bağlanımları kener veya yüzey ortaklığında gerçekleşmektedir. Şekil 2,2’deki göreceli karşılaştırmalarda görüldüğü gibi oktahedralar kenar ortaklığıyla bağlandıkları durumlarda bile tetrahedraların köşe paylaşımına yakın kation-kation mesafeleri olmaktadır.



Şekil 2.2. Polihedral bağlanımlarla oluşan kation-kation mesafelerinin göreceli değişimleri [30]

2.4. Mineral

Yerkabuğunun en yaygın elementleri oksijen, silisyum, aluminyum, demir, kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyumdur. Çizelge 2,3'te görüldüğü gibi, bu elementler yerkabuğunun ağırlıkça \approx %99'unu oluştururlar [34]. Yer kabuğunda oksijen ve silisyumun çokluğu, bu iki element arasında oluşan “*silika bileşiği*” esaslı minerallerin çok olması şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Aluminyum elementinin bu iki elemente ilavesi ile yer kabuğunda önemli miktarda aluminosilikat mineralleri bulunmaktadır.

Mineral, dünyanın ve evrenin katı kısımlarını oluşturan element veya bileşimlerden meydana gelmiş maddelerdir. Bununla beraber, özellikle silikat mineralleri dikkate alındığında “*mineral, özel stokiometrik bir formülle ifade edilmelerine karşın genellikle farklı kimyasal bileşime ve yüksek atomsal (polihedral) düzenliliğe sahip, doğal olarak oluşmuş inorganik, homojen bir katı*” olarak tanımlanır.

Çizelge 2.3. Yerkabuğunda yaygın bulunan elementler [34]

ELEMENT	% AĞIRLIK	% HACİM
O	46,10	94,04
Si	28,15	0,88
Al	8,23	0,48
Fe	5,63	0,49
Mg	2,33	0,33
Ca	4,15	1,18
Na	2,36	1,11
K	2,09	1,49
Toplam	99,04	100

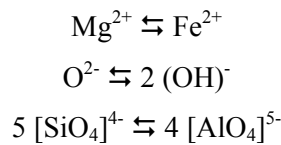
Mineralin stokiometrik bir kompozisyona sahip olması demek, minerallerin bileşimi ne olursa olsun özel kimyasal bir formülle ifade edilebiliyor olması demektir. Kuvars SiO₂ stokiometrik kimyasal formülü ile sadece silisyum ve oksijen atomlarından oluşan bir silikat mineralidir. Bununla beraber, minerallerin saf olanı ender görülen bir durum olup kimyasal bileşimleri geniş bir aralıkta değişmektedir. Bileşimdeki saflığı bozan, çok sayıda atom türleri bulunabilir. Dolayısıyla doğal yolla oluşmuş mineraller “belirli bir isimle” adlandırılırsalar bile, bileşimlerinde safsızlık adı verilen içeriklere sahiptirler. Safsızlıkların mineral bünyesinde yer

alması, yapıda bir iyon veya iyonik grubun yerini, diğer bir iyon veya iyonik grubun almasının bir sonucudur. Bu işleme *iyonik yer alma (katı eriyik)* adı verilir [33].

Mineralin özel *stokiometrik* fakat *farklı kimyasal bileşime* sahip olması demek, aynı kimyasal formülle gösterildiği halde, ambalajlanmış ve farklı bölgelerden elde edilmiş iki talk minerali arasında önemli bileşim farkı bulunabilir demektir. Örneğin kimyasal formülü $[Mg_2Al_4Si_5O_{18}]$ ile gösterilen saf kordiyeritin bileşiminde Mg, Al, Si ve O atomları bulunmaktadır. Bununla beraber, doğal oluşmuş kordiyeritlerin kimyasal bileşimlerinde bu atomlardan başka ciddi oranda Fe, Na, K, Ca gibi safsızlık atomları bulunmaktadır.

Doğal yolla oluşmuş bir silikat mineralinin en fazla ne kadar safsızlık içerebileceği ve bu safsızlıkların hangileri olabileceği pek çok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerin en önemlileri *geometrik boyut faktörü* ve *elektriksel yük denkliği faktörüdür*. Kuvars mineralinin bileşiminde bir miktar Al_2O_3 olması, kuvars mineralinde SiO_2 eksilmesi demektir. *Bir başka ifade ile saf kuvars mineralinden bir miktar $[SiO_4]$ tetrahedra çıkarıp, yerine $[AlO_4]$ tetrahedra yerleştirmek demektir*. Kuvars örneğinde olduğu gibi bir miktar Si^{4+} iyonunun yerini Al^{3+} iyonunun alması “*yer alan katı çözelti*” (*karşılıklı iyonik yer alma*) olarak tanımlanmakta ve $Al^{3+} \rightleftharpoons Si^{4+}$ şeklinde gösterilmektedir. Bu tür karşılıklı yer alma farklı elektriksel yük ve elektronegatiflik değerler nedeniyle sınırlıdır [30].

Mg^{2+} ve Fe^{2+} iyonları gibi *aynı elektriksel yük, yakın iyonsal çap* (göreceli boyut farkı $\ll \%15$) ve *yakın elektronegatiflik değerlere* sahip iyonlar arasındaki karşılıklı yer almalar sınırsız oranlarda gerçekleşir. Mineral kordiyerit sadece Fe, Al, Si ve O atomlarından ($Fe_2Al_4Si_5O_{18}$, demir kordiyeriti) oluşabileceği gibi sadece Mg, Al, Si ve O atomlarından da ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$, magnezyum kordiyeriti) oluşabilir. Bu durumda kordiyerit denildiğinde (Mg, Fe) $_2Al_4Si_5O_{18}$ şeklinde kimyasal bir formülden bahsedilmiş olmaktadır. Kordiyerite benzer bir durum olivin için de örneklenebilir. Olivin bir *mineral adı değil, mineral sınıfının adıdır*. Olivin serisi mineraller $(Mg, Fe)_2SiO_4$ formülü ile gösterilir. Bu sınıfın uç ürünleri olan Mg_2SiO_4 (forsterit) ve Fe_2SiO_4 (fayalit) birer olivin mineralidir. İyonlar arası yer alma anyonla anyon, kationla kation veya anyon grubu ile anyon grubu, kation grubu ile kation grubu arasında gerçekleşmektedir [30 ve 31].



Eğer latis pozisyonları için göreceli boyutlar uygun, fakat iyonların elektriksel yükleri farklı ise *çift yer alma reaksiyonları* gerçekleşir. Değerlikleri farklı iyonlar arası yer alma reaksiyonları sonucu oluşan elektriksel yük farkını dengeleyecek iyonlara gereksinim duyulur. Elektriksel yük dengesini sağlayacak bu tür iyonlara “*stuffing* (elektriksel yük dengeleyici)” iyonlar adı verilmektedir. Örneğin kuvars kristalinden Si iyonlarına ait latis pozisyonlarından 1 mol Si^{4+} iyonunu çıkarıp yerine 1 mol Al^{3+} iyonu yerleştirdiğimizde, pozitif elektriksel yükte azalma meydana gelir. Negatif elektriksel yükle pozitif yüklerin denkliği için 1 mol Si^{4+} iyonuna karşılık 1 mol Al^{3+} ve 1 mol Na^+ alkaliye gereksinim vardır. Bu tür *çift yer alma* reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir:



Kuvars (SiO_2) tektosilikat sınıfı bir mineraldir. Si_4O_8 şeklinde yazılıp, 1 mol Si^{4+} iyonu yerine 1 mol Al^{3+} ve 1 mol Na^+ yazıldığında, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ şeklini alır. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit), tıpkı kuvars gibi tektosilikat sınıfı bir mineraldir. Benzer şekilde 2 mol Si^{4+} iyonu yerine 2 mol Al^{3+} ve 1 mol Ca^{2+} yazıldığında, elektriksel pozitif yük dengesi sağlanmış olur ve SiO_2 ile verilen formül $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortit) şekline dönüşür. Silikatlarda bu tür katı çözeltilerin oluşabilmesi için stuffing iyonlar için “*kristal geometrisinde*” uygun *ara yer* bölgelerin olması gerekir. Tektosilikatlar, silika tetrahedraların köşe paylaşımıyla oluşması sonucu tetrahedralar arası önemli boşluk uzayına sahiptirler. Halka silikatlarda (örnek kordiyerit) Na^+ , K^+ , Ca^{2+} gibi stuffing iyonlar için “*kanal boşlukları*” bulunmaktadır. Katı çözeltiler iyon çiftleri şeklinde de gerçekleşebilir ve bu tür reaksiyonlar silikatlarda bir hayli yaygındır. Bu tür değişime $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ iyon çifti değişimine plajioklaslar ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) örnek verilebilir. Çizelge 2,4’te çift yer alma reaksiyonlarına örnekler verilmiştir [30]

Çizelge 2.4. Silikatlarda örnek çift yer alma reaksiyonları [30]

ANA SINIF MİNERAL	ÇİFT YER ALMA REAKSİYONU	TÜREV SİLİKAT	MİNERAL
$4(\text{SiO}_2) = \text{SiSi}_3\text{O}_8$	$\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+$	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Albit
$4(\text{SiO}_2) = \text{Si}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Anortit

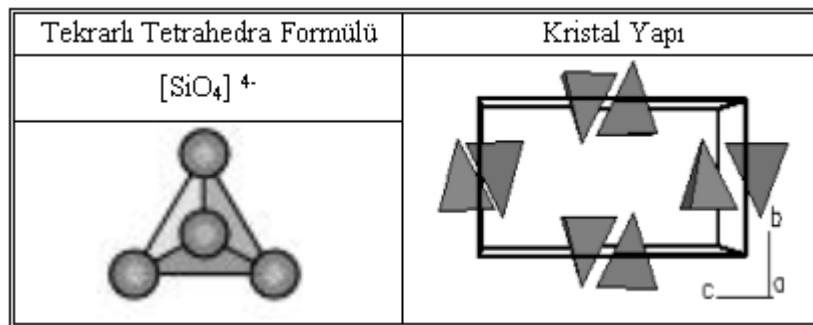
Safsızlık iyonu ile latis iyonu arası boyut farkının $> \%30$ olması durumunda karşılıklı iyonlar arası yer alma oldukça sınırlıdır. Latisi oluşturan iyonlardan daha iri safsızlıklar mineral yapısında çok az yer bulabilir. Bu durumda, iyonlar arası yer değişim yerine, farklı polihedral oluşumlar veya polihedral boşluklar arası ara yer oluşumları meydana gelir [30].

3. SİLİKAT SINIFLARI

Silikatların bileşimlerini oluşturan ve tetrahedral bölgelerde bulunan Si dışındaki diğer iyonlar düzenli ve yalnızca kendileri için uygun bölgelerde bulunurlar. Silisyum dışında kalan atomlar tetrahedra, oktahedra, küp şeklinde tanımlanan düzenli ve özel bölgelere yerleşirler. Örneğin demir (Fe^{2+}), magnezyum (Mg^{2+}), kalsiyum (Ca^{2+}) gibi silisyumdan (Si^{4+}) çok daha büyük iyonlar oktahedral bölge iyonlarıdır. Bununla beraber, birçok silikatta ise iyonların dağılımları gelişigüze'dir. Bu nedenle silikat sınıflamaları “*silika tetrahedrası*” esaslı olarak yapılmaktadır. Silikatlar, silika tetrahedranın anyon grubu olarak üç boyutlu uzayda dağılımları ve gruplar arası bağlanım şekline bağlı olarak 6 sınıfa ayrılmaktadır. *Tıpkı katyonun anyonlarla koordinasyonu gibi silika tetrahedraların oktahedralarla veya diğer polihedral türlerle koordinasyonu şeklinde silikat sınıfları meydana gelmektedir* [30 ve 35].

3.1. Ortosilikatlar (Nezosilikatlar, Ada Silikatlar)

Bu silikat sınıfında silika tetrahedralar birbirlerinden bağımsızdırlar, hiçbiri komşu tetrahedralarla doğrudan bağlı değildir (Şekil 3,1). Her bir silika tetrahedrası farklı polihedralarla koordinasyon halindedir. Tetrahedraların birbirlerinden bağımsız olması nedeniyle bu silikatlara “*ada silikatlar*” denilmektedir. Bağımsız tekrarlı tetrahedral birimlerin formülü $[SiO_4]^{4-}$ (veya $[Si_3O_{12}]^{12-}$) şeklindedir. Bu silikat sınıfına ait minerallere Forsterit (Mg_2SiO_4), Fayalit (Fe_2SiO_4), Zirkon ($ZrSiO_4$), Kyanit (Al_2SiO_5), Topaz ($Al_2SiO_4(F,OH)_2$) ve Garnet ($Mg_3Al_2Si_3O_{12}$) örnek verilebilir.

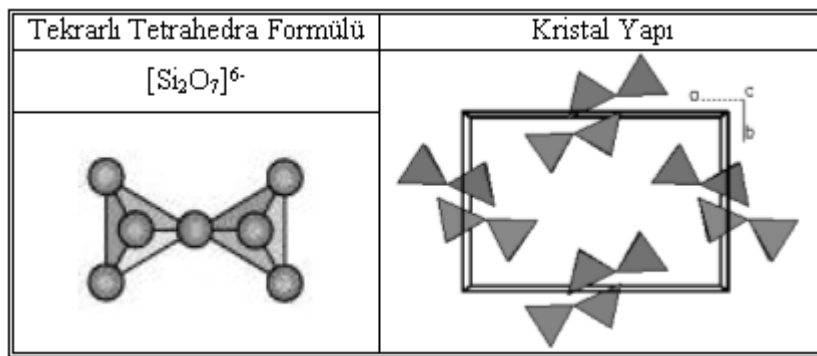


Şekil 3.1. Ortosilikatların kristal yapısı [35]

3.2. Sorosilikatlar (Pirosilikatlar)

Bu silikatlar bağımsız ada çifti silikatlar olarak tanımlanır. Komşu iki silika tetrahedra bir oksijen ortak köşe ile birbirine bağlanıp tetrahedral ikili oluşturur (Şekil 3,2). Tetrahedral

ikililer, ortosilikat yapılarında olduğu gibi komşu tetrahedral ikililerle katyonlar aracılığıyla bağlanıp sorosilikat yapıyı oluştururlar. Her bir bağımsız çiftin “paylaşılmamış (bağlanma potansiyeline sahip) üçer oksijeni” olduğundan, her bir çift toplam “-6” elektriksel yüke sahip bir anyon grubudur. Bağımsız her bir tetrahedral çiftin formülü $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ şeklindedir. Formüldeki 2 tetrahedral çiftteki toplam Si^{4+} iyonu sayısını, 7 toplam O^{2-} iyonu sayısını verir. Bu silikat sınıfına ait minerallere Hemimorfit ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve ilvait ($\text{CaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})$) örnek verilebilir.



Şekil 3.2. Sorosilikatların kristal yapısı [35]

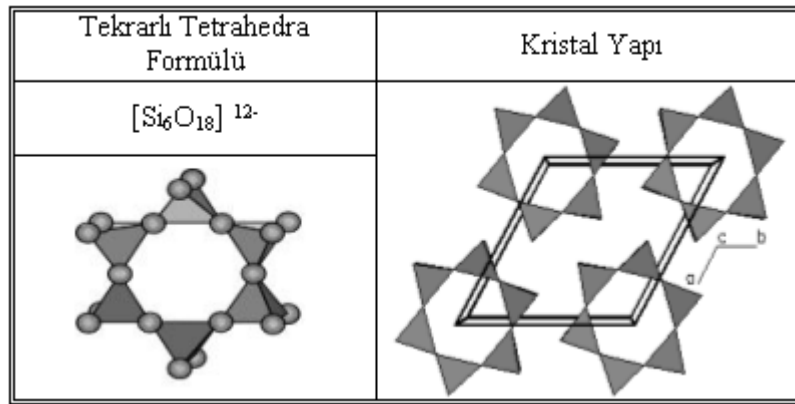
3.3. Siklosilikatlar (Metasilikatlar, Halka Silikatlar)

Bu silikat sınıfı *halka (yapılı) silikatlar* olarak adlandırılır. Altı adet silika tetrahedra oksijen köprüleri şeklinde birbirlerine bağlanıp *hegzagonal halka* geometrisi oluşturur. Halka silikat sınıfında silika tetrahedralarca oluşturulan hegzagonal halkalar birbirlerinden bağımsızdırlar ve kristal yapıda “*bağımsız halkalar*” olarak yer alırlar (Şekil 3,3). Halka silikatların anyon grubu (tekrarlı tetrahedra formülü) $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ (veya $[\text{SiO}_3]^{2-}$) şeklindedir. Bu silikat sınıfına ait minerallere Beril (emerald, akuamarin) ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), Kordiyerit (iolit, diklorit) ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) ve Turmalin örnek verilebilir.

Bu silikat sınıfının en belirgin ve basit yapısal örneğini oluşturan beril mineraliyle kordiyerit eş kristal yapıya sahiptirler. Bu nedenle, kordiyeritin kristal yapısını tanımlamada beril mineralinden yararlanılmaktadır. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{BeO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ($^{[\text{VI}]} \text{Al}_2^{[\text{IV}]} \text{Be}_3^{[\text{IV}]} \text{Si}_6\text{O}_{18}$) stokiometrik kimyasal formülü ile verilen beril minerali *iki tür polihedra* içermektedir. Be^{2+} ve Si^{4+} $[\text{SiO}_4]$ ve $[\text{BeO}_4]$ şeklinde tetrahedral birer katyonken, Al^{3+} $[\text{AlO}_6]$ şeklinde oktahedral bölge katyonudur. Kristal yapıda atomlar için oktahedral ve tetrahedral latis konumlarından başka, halka silikatların genel yapısal bir karakteristiği olarak tetrahedra ve oktahedraların

dizilimlerinden kaynaklanan “yapısal kanallar” bulunmaktadır. Buna göre berilin kristal yapısında;

- Al^{3+} (0,39 Å) iyonlarından oluşan $[\text{AlO}_6]$ oktahedralar,
- Be^{2+} (0,27Å) iyonlarından oluşan $[\text{BeO}_4]$ tetrahedralar,
- Si^{4+} (0,26 Å) iyonlarından oluşan $[\text{SiO}_4]$ tetrahedralar,
- Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , H_2O , CO_2 , Ar gibi özel latis pozisyonları tanımlanmamış iyon, molekül ve atomların yer aldığı uzun yapısal kanallar bulunmaktadır [30].



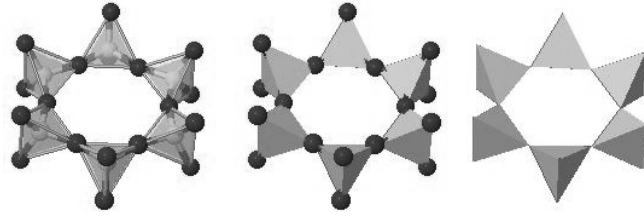
Şekil 3.3. Siklosilikatların kristal yapısı [35]

Halka silikatların yapısal temeli, T ve M adı verilen tabakaların üst üste dizilmeleri şeklindedir. T tabakaları tamamen $[\text{T}_2\text{O}_4]$ olarak simgelenen tetrahedralardan oluşmaktadır. $[\text{T}_2\text{O}_4]$ tetrahedralar *bağımsız hegzagonal halka* şeklinde yan yana dizilerek T tabakaları oluştururlar. M tabakaları tetrahedra ve oktahedralardan oluşmaktadır. Bu tabakadaki tetrahedralar $[\text{T}_1\text{O}_4]$ şeklinde oktahedralar ise $[\text{MO}_6]$ şeklinde simgelenmektedir. Bu tabaka da tıpkı T tabakaları gibi hegzagonal halkalardan oluşmaktadır. M tabakasındaki halkaların farkı (1) bağımsız olmamaları ve (2) her bir halkanın altı adet $[\text{T}_1\text{O}_4]$ tetrahedra ile altı adet $[\text{MO}_6]$ oktahedranın ardıl bağlanmalarından oluşmalarıdır.

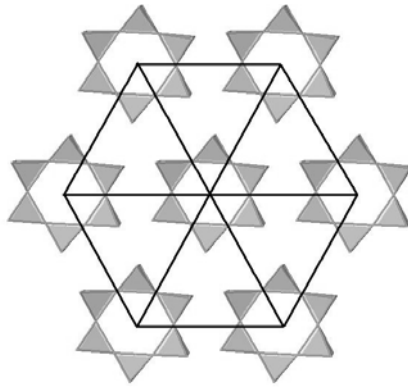
3.3.1. Halkalar

3.3.1. A) Bağımsız Si halkaları (T tabakaları)

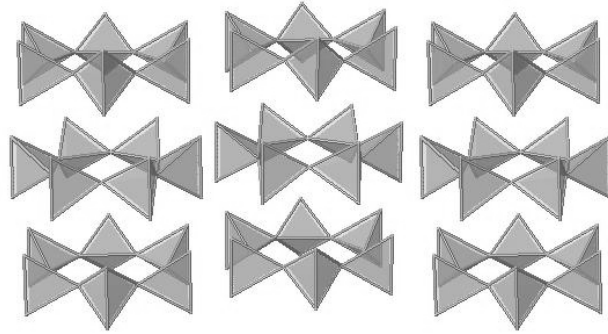
Beril mineralinde bağımsız hegzagonal halkaların tamamı $[\text{SiO}_4]$ tetrahedralarından oluşmaktadır. Her bir bireysel halka merkezleri üst üste gelecek şekilde dizildiğinde z eksenine paralel sonsuz uzunlukta kanallar meydana gelir (Şekil 3,4, 3,5 ve 3,6) [2, 35 ve 40].



Şekil 3.4. Bireysel $[T_2O_4]$ halkalar [35]



Şekil 3.5. Tek bir T tabakasının üstten (z ekseninden) görünümü [35]

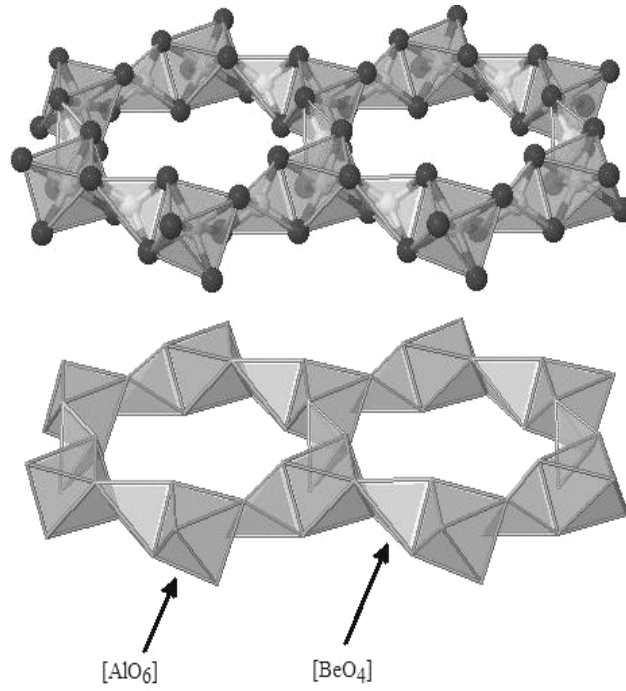


Şekil 3.6. Üst üste dizili T tabakaları (Halkalar üst üste en sıkı istifli olacak şekilde, tetrahedraların tepe oksijenleri $+z$ ve $-z$ yönünde ardı sıra dizilidir) [35, 40]

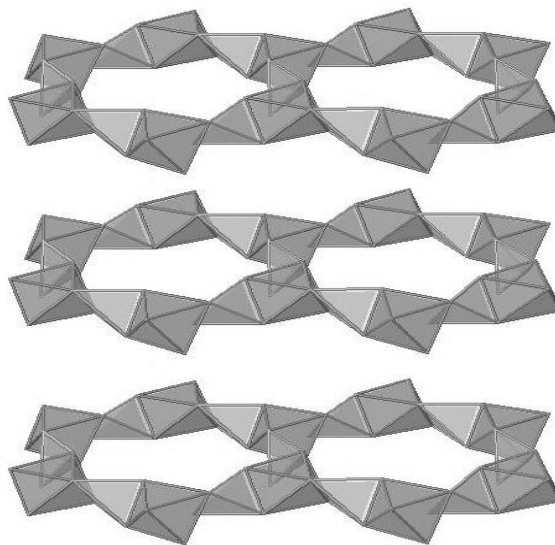
3.3.1. B) Be-Al halkaları (M tabakası)

Bu tabakadaki hegzagonal halka alüminyum oktahedra $[AlO_6]$ ve berilyum tetrahedranın $[BeO_4]$ kenar paylaşımlarıyla oluşmaktadır. *M tabakasında her bir $[MO_6]$ oktahedra üç adet halkayı birbirine bağlamaktadır. Bir başka ifadeyle, her bir $[T_1O_4]$ tetrahedra iki ayrı kenarıyla iki $[MO_6]$ oktahedrayı, her bir $[MO_6]$ oktahedra ise üç ayrı kenarıyla üç $[T_1O_4]$ tetrahedrayı bağlayıp düzlemsel hegzagonal ağ oluştururlar (Şekil 3,7 ve 3,8) [2, 35 ve 40].*

Halka silikatların stokiometrik formüllerinde ($^{[VI]}Al_2$ $^{[IV]}Be_3$ $^{[IV]}Si_6O_{18}$) verilen 9 tetrahedra topolojik olarak, iki ayrı grupta ele alınmaktadır. 9 tetrahedradan 6 tanesi T tabakasındaki bağımsız “hekzagonal halkaları” oluştururken, 3 tanesi düşeyde bağımsız halkaları düşeyde ve yatayda birbirine bağlamaktadır.



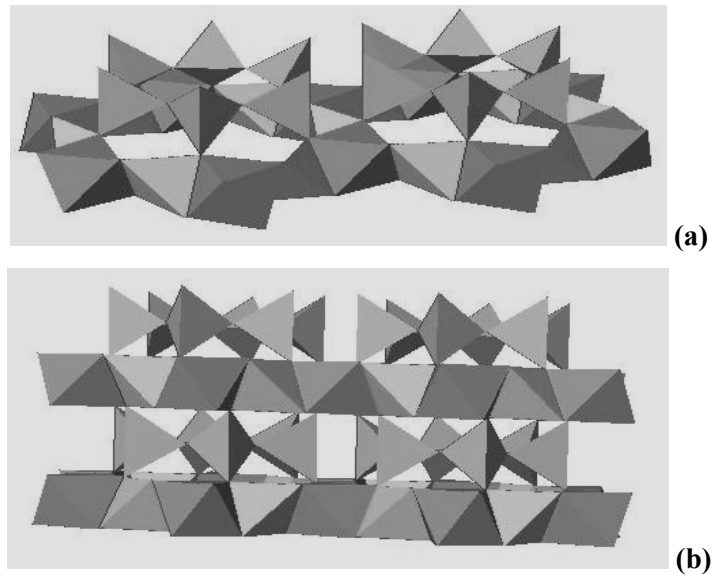
Şekil 3.7. M tabakası halkaları [35]



Şekil 3.8. Üst üste dizili M tabakaları [35]

3.3.2 Yapısal kanallar

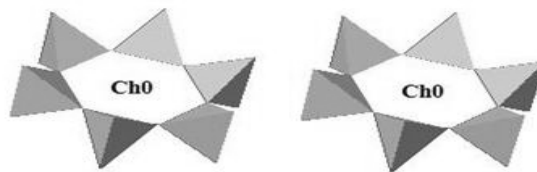
İki M tabakası arasına bir adet T tabakası yerleştirilerek (M-T-M) halka silikatların üç boyutlu uzayı şekillenmektedir (Şekil 3,9). Bu dizilimde M tabakasını oluşturan her bir halkanın merkezi ($Ch^{1/4}$) ve T tabakasını oluşturan her bir bireysel halkanın merkezi (Ch_0) üst üste gelerek ve z eksenine paralel sonsuz kanallar (Channel, Ch) oluşturmaktadır [32 ve 59].



Şekil 3.9. Halka silikatların üç boyutlu görünümü [35]
 a) Üst üste birer adet sınırlı M ve T tabakaları
 b) Üst üste dizili şekilde -M-T-M- tabakaları

3.3.2. A) Ch_0 kanalları ($z = 0, (0,0,0)$ atomsal koordinat)

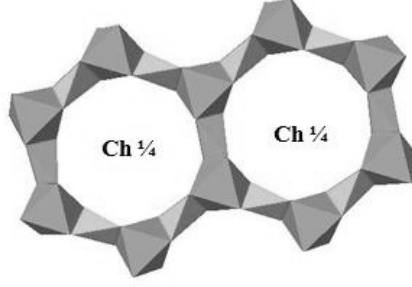
Üst üste dizili her bir hekzagonal halkanın merkezi, z eksenine paralel bakıldığında uzun kanallar “(channel)” şeklinde görülür. Her bir T tabakasındaki hekzagonal halkanın merkezi “ Ch_0 ” şeklinde gösterilir [37]. 6 adet $[SiO_4]$ tetrahedrasına karşılık 1 adet Ch_0 varlığı düşünülürse halka silikatlar safsızlıklar için oldukça yüksek atom/ion merkezleri içermektedir (Şekil 3,10) [40].



Şekil 3.10. Ch_0 kanal merkezleri [40]

3.3.2. B) Ch $\frac{1}{4}$ kanalları ($z = \frac{1}{4}, (0,0, \frac{1}{4})$ atomsal koordinat)

M tabakasındaki her bir hekzagonal halka merkezidir (Şekil 3,11) [40]. Bu bölge, Ch0 ile karşılaştırıldığında çok daha büyüktür ($\approx 5,5 - 6 \text{ \AA}$). Bu bölgelere Cs gibi iri iyonlar yerleşebilmektedir [2].

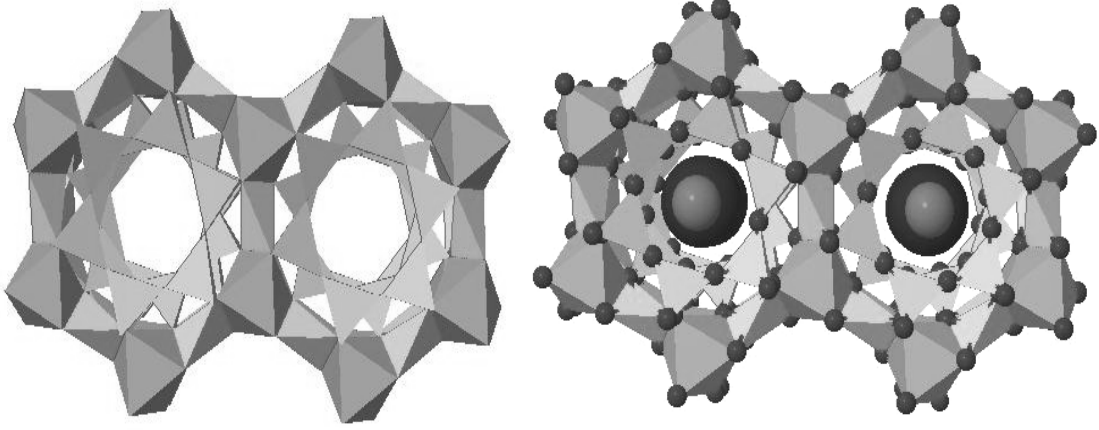


Şekil 3.11. Ch $\frac{1}{4}$ kanal merkezleri [40]

Tetrahedral bölgedeki $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ yer alan katyon değişim reaksiyonları nedeniyle oluşan, yapısal elektriksel yük dengesinin sağlamak amacıyla kompozisyonda bulunan (yük dengeleyici) pozitif yüklü iyonların (Na^+, K^+), atom (Ar) veya moleküllerin (H_2O , CO_2 gibi) yerleştiği “ara” yerlerdir. Kanalin c eksenine paralel görünümü “şişe boynu” gibidir ve silindirik kabul edildiğinde çapı $\approx 2,6 \text{ \AA}$ dolayındadır.

3.3.3 Üç boyutlu yapı

Bağımsız hekzagonal 6 üyeli halkaların (*tekrarlı bağımsız anyon grubu*) oluşturduğu T tabakaları iki adet M tabakasının arasında olacak şekilde (M-T-M) z eksenini boyunca dizilirdir. Bu şekliyle M tabakaları düşey ve yatay ekseninde bağımsız hekzagonal 6 üyeli tetrahedral halkaları birbirine bağlar. Sonuçta, her bir halka M tabakaları arasına yerleşir. Her bir T_1 tetrahedra altındaki ve üstündeki iki halkayı birbirine bağlamış olur. Bu kenar paylaşımli T_1 tetrahedra ve oktahedra ikilileri kristalografik c eksenine dik bal peteği görünümlü sonsuz tabakalar (*M tabakaları*) oluşturur (Şekil 3,12) [36, 39, 40 ve 41].



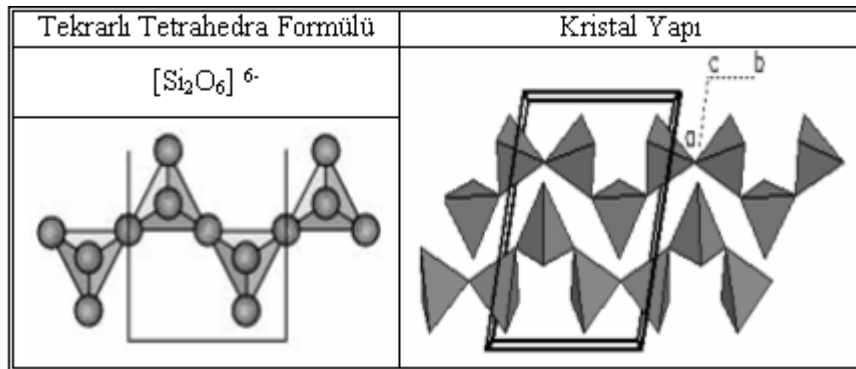
Şekil 3.12. M-T-M tabakalarının oluşturduğu üç boyutlu yapı [40]

3.4. İnosilikatlar (Zincir Yapılı Silikatlar)

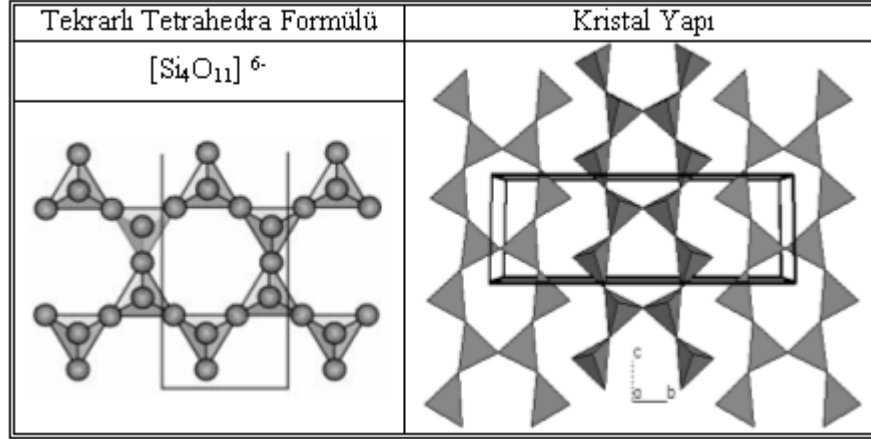
Bu silikatlar *zincir (yapı) silikatlardır*. Sürekli *tek ve çift zincir* yapılu silikatlar olarak iki sınıfı vardır.

a. *Sürekli tek zincir silikatlar (piroksenler)* (Şekil 3,13). Bu silikat sınıfının tekrarlı birim formülü $[\text{SiO}_3]^{-2}$ (veya $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$) şeklindedir. Bu silikat sınıfına ait minerallere Wollastonit (CaSiO_3), Enstatit (MgSiO_3) ve Diopsit ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) örnek verilebilir.

b. *Sürekli çift zincir silikatlar (amfiboller)* (Şekil 3,14). Bu silikat sınıfının tekrarlı birim formülü $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$ (veya $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{-12}$) şeklindedir. Bu silikat sınıfına ait minerallere Amfibol ($(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) ve Tremolit ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) örnek verilebilir.



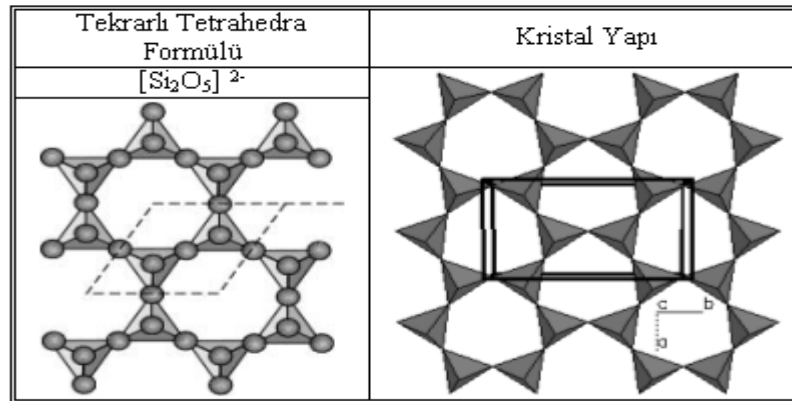
Şekil 3.13. Piroksenlerin kristal yapısı [35]



Şekil 3.14. Amfibollerin kristal yapısı [35]

3.5. Fillosilikatlar (Tabaka Yapılı Silikatlar)

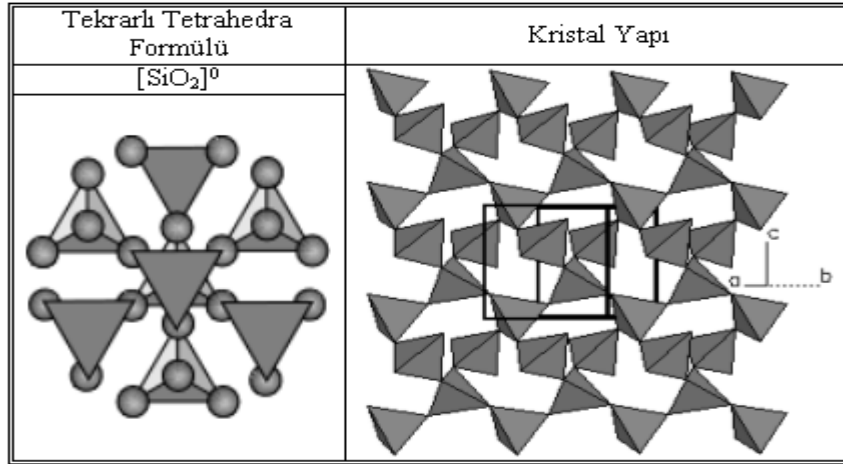
Bu silikat sınıfı *tabaka (yapılı) silikatlar* olarak adlandırılır. Tabaka silikatlar *tetrahedralardan oluşan tabakaların üst üste dizilmesiyle oluşmaktadır* (Şekil 3,15). Tetrahedral her bir tabaka, halka silikatlarda tanımlanan halkaların yatay ekseninde (x ve y) “*silisyum köprüleri*” aracılığıyla birleşmeleriyle oluşmaktadır. Tabaka oluşum sürecinde, her bir silika tetrahedranın aynı düzlemdeki üç oksijen köşesi komşu silika tetrahedranın ortak köşesi olduğundan, *halka esaslı olarak* her bir halkada toplam 6 silisyum ve 18 oksijen bulunur. Bu 15 oksijenden 6 tanesi paylaşılmamış (bağ kurabilme potansiyeline sahip) z-eksenine bakan köşe oksijeni olduğundan, tabaka silikatların anyon grubu $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ (veya $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$) şeklindedir. Bu silikat sınıfına ait minerallere *serpentin grubundan* Antigorit ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), *kil grubundan* Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ve Talk ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ve *mika grubundan* Muskovit ($\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) örnek verilebilir.



Şekil 3.15. Fillosilikatların kristal yapısı [35]

3.6. Tektosilikatlar (Ağ Yapılı Silikatlar)

Bu silikatlara *kafes*, *çerçeve* veya *ağ (yapılı) silikatlar* denilmektedir. Bu silikat sınıfında, tetrahedraların tüm köşesi aynı zamanda komşu silika tetrahedraların birer köşesi de olduğundan, üç boyutlu uzay (x, y ve z yönlerinde) tamamen tetrahedral ağdan oluşmaktadır (Şekil 3,16). Bu silikat sınıfının formülü, paylaşılmamış oksijen bulunmadığından, $[\text{SiO}_2]^0$ şeklindedir. Bu formül kuvars gibi saf SiO_2 bileşiği için tanımlanmış ve silikat sınıfını ifade eden formüldür. Bu silikat sınıfının pek çok örneklerinde bir kısım silika tetrahedraların yerini alumina tetrahedraların aldığı görülür. Bu durumda anyon grubuna ait formül albitte olduğu gibi $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{-1}$ veya anortitte olduğu gibi $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{-2}$ şeklinde yazılabilir. Bu silikat sınıfına ait mineraller olarak *silika (polimorfik) grubundan* kuvars, tridimit ve kristobalit, *feldspat (polimorfik) grubundan* albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ve anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve *zeolit grubu* örnek verilebilir.



Şekil 3.16. Tektosilikatların kristal yapısı [35]

4. KORDİYERİT VE YAPISI

4.1. Kordiyeritin Kristal Yapısı

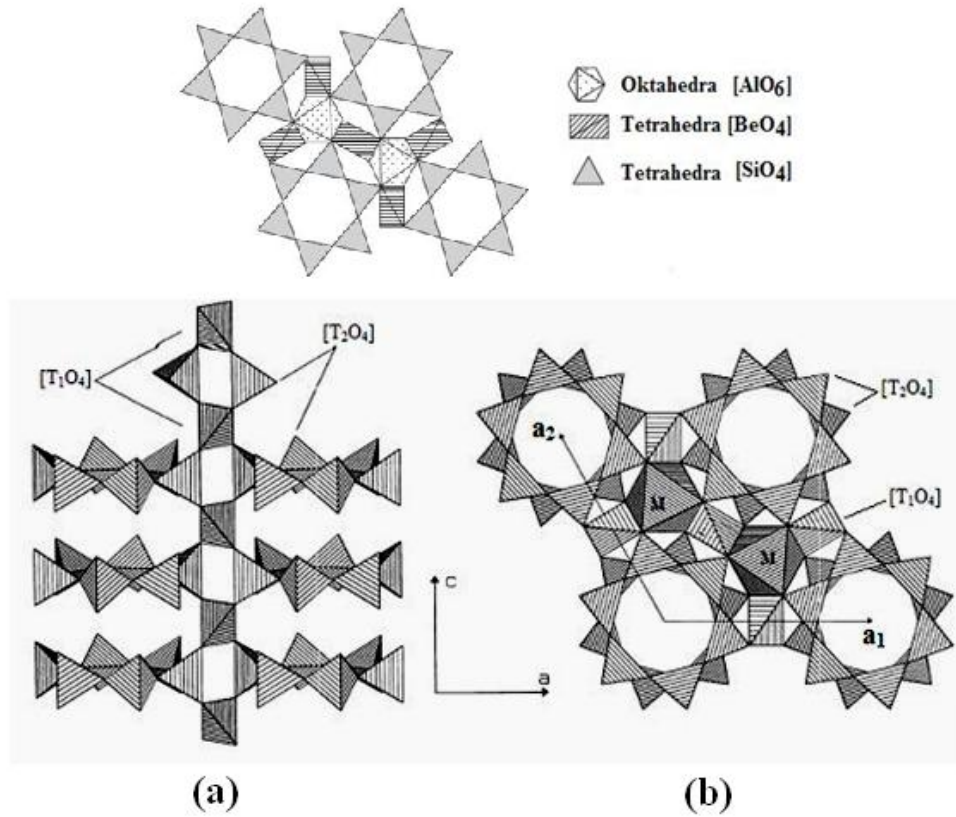
Kordiyeritin (veya indialitin) idealize edilmiş bileşimi $(Mg, Fe, Mn)_2Al_4Si_5O_{18}$ şeklinde verilmekle beraber, doğal kordiyeritlerde Mn miktarı oldukça azdır. Benzer şekilde, doğada $Fe/(Fe+Mg) > 0,5$ içerikli kordiyeritlere de rastlanmamaktadır [5]. Bununla beraber, yapısal analizlerde Mg ve Fe 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 çözültüsü şeklindedir. Katı çözültü serisi cinsinden doğal kordiyeritler $(Mg, Fe)_2Al_3Si_5AlO_{18}$ şeklinde ifade edilmektedir. Berille eş yapılı az sayıda doğal mineral ve sentetik bileşik vardır (Çizelge 4,1) [39].

Çizelge 4.1. Beril yapıları mineraler [39]

MİNERAL	[MO ₆]	[TO ₄]	O ₁₈
Beril	Al ₂	Be ₃ Si ₆	O ₁₈
Bazzite	Sc 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 çözünlüklere sahiptir. Berilin kordiyerit bünyede mol çözünlüğü \approx % 4 dolayındadır [54]. 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 [MgO₆] bulunmaktadır.

Beril yapısında [T₁O₄] tetrahedralarında tamamen Be²⁺ iyonları/atomları bulunurken, kordiyeritin [T₁O₄] tetrahedralarından 2 tanesinde Al [AlO₄] 1 tanesinde Si [SiO₄] tetrahedraları bulunmaktadır (Şekil 4,1). Benzer durum, [T₂O₄] tetrahedraları için de geçerlidir. Berilde [T₂O₄] tetrahedraların tamamı Si⁴⁺ iyonlarından/atomlarından oluşurken, kordiyerit yapısında bu tetrahedraların 2 tanesi (bazı kaynaklarda 1 tanesi) [AlO₄] tetrahedralarından oluşmaktadır [4, 7, 42, 43 ve 47]. Bu fark Çizelge 4,2’de eşleştirmeli olarak verilmiştir [37].



Şekil 4.1. Kordiyerit kristal yapısında üç boyutlu olarak düzenlenmiş polihedranın şematik çizimi [45]

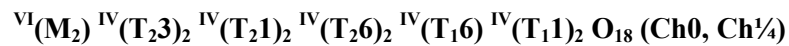
a) tetrahedraların (T₁ Alumina ve T₂ Silika tetrahedra) halka ve zincir oluşurması

b) tetrahedra ve oktahedraların [001] düzlemine paralel olarak gösterimi

Çizelge 4.2. Kordiyerit ve Beril minerallerinin bileşimsel ve yapısal benzerlikleri [37]

MİNERAL	FORMÜL	[MO ₆] ₂	[T ₁ O ₄] ₃	[T ₂ O 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

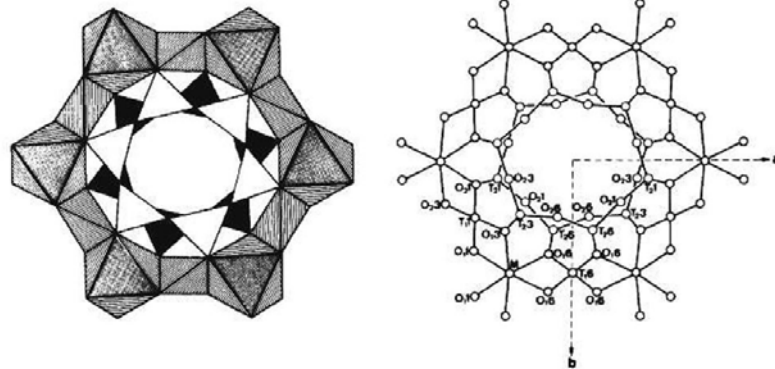
Sentetik saf Mg kordiyeritin tetrahedra ve oktahedralardan oluşan basit yapısal formülü ^{VI}Mg₂^{IV}Al₄^{IV}Si₅O₁₈ (Ch₀, Ch^{1/4}) şeklinde verilmektedir. Cohen ve arkadaşları, kordiyeritin temelini oluşturan tetrahedraların dağılımına ilişkin aşağıdaki gibi daha *genel bir formül* önermişlerdir [2 ve 44]:



Formülde parantez içinde yer alan semboller atomları (iyonları), parantezin sol üstünde yer alan IV ve VI sembolleri bu atomların oksijenle koordinasyon sayısını (polihedra türünü), Ch_0 ve $Ch^{1/4}$ sembolleri ise kristal yapıdaki *kanalların* konumlarını belirtmektedir. Formül detayına göre $^{VI}(M)_2$ oktahedral bölge ve bu bölgede bulunan metal atomlarını, $^{IV}(T_23)_2$ ve $^{IV}(T_21)_2$ tetrahedral halkaları oluşturan Si atomlarını, $^{IV}(T_26)_2$ ise yine halkaları oluşturan Al atomlarını ifade etmektedir. $^{IV}(T_16)$ halkaları birbirine bağlayan Si tetrahedralarını gösterirken, $^{IV}(T_11)_2$ halkaları birbirine bağlayan Al tetrahedralarını göstermektedir. Ch_0 ve $Ch^{1/4}$ kanallara yerleşmiş, belirli bir latis pozisyonu tanımlanmamış safsızlık bileşenlerini ifade etmektedir. Thomas Armbruster'in kordiyeritte sodyumu (Na^+) göstermek amacıyla çizdiği kordiyerit kristal yapısı şekil 4,2'de görülmektedir [46]. Çizelge 4,3'te ise kordiyeritin genel formülünde yer alabilecek oksijen dışındaki atom ve moleküller verilmektedir [5].

Çizelge 4.3. Kordiyeritin genel formülünde yer alabilecek oksijen dışı atom ve moleküller [5]

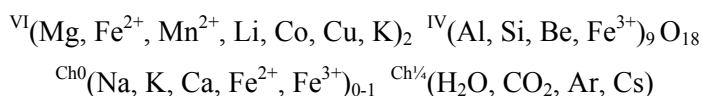
$^{VI}(M)_2$	$^{IV}(T_23)_2$	$^{IV}(T_21)_2$	$^{IV}(T_26)_2$	$^{IV}(T_16)$	$^{IV}(T_11)_2$	Ch_0	$Ch^{1/4}$
Mg, Fe^{2+} , Co, Mn^{2+} , Li, Cu, K	Si ₂	Si ₂	Al ₂	Si	Al ₂	K, Na, Ca, Fe^{2+} , Fe^{3+}	H ₂ O, Cs, CO ₂ , Ar, Hidrokarbonlar
Mg ₂	Si ₄ Al ₂			Si Al ₂		Ch ₀	Ch ^{1/4}



Şekil 4.2. Cohen ve arkadaşları tarafından C eksenine paralel çizilmiş β - kordiyerit yapı [46]

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 Ca^{2+} iyonları Ch_0 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 olarak tersinirdirler [41]. Dolayısıyla kordiyeritler bu tür moleküller için absorpsiyon potansiyeli taşırlar. Aşağıdaki formülde de görüleceği gibi, Fe^{3+} iyonları için $Ch0$ bölgesi ve tetrahedral bölge, Fe^{2+} 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.

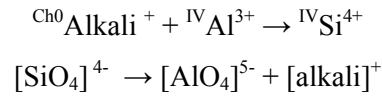


Doğal kordiyeritler $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} Na^+$ (veya K^+) şeklinde, ağırlıkça %1,71’e kadar K_2O (Bokaro Coalfield, India) [1], %6,5’e kadar Na_2O [3] içerebilmektedirler. Kanallardaki ($Ch\frac{1}{4}$ kanalları) su (H_2O) içerikleri %2,8’e, kimi kaynaklara göre %4,8’e [47] kadar çıkabilmektedir. Bazı doğal kordiyeritlerin *18 mol oksijen* atomuna karşılık molar bileşimleri çizelge 4,4’te verilmiştir [2, 6, 44 ve 48].

Çizelge 4.4. Bazı doğal kordiyeritlerin 18 mol Oksijen atomuna karşılık molar bileşimleri [2, 6, 44 ve 48]

KONUM	BİLEŞİM	AVUSTRALYA, WHITE WELL	İSVİÇRE, SPONDA	İTALYA, İNDİALİT	ÇEK DOLNİ BORY
Oktahedra	Mg	1,91	1,445	1,939	0,25
	Fe	0,08	0,550	0,061	1,65
	Mn	0,01	0,015		0,08
	Li		0,030		
	Σ	2	2,04	2,029	1,98
Tetrahedra	Si	5,01	4,995	4,749	4,91
	Al	3,95	3,835	4,251	4,05
	Be		0,180		
	Σ	8,96	8,97	9	8,96
ChO	Na	0,05	0,275		0,15
	K	0,02		0,168	
	Ca	0,02		0,042	0,05
	Σ	0,09	0,275	0,21	0,15
Ch $\frac{1}{4}$	H_2O	0,560	0,560		0,61

Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} gibi Ch0 kanal bölge iyonları, $[\text{AlO}_4]^{5-} \rightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ reaksiyonu şeklinde gerçekleşen ve bileşimde Si^{4+} azalmasına karşılık Al^{3+} artışını ifade eden pozitif elektriksel yük azalmasını dengelerler. $[\text{AlO}_4] \rightarrow [\text{SiO}_4]$ şeklindeki bir kısım $[\text{SiO}_4]$ yerine $[\text{AlO}_4]$ tetrahedraların yapıya girmesi, T tabakasındaki bağımsız hekzagonal halkalarda gerçekleşme eğilimi taşırlar, çünkü Na^+ , K^+ ve Ca^{2+} gibi iyonların yerleşebilecekleri boyutsal bölgeler bu halkaların merkezidir [49]. Elektriksel yük denliğini sağlayan reaksiyon basit olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:



Çeşitli kaynaklardan derlenen bilgilere göre, kordiyeritlerde de silikatlarda yaygın görülen; $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ve $\text{K}^+ + \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ($[\text{K}_{0,2}\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{4,8}\text{O}_{18}]$ şeklinde K kordiyerit) reaksiyonlarına ilave olarak, $\text{Na}^+ + \text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Na}^+ + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Na}^+ + \text{Li}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+ + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$, $\text{B}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Be}^{2+} + \text{Si}^{4+} \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}$ (*Be içeriğince zengin kordiyerit*) gibi çeşitli reaksiyonlar da ifade edilmiştir [1, 3, 27, 39, 41 ve 50].

4.2. 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 [51]) μ - kordiyerit olmak üzere üç polimorfu vardır. “*İndialit*”

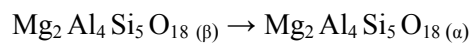
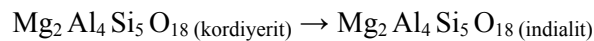
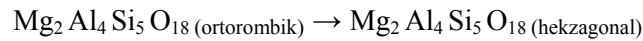
(α - kordiyerit) hekzagonal yapıya sahiptir ve *prekursor* oksitlerin göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda (1000-1400°C aralığında) katı hal sentezleri ile üretilmektedirler [28 ve 52]. XRD analizlerinde JCPDS sayısı 13–0293 [53] ile tanımlanmaktadır. α - kordiyerit >830°C ta kararlıdır [5]. Seramik bünyelerin çoğunda α - kordiyeritler bulunmaktadır.

(Orto)rombik yapı 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 üretilen formlarıdır. μ - kordiyeritler (JCPDS sayısı 14–0249) [37] yaklaşık <950°C sıcaklıklarda $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ şeklinde verilen magnezyum alüminyum silikat sınıfının devitrifikasyonu (kristallendirilmesi) şeklinde özel süreçle elde edilebilmektedir. Kordiyerit bileşimli bu yarı kararlı form MAS cam sisteminde α - kordiyeritten önce çöker ve > 1050-1100°C sıcaklıklarda α kordiyerite dönüşür. Bu dönüşüm tersinir değildir [51].

Kordiyerit bileşimleri için tanımlanan ortorombik ve hekzagonal yapılara karşın, doğal veya sentez yolla elde edilmiş kordiyeritler genellikle (pseudo) hekzagonal (*ortorombik-hekzagonal arası orta davranışa sahip*) karakteristik gösterirler [10, 11, 12, 28, 52, 54 ve 55].

4.2.1. Distorsiyon İndeksi Parametresi (Δ)

Distorsiyon İndeksi Parametresi (Δ), ilk kez *Miyashiro (1957)* tarafından ortaya atılmış bir parametre olup kordiyeritin *hekzagonallikten sapma indeksi* olarak tanımlanmıştır [56]. 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 Çizelge 4,5’te 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 [6, 4, 10 ve 28].

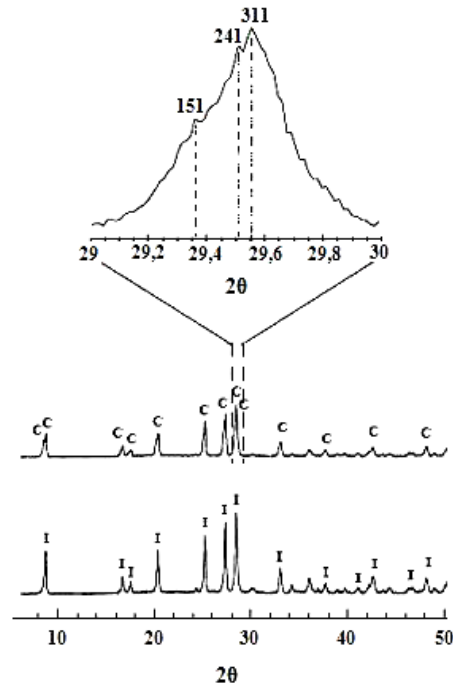


Çizelge 4.5. Kordiyeritin α - ve β - kararlı formlarına ilişkin yapısal özellikler [6, 4, 10 ve 28]

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 [4]. Doğada daha çok ortorombik (kordiyerit) yaygındır ve neredeyse mükemmel Al-Si düzenine sahiptirler [4 ve 5].

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 şekil 4,3’te görüldüğü gibi XRD analizleri ile bulunabilmektedir [12 ve 28].



Şekil 4.3. Distorsiyon indeksi parametresinin XRD analizleri yardımıyla saptanması [12]

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

$\Delta = 0$ 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 değer arasında. Bu aralık değere sahip kordiyeritler “orta hal (pseudohekzagonal) kordiyeritler” olarak ifade edilmektedir [12 ve 54].

4.2.2. Distorsiyon İndeksi Parametresini etkileyen faktörler (Δ)

Distorsiyon İndeksi Parametre değeri, doğal kordiyeritlerdeki su molekülleri (H_2O) ve Na^+ , K^+ , Ca^{2+} gibi iyonsal Ch0 ve Ch $\frac{1}{4}$ bölge içeriklerden etkilenmektedir. Bu etkilenme Cs için (Ch $\frac{1}{4}$ bölge iyonu), yapısal simetri eşit oranda bozulduğundan azdır [36]. Na^+ ve K^+ gibi iyonların varlığı ideal kordiyeritin Al/Si = 4/5 stokiometrik oranında değişime neden olmaktadır [1]. 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 çarpımlara neden olur [36]. Örneğin Na^+ bu indeksi azaltır [28 ve 41]. 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 [10 ve 12].

Sıcaklık arttıkça düzenlilik artmaktadır. Putnis, Selkregg ve Bloss, *Distorsiyon İndeksi Parametre değeri* (Δ) ile ortorombik hücre parametreleri arasında aşağıdaki gibi bir bağıntı tanımlamışlardır [28 ve 41].

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

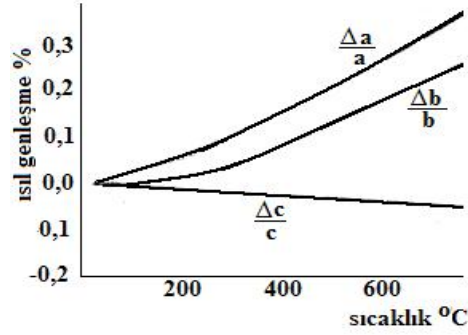
Düzensiz α -kordiyerit her ne kadar atmosferik basınçta $1450 - 1465^\circ C$ arası sıcaklıklarda kararlı olsa da, ortorombik fazın kararlı olduğu $< 1450^\circ C$ sıcaklıklarda da (yarı) kararlı bir faz olarak bulunabilmektedir. Bu hekzagonal ortorombik tersinir dönüşümlerin safsızlık içerikleri ile engellenmesinden kaynaklanmaktadır [36, 49 ve 55]. Bu olay, kristobalitin oda sıcaklığında bulunmasına benzetilebilir.

4.3. Kordiyeritin Genel Karakteristik Özellikleri

4.3.1. Isıl genleşme katsayısı

Kordiyeritin en önemli ve çekici özelliği inorganik oksitler içinde en *düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmasıdır*. *Düşük doğrusal ısı genleşme katsayısı (α) nedeniyle mükemmel ısı şok dayanımına sahiptir* [12 – 19, 23, 26, 27, 57 ve 58]. *Çok kristal kordiyeritin ısı 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 [19, 59, 60 ve 61].

Kordiyerit kristal yapının bir karakteristiği olarak izotropik ısı genleşme değerlerine sahiptir. Kristalografik c – eksenini 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 [42]. Şekil 4,4'te white well indialite ait sıcaklık - ısı genleşme ilişkisi verilmektedir [48].



Şekil 4.4. White well indialite'e ait sıcaklık-ısı genleşme grafiği [48]

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 [10].

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 ısıl genişleme katsayısını ciddi biçimde artırır. Benzer şekilde, *mullit* ve yarı kararlı *silikat fazlar* da ısıl genişleme katsayısını artırır.

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

Yüksek kordiyerit ile beril birbirlerinin izomorfaları olmalarına karşın aralarında önemli ısıl genişleme farkı vardır (Çizelge 4,6). Bu fark oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki atomsal farklılıklardan kaynaklanmaktadır. İkawa ve arkadaşları ile Miyake'ye göre, ısıl genişleme 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 paylaşımli komşu T₁O₄ tetrahedralarda bir miktar şekilsel bozulmalar meydana gelir. Bu şekilsel bozulma büyüme şeklindedir ve T₁O₄ tetrahedralarda c eksenine boyunca bir miktar büyüme meydana gelir. Dolayısıyla, kordiyeritin ısıl genişlemesinin ana itici gücü MO₆ oktahedranın heterojen genişlemesidir [15 ve 27].

Çizelge 4.6. Kordiyerit ile beril arasındaki ısıl genişleme farkı

	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	$-1,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$	$-2,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$

4.3.2. Diğer özellikler

Kordiyeritin karakteristik özellikleri ASTM standartları cinsinden çizelge 4,7.'de verilmiştir [62]. 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* (δ_p) sahiptir. Elektriksel özdirenç değerleri $> 10^{12}$ (veya $> 10^{14}$) Ωcm , dielektrik sabiti (ϵ_r) 4 – 6 aralığında değişmektedir [11 – 15, 17 – 19, 23 – 27, 57, 59, 60 ve 63].

Kordiyerit yüksek kimyasal ve mekanik kararlılığa [11, 15, 19, 25 ve 58], (göreceli) yüksek refrakterlik değerine [12, 25 ve 57] ve yüksek ısı kararlılığına [20, 57 ve 59], iyi yüksek sıcaklık sünme direncine, orta yoğunluk ve mukavemet özelliklerine sahiptir.

Çizelge 4.7. Kordiyeritin bazı genel karakteristik özellikleri [62]

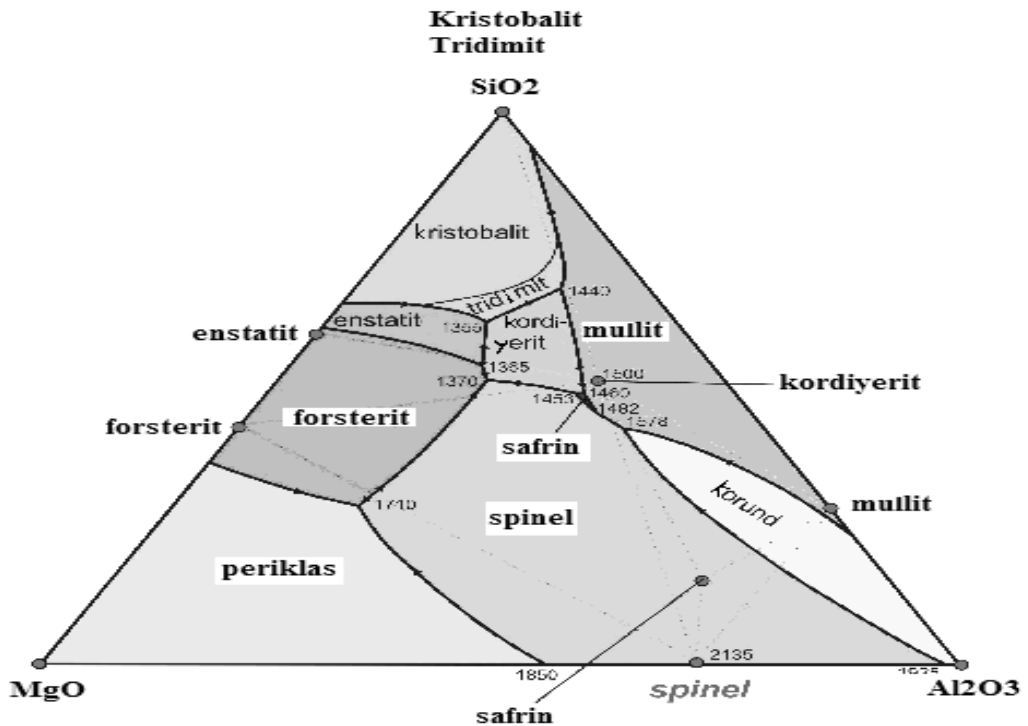
Fiziksel Bazı Özellikler	
Kristal sistemi	Ortorombik
Birim hücre parametreleri	$a = 9.73\text{Å}$, $b = 17.08\text{Å}$, $c = 9.34\text{Å}$
Birim hücre hacmi	$1552,20 \text{Å}^3$
Özgül Ağırlık (g/cm^3)	2.57 – 2.66 (hesaplanan 2.505)
Mohs Sertliği	7 – 7½
Kırınım İndeksi	1,54
Mekanik Özellikleri	
Çekme 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 (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

5. KORDİYERİT ÜRETİM SÜRECİ

5.1. 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 ≈ %98'lere kadar artırılabilir. Bununla beraber katkıların seçimi kordiyeritin ısıl genleşme katsayısını artırdığından önemlidir [46].

Tek faz kordiyerit üretimindeki zorluk, bileşenlerden özellikle MgO'in kimyasal reaksiyonlardaki düşük reaktivitesinden ve MgO - Al₂O₃ - SiO₂ (MAS) üç bileşenli sistemden de görüleceği gibi (Şekil 5,1) kordiyeritin 'birincil kristallenme bölgesinin şekil ve konumundan' kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.1. Kordiyeritin MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki konumu [68]

MgO–Al₂O₃–SiO₂ üçlü denge diyagramı Rankin ve Mervin tarafından çizilmiştir [64]. Daha sonra Bowen ve Greig tarafından düzeltilmiştir [65]. Diyagramla ilgili birçok araştırma yapılmış ise de ilk çizilen diyagram çok az değişikliğe uğramıştır. Foster, üçlü sistemde, üçlü bileşik olarak safirin bulunduğunu ortaya koydu [66]. 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 [67].

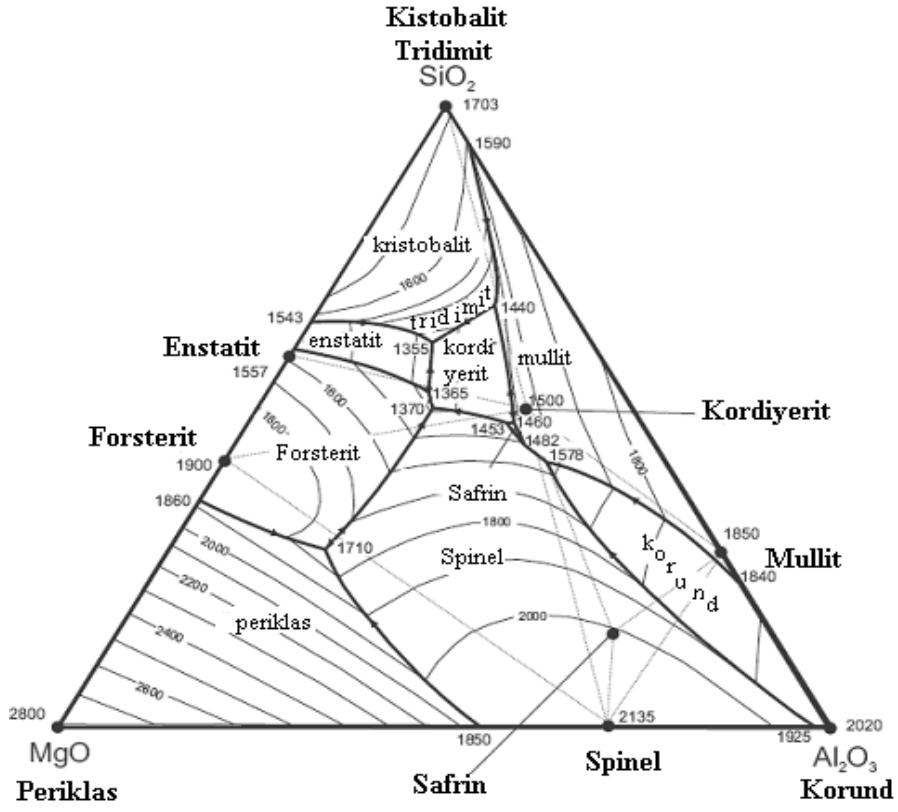
Denge diyagramı sürekli çizgilerle bölgelere ayrılmış ve bölgelere faz isimleri yazılmıştır. Bölgede yazılı isim, sıvıdan teşekkül edecek ilk katı fazı (birincil kristallenme bölgelerini) göstermektedir [68]. Kordiyerit (2MgO 2Al₂O₃ 5SiO₂) stokiometriye göre ağırlıkça %13,8 MgO, %34,8 Al₂O₃ ve %51,4 SiO₂ içermektedir. Denge diyagramı üzerinde işaretlendiğinde bu bileşimin kordiyerit bölgesinin dışında kaldığı görülür. Bu durum, Kordiyeritin anormal eriyen (incongruent) bir faz olduğunu gösterir, çünkü bileşim noktası ilk kristallenme bölgesinin dışında kalmaktadır [69].

Saf MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ oksitlerinden oluşan bir karışım ısıtılmaya başlandığında 1345 °C’de ilk sıvı fazın meydana geldiği gözlenir. Bu MgO–Al₂O₃–SiO₂ üçlü faz diyagramında (Şekil 5,2) kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erimedir ve oluşan faz kordiyerit fazıdır [70]. Isıtmaya devam edilirse 1360 °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 [69, 71, 72 ve 73].

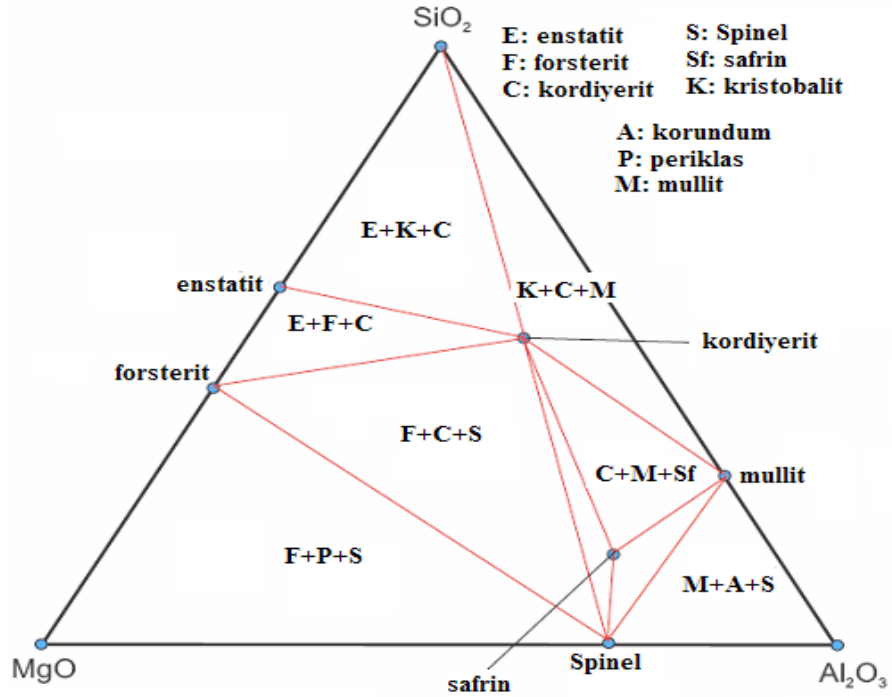
Denge diyagramı üzerinde bu bileşikleri gösteren noktalar işaretlenip birbirleriyle uygun bir şekilde birleştirilirse, bu üçgenlerin içindeki meydana gelen noktalarda bileşim, üç köşedeki bileşiklerden oluşur (Şekil 5,3). Kordiyerit, üçlü denge diyagramı üzerinde primer faz olarak çok dar bir alan kaplamasına rağmen, taralı alanlar dışında bütün bölgelerde kordiyerit oluşumuna rastlanır [69].

MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ elemanlarından oluşan üç bileşenli sistem ikili bileşikler olan mullit (Al₆Si₂O₁₃), spinel (MgAl₂O₄), forsterit (Al₂SiO₅) ve enstatit (MgSiO₃) ile üçlü bileşikler olan kordiyerit ve safirin olmak üzere 6 adet bileşik içermektedir.

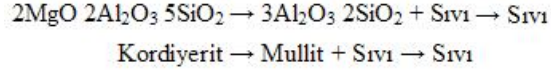
2:2:5 stokiometrik bileşimin MAS sistemindeki konumu “*mullitin birincil kristallenme bölgesi*” içine düşmektedir. Bu nedenle kordiyerit, kendi birincil kristallenme bölgesinin dışında kalan “*incongruent*” (peritektik) bir bileşiktir. Saf maddeler gibi doğrudan ergimez, ergimedenden önce katı mullit (3Al₂O₃ 2SiO₂) ve sıvı (Mg-Si içeren) şeklinde iki ayrı faza ayrışır.



Şekil 5.2. Kordiyeriti saran ötektik noktaların üçlü diyagramda gösterimi [58]



Şekil 5.3. MgO–Al₂O₃–SiO₂ denge diyagramı bağ üçgenleri [68]



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.

MAS sistemi içinde kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi safirin, mullit, tridimit (kristobalit), forsterit ve enstatit komşu bölgelere sınırdır. Kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi daha önce belirtildiği gibi (Bkz. Şekil 5,2) 5 adet “ötektik” reaksiyon (noktası) ile çevrilidir (Çizelge 5,1) [68]. 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 + safirin + mullit” kompozisyon üçgenleri ile olası üçlü kristal faz oluşumlarına sahiptir (Bkz. Şekil 5,3).

Çizelge 5.1. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ üçlü sisteminde kordiyerit bölgesini saran ötektik noktalar [68]

Kristal Fazlar			Bileşim (%)			
			MgO	Al_2O_3	SiO_2	$T_E (^\circ\text{C})$
MgSiO_3	SiO_2	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	20,3	18,2	61,5	1345
SiO_2	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	10,0	23,5	66,5	1425
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	MgAl_2O_4	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	16,1	34,8	49,1	1460
MgAl_2O_4	Mg_2SiO_4	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	25,7	22,8	51,5	1370
Mg_2SiO_4	MgSiO_3	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	25,0	21,0	54,0	1360

$T_E (^\circ\text{C})$: 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 'in altında yüksek yoğunluklu kordiyerit üretimi oldukça zordur.
2. Çok sayıda kompozisyon üçgeni nedeniyle tek fazlı kordiyerit üretimi zordur.

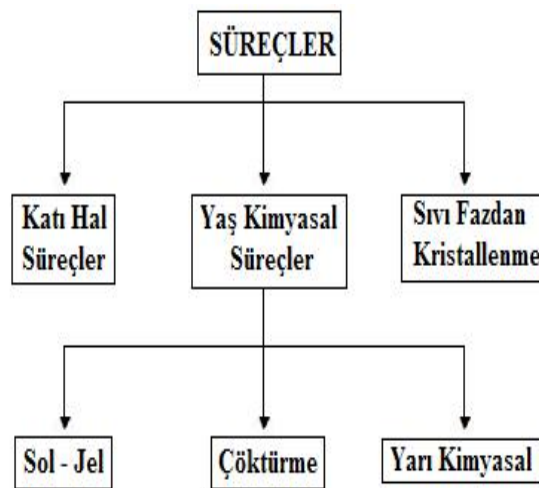
İkincil fazlar, kordiyeritin ısıl genleşme katsayısını genellikle artırmak şeklinde olumsuz etkilemektedir. Yüksek yoğunluklu kordiyerit üretebilmek için sıvı faz oluşturmak, fakat ikincil fazlara neden olmayacak ve tane sınırlarında birikip camsı fazlara neden olmayacak yeterlikte sıvı faz gerekmektedir.

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 [26]. Bu nedenle, sıvı faz oluşturacak katkıların veya safsızlık içeriklerinin 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 camı fazların*” olmaması gerekmektedir.

5.2. Çeşitli Üretim Süreçleri

Kordiyerit üretimine yönelik çeşitli üretim süreçleri bulunmaktadır (Şekil 5,4). Üretim süreçleri geleneksel *kati hal difüzyon süreçleri* (reaksiyon sinterleme), magnezyum alüminyum silikat içerikli *cam sıvıların kristallendirilmesi* ve *yaş kimyasal süreçler* şeklinde sınıflandırmak mümkündür [11 ve 54].



Şekil 5.4. Kordiyerit üretim süreçleri

5.2.1. Geleneksel katı hal süreçleri

Katı hal sentezi yoluyla kordiyerit üretiminin temeli kordiyeritin stokiometrik bileşimine uygun bileşime sahip MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ kaynağı başlangıç malzemelerinin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesine dayanmaktadır.

Magnezyum bileşikleri ve kaolinit [53], toprak alkali aluminosilikat cam, kaolin, alumina ve magnezit [60], talk, kalsine alumina ve kemik külü [74], kaolin, talk, silika ve alumina [11], talk, kaolinitik kil ve gipsit [75], kaolin, talk ve magnezyum oksit [76], talk, kaolin, silika, sepiolit ve feldspat [9], kaolin ve talk [77] karışımları geleneksel katı hal seramik süreçler için örnek kordiyerit çalışmalarıdır.

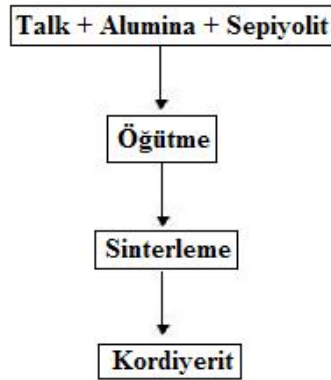
Kordiyerit sentezinde kaolin, talk, manyezit, çeşitli killer, gipsit, steatit, sepiolit, klorit, magnezyum karbonat, diatomit, uçucu kül, kyanit, forsterit, kuvars, feldspat, alumina gibi doğal hammaddeler yaygın olarak kullanılmaktadır [9, 10, 17, 19, 27, 54, 61, 78, 79 ve 80].

Doğal hammaddelerden kordiyerit üretme çalışmalarının temelinde düşük sıcaklıklarda üretim ve hammaddelerin bir seramik ürün olarak değerlendirilmesi amacı vardır. Bununla beraber, düşük sıcaklıklarda fakat yüksek kalite kordiyeritin mineral kaynaklardan yararlanarak üretiminde bazı sınırlamalar ve zorluklar vardır. Doğal hammaddelerle kordiyerit üretimindeki zorluklardan biri, katıların düşük reaktiviteleridir. Bu olumsuzluk mekanokimyasal süreçlerle aşılmaya çalışılmaktadır [78]. Benzer kompozisyonlarda hazırlanmalarına karşın, farklı doğal hammaddelerden hazırlanan kordiyerit sentezi başlangıç karışımları farklı sıcaklıklarda sinterlemeyi gerektirmektedir. Bunun nedeni hammaddelerin mineral içeriklerinden kaynaklanan ısıl davranışlardaki farklardır. Doğal hammaddelerden kordiyerit sentezi sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bazı noktalar ve zorluklar vardır [17]:

- a. Hammaddeler önemli oranda safsızlık içerirler. Safsızlıklar kordiyeritin Mg, Al ve Si için tanımlanan özel “*atomsal bölgelere*” (latis pozisyonlarına) katı çözeltiler şeklinde yerleşip karakteristik özellikleri olumlu veya olumsuz etkileyebilirler.
- b. Safsızlıkların latislere giremeyecek irilikte olanları tane sınırlarında camsı veya ikincil fazlar oluşturabilirler.
- c. Hammadde farklı tane boyutlarında olması, boyut farklarından kaynaklanan temas yüzey anormallikleri ve homojen olmayan tane boyut dağılımları bölgesel bileşim farklılıklarına neden olabilir. Bu durumda, örneğin karışımın bir bölgesinde sıvı faz varken, diğer bölgelerinde katı fazların varlığı, bir bölgede reaksiyon

tamamlanmışken diğer bölgelerde henüz reaksiyonların başlamamış olması gibi karmaşık durumlar meydana getirebilir.

Doğal hammaddeler kullanılarak geleneksel yöntemle örnek bir kordiyerit üretim akış diyagramı şekil 5,5'te verilmiştir.



Şekil 5.5. Geleneksel yöntemle örnek bir kordiyerit üretim akış şeması

5.2.2. Yaş kimyasal süreçler

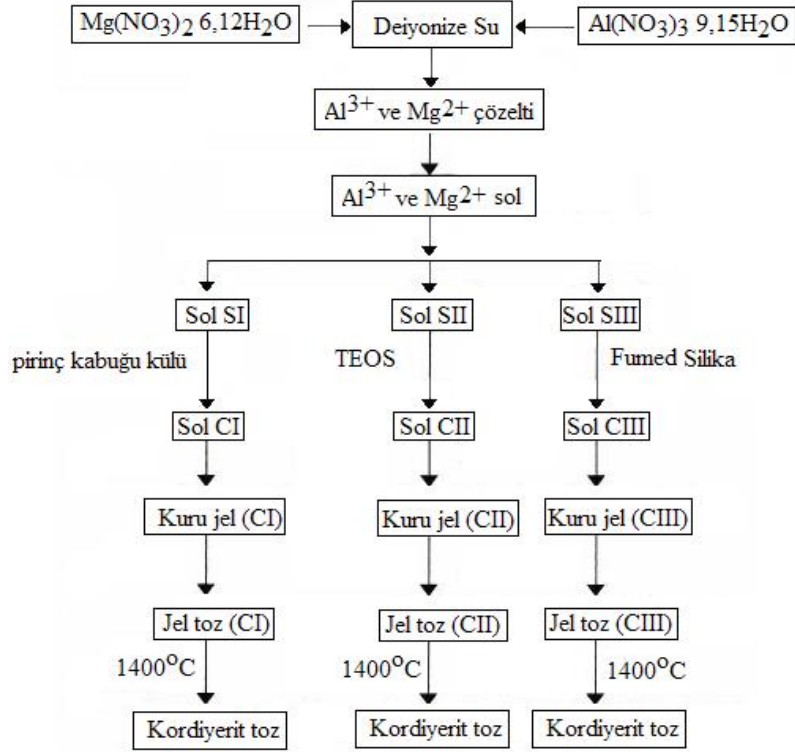
Yaş kimyasal süreçler, başlangıç ön ürün hammaddeleri (*prekursor*) ve son ürünler (*sentez ürün*) yönünden geleneksel süreçlerden oldukça farklıdır. Yaş kimyasal süreçler için başlangıç hammaddelerin pahalı olması, kütleli üretime yeterince uygun olmaması ve üretim süreçlerinin karmaşık olması bu sürecin en belirgin olumsuzluklarıdır [16 ve 18]. Bununla beraber, yüksek saflıkta (mükemmel bileşim kontrolü), yüksek yüzey alanlı ve nanoboyutta kordiyerit toz sentezinin yanında, film, fiber gibi şekilli ürün sentezi açısından üstünlüğe sahiptir. Yüksek yoğunlukta ve <math><1000^{\circ}\text{C}</math> gibi düşük sıcaklıklarda kordiyerit sentezi bu yöntemlerle mümkündür [18]. Ayrıca ve ilave olarak, yaş kimyasal süreçler, geleneksel süreçlerde elde edilen iri taneler [17], tane sınırları ve düşük yoğunluklara karşı üstün avantajlara sahiptir.

Yaş kimyasal süreçlerin en yaygın olanı *Sol-Jel* sürecidir. Sol-jel süreci “jel \rightarrow oksit” dönüşüm reaksiyonunu içine alan bir süreçtir [12, 13, 16, 17 ve 45]. Sol-jel süreci neredeyse yaş kimyasal süreçler için tanımlanan tüm üstünlüklere sahiptir. Genel üstünlüklere rağmen, kordiyerit gibi çok bileşenli sistemde her bir bileşenin “*farklı hidroliz*” durumları sonuç oksitte homojensizliğe neden olmaktadır [17] ve elde edilen jellerde “*giderilmesi zor*” büyük gözeneklerin varlığı sürecin karmaşıklığını ve zorluğunu oluşturmaktadır [45 ve 81].

Sol – Jel süreci başlangıç hammaddeleri Mg, Al ve Si metallerinin su veya etanol gibi organik sıvılarda çözünebilir tuzları veya çeşitli alkoksitleridir. Metal alkoksitlerin sıvıda çözüldürülerek elde edilen solüsyon (sol), NH_4OH veya NaOH gibi jel yapıcılar katılarak jelleştirilmektedir. Üretilen “jel” yapı, yüksek gözenekliliği nedeniyle kurutulup öğütüldükten sonra hidroliz ürünlerin giderilmesi için kalsine edilmektedir. Kordiyerit üretiminde yaygın olarak kullanılan örnek alkoksitler; alüminyum asetat jel $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ veya kısaca $\text{Al}(\text{Ac})_3$, magnezyum asetat sulu çözeltisi $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ veya kısaca $\text{Mg}(\text{Ac})_2$, tetraethoxysilane $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$ veya kısaca TEOS, alüminyum isopropoxide $[\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]$, magnezyum isopropoxide $[\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$, alüminyum sec-butoxide, magnezyum nitratlar ve alüminyum nitratlardır [13, 20, 59 ve 82].

Alkoksilerden türetilmiş jel tozların çok küçük ve çok reaktif [46] olmalarına karşın, su veya alkol çözeltilerinde, çok bileşenli metal alkoksitlerle hazırlanan solüsyonda, bileşenlerin farklı hidroliz hızlarından kaynaklanan bileşim heterojenliğinin önüne geçilmesi için “*citrate prekursor*” (sitrata yöntemi) süreci önerilmiştir [13 ve 81].

Naskar ve Chatterjee'nin farklı silika kaynakları kullanarak sol-jel yöntemiyle kordiyerit üretim akım şeması şekil 5,6'da görülmektedir [12].



Şekil 5.6. Sol-jel yöntemiyle örnek kordiyerit üretim akış diagramı [12]

Diğer yaş kimyasal süreç *yarı kimyasal yöntemdir*. Bu yöntemde kordiyerit bileşenlerinden biri veya ikisi oksit şeklindedir. Bileşenlerden birine ait olan sol, oksit bileşenlerle birlikte çöktürülerek, oksit tozlar jelle kaplanmaktadır. Örneğin silika sol ve böhmüt sol karışımı magnezyum nitratın $[Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ sulu çözeltisi ile karıştırıldıktan sonra, sulu amonyum karbonat çöktürücü ile jel şeklinde birlikte çöktürülmektedir [45]. Benzer şekilde, TEOS'tan hazırlanan amorf silika jel, yüksek reaktif Al_2O_3 ve MgO tozlarla birlikte öğütülmektedir [14]. Magnezyum alüminyum hidroksit toz (destile) suda disperse edilmekte, elde edilen bu solüsyona $MgCl_2$ ve Na silikat sulu çözeltisi (damla damla) katılmaktadır [16]. Bir başka örnek, silika solüsyona, alüminyum ve magnezyum nitrat katılarak hazırlanan çözeltinin çöktürülmesidir [83].

5.2.3. Cam kristallendirme

Cam kristallendirme süreci, kordiyerit kompozisyonlu sıvının katı kordiyerit faza kristallendirilmesi sürecidir. Süreç, oluşacak sıvının viskozitesi, cam geçiş sıcaklığı ve yumuşama sıcaklığı gibi özelliklerini ayarlamak için eklenen flux ve üzerinde kordiyeritin çekirdekleneyeceği altlık malzemeler (kristal yüzeyler) oluşturacak çekirdekleyici bazı katkıları içeren kordiyerit stokiometrisine uygun MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 karışımının uygun bir pota (platin gibi) içinde $1550-1600^\circ C$ sıcaklıklarda eritilmesi süreci ile başlanmaktadır. Kordiyerit sıvı $300^\circ C$ sıcaklıktaki paslanmaz çelik atlıklarla $500^\circ C$ 'taki fırına alınıp bekletilmektedir. Homojen bir karışım sağlanması amacıyla eritme ve bekleme süreçleri bazen birkaç kez tekrar edilmektedir. Bekleme sürecinin ardından soğutulup çok ince öğütüldükten sonra cam seramik elde etmek için $\approx 1300^\circ C$ sıcaklıklara sıcak havada sinterlenmektedir [11].

Cam seramik üretimi M-A-S üçlü sistemde "kordiyerit + sıvı" bölgesinde yapılmaktadır. Kordiyerit, Mg^{2+} ve Al^{3+} ile doymuş SiO_2 katı çözeltisidir. Sıvı içinde (amorf faz) safsızlık atomları bir araya gelerek "agrega" şeklinde çekirdekleyici altlık oluşturur. Sıvı fazdan kristaller bu "çekirdekleyicilerin yüzeyinde" çökelirler [58]. Sıvı kompozisyondan kordiyeritin kristallendirilmesi sürecinde La_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , ZrO_2 , Bi_2O_3 , AlN , $SrTiO_3$ gibi çeşitli "çekirdekleyici" katkıları kullanılmaktadır [48]. *Cam seramik* üretim çalışmalarında çekirdekleyiciler, sadece kordiyerit fazın kristallenmesini değil aynı zamanda, kristallerin büyüklüğünü ve büyüme hızını da etkilediklerinden tercihli katkıları kullanılmaktadır [11]. Bu nedenle çekirdekleyici seçimi önemlidir.

Örnek bir çalışmada [84], magnezyum alüminyum silikat (MAS) cam bileşimine $[MgO$ (%11–14), Al_2O_3 (30–35) ve SiO_2 (45–50)] flux olarak %0,5 Sb_2O_3 ve %1 NH_4NO_3 , çekirdek yapıcı olarak TiO_2 eklenmiştir. $1600^\circ C$ sıcaklıkta Pt potada ergitilen MAS sıvısı $300^\circ C$

sıcaklıktaki paslanmaz çelik atlıkla 500°C'teki fırına alınmıştır. Homojenlik için bileşim birkaç kez yeniden ergitilip soğutulmuştur. Öğütülüp ince boyutlara getirilen cam bileşim 1300°C'a kadar açık havada sinterlenmiştir. XRD analizlerinde 800°C'da amorf faz, 1030°C'ta magnezyum alüminyum titanat (MAT), 1120°C'ta kordiyerit ve MAT fazları elde edilmiştir. Sonuç olarak, silika içeriğince zengin sıvı matris faz, sıvı fazda titanyumca zengin damlalar ve damlalardan MAT kristallenmesi, MAT altlık yüzeyinde kordiyerit kristallenmesi şeklinde cam seramik üretimi gerçekleşmiştir.

Camda μ -kordiyerit kristallenmesini sağlayan katkılar arasında MgF_2 , AlF_3 ve LiF gibi katkılar bulunur. Bu florür katkılar içinde en etkili olanı çekirdekleyici LiF katkılarınıdır. LiF ile $\approx 913-925^\circ C$ sıcaklıklarda μ -kordiyerit kristallenmesi gerçekleşmektedir. Sıvı yapıda F^- iyonlarının varlığı sıvının viskozitesini, dolayısıyla aktivasyon enerjisini önemli derecede azaltmaktadır. Tetrahedral bağlanımları yapan köprü oksijenlerin yerini flor iyonlarının alması ile Si-O yerine Si-F bağları oluşur. Bu bağlanımlar Si-O bağlarına göre daha zayıf bağlara neden olur ve tetrahedral yapı $(SiO_3F)^{3-}$ şeklinde yeniden şekillenir [57].

Florürler gibi camın ergime sıcaklığını, cam geçiş sıcaklığını ve yumuşama sıcaklığını düşüren diğer katkılara örnek CaO ve TiO_2 verilebilir. Alan şiddeti bakımından Ca^{2+} Mg^{2+} 'ten daha küçük olduğundan, Ca^{2+} iyonları sıvının viskozitesini azaltır. Düşük viskoziteli silikat sıvıda atomsal hızlar artar. Bazılarına göre Ti^{4+} cam yapıcı ($Ti^{4+} \leftrightarrow Si^{4+}$), bazılarına göre ise alan şiddeti (1,04) silisyumdan (1,56) düşük alüminyumdan (0,96) büyük olduğundan, yapıda zayıf Ti-O bağlı nedeniyle viskozite düşmekte ve ağ yapı zayıflamaktadır [57].

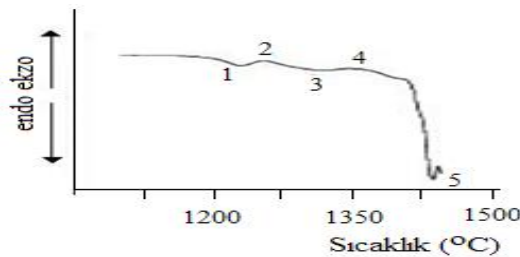
Kordiyeritin özelliklerini modifiye etmek için genellikle B_2O_3 , Li_2O , La_2O_3 gibi bazı fluxlar ilave edilmektedir. Seramiklerin sinterlenmesinde nadir toprak elementler yüksek aktif maddelerdir ve bunların oksitleri seramiklerin sinterlenmesi için mükemmel fluxlardır. Örneğin cam seramik üretiminde CeO_2 camın yumuşama sıcaklığını düşürür, μ -kordiyerit oluşum sıcaklığını düşürür ve kordiyeritin $\mu \rightarrow \alpha$ dönüşüm sıcaklığını göreceli olarak öteleyerek artırır [23]. α -kordiyerit süreci iki aşama içerir [25]:

- i. İlk aşamada "cam - μ -kordiyerit" ara yüzeyinde α -kordiyerit fazları çekirdeklenir.
- ii. İkinci aşamada "cam - μ -kordiyerit" ara yüzeyinde çekirdeklenen α -kordiyerit fazları, camsı fazı tüketecek şekilde büyür. B_2O_3 α -kordiyerit oluşumunu hızlandırırken, P_2O_5 tersi bir etkiye sahiptir.

5.3. Örnek Çalışmalar

1. *Effects of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO-Al₂O₃-SiO₂ system [23]*

Kordiyerit sentezine ilişkin bu çalışmada, kordiyeritin stokiometrik bileşimine uygun başlangıç malzemeleri kullanılmıştır. 1200°C sıcaklıkta MgO ile Al₂O₃ arasında katı hal difüzyon süreçleri sonucu yarı kararlı spinel (MgAl₂O₄) oluşmuştur. 1250°C sıcaklıkta, α-kordiyerit meydana gelmiş μ- ve β-kordiyerit oluşumları gözlenmemiştir. 1200°C ve 1250°C sıcaklıklarındaki spinel piklerin karşılaştırılması sonucu, 1250°C'ta spinel piklerin azaldığı gözlenmiştir. Şekil 5,7 deki DTA eğrisinde 1 ile gösterilen endotermik reaksiyon hegzagonal silikanın tetragonal silikaya dönüşümünü, 2 ile gösterilen ekzotermik reaksiyon ise MgO ve Al₂O₃'ün SiO₂ bünyesi içinde katı çözelti şeklinde çözünmesini (α-kordiyerit oluşumunu) ifade etmektedir. 3 ve 4 noktaları ise sırasıyla sıvı faz oluşumunu ve bu sıvı fazdan α-kordiyerit fazın kristallenmesini ifade eden endotermik ve ekzotermik reaksiyonlardır. DTA eğrisinde 5 ile gösterilen reaksiyon kordiyeritin çözünme reaksiyonudur.



Şekil 5.7. Örnek çalışmanın DTA grafiği [23]

Bu çalışmanın XRD analizlerine göre, 1370°C sıcaklıkta kordiyerit piklerinin yanında spinel ve kuvars pikleri de bulunmaktadır. Stokiometrik kordiyerit bileşim ile 1370°C sıcaklıklar da bile, reaksiyonun tamamlanmadığı anlaşılmaktadır.

2. *Characterization and sintering of gels in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂ [13]*

Kordiyerit sentezine ilişkin bu çalışmada, başlangıç malzemeleri olarak “jel → oksit” dönüşümü sonunda kordiyerit stokiometrisine uygun bileşim elde edilecek oranlarda karıştırılmış tetraethoxysilane (TEOS), aluminum sec-butoxide (ABS) ve magnesium acetate kullanılmıştır. Çubuk şekilli monolitik yaş jellerin DTA ile reaksiyon sıralaması ve XRD ile kristal faz analiz edilmiştir. (Jelin bileşimi Mg_{1,92}Al_{3,84}Si₅O₁₈ şeklinde, stokiometrik kordiyerit bileşiminden bir miktar farklıdır). XRD analizleri ile desteklenen DTA analizlerine göre, 930°C

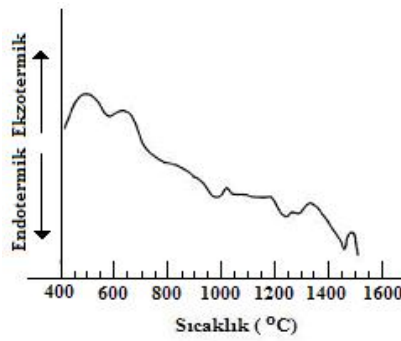
sıcaklıkta μ -kordiyerit, 1035°C sıcaklıkta α -kordiyerit kristallenmeleri meydana gelmiştir. Çeşitli sıcaklıklardaki XRD analizleri çizelge 5,2’de verilmiştir. XRD analizlerine göre, 1350°C meydana gelen α -kordiyerit denge faz kompozisyonundan önce μ -kordiyerit ve spinel gibi çeşitli yarı kararlı fazlar ve aralarında reaksiyonlar devam etmektedir.

Çizelge 5.2. Örnek çalışmanın çeşitli sıcaklıklardaki XRD analizleri [13]

1000°C	1100°C	1200°C	1350°C
Amorf faz μ -kordiyerit α -kordiyerit (az)	Amorf faz μ -kordiyerit α -kordiyerit Spinel (az)	Amorf faz μ -kordiyerit α -kordiyerit Spinel (az)	α -kordiyerit Kristobalit

3. *Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides* [11]

Kordiyerit sentezine ilişkin bu çalışmada, başlangıç malzemeleri olarak kaolin, talk, silika ve alumina seçilmiştir. Şekil 5,8 deki DTA eğrisinde görülen, 1300 - 1425°C sıcaklık aralığındaki ekzotermik pik katı hal reaksiyonları sonucu oluşan α -kordiyerit oluşumuna aittir. Eğrideki son endotermik pik, kordiyeritin mullit ve sıvı şeklinde gerçekleşen parçalanmasına ilişkindir. Bu çalışmada μ -kordiyerit ve $\mu \rightarrow \alpha$ -kordiyerit dönüşüme ait reaksiyonlar gözlenmemiştir.

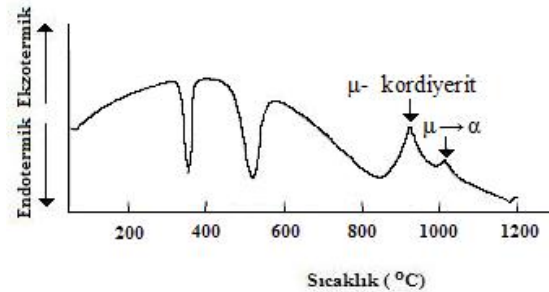


Şekil 5.8. Örnek çalışmanın DTA grafiği [11]

4. *Synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite* [18]

Bu çalışmanın başlangıç hammaddeleri kaolin ve magnezyum hidroksittir. Kordiyerit stokiometrisine uygun kaolin ve magnezyum hidroksit karışımının şekil 5,9 daki DTA eğrisine

göre, $\approx 950^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ekzotermik reaksiyonla μ -kordiyerit kristallenmesi meydana gelmiştir. $\approx 1010^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ekzotermik μ -kordiyerit \rightarrow α -kordiyerit dönüşümü gerçekleşmiştir.



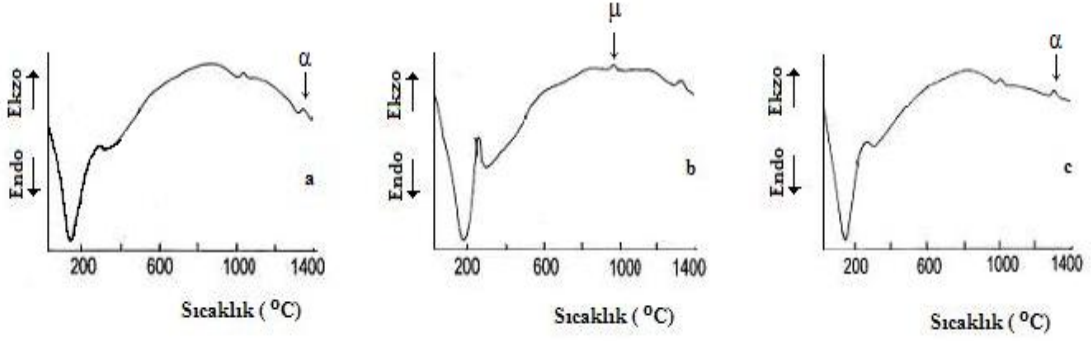
Şekil 5.9. Örnek çalışmanın DTA grafiği [18]

5. A novel process for the synthesis of cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study [12]

Bu çalışmanın başlangıç hammaddeleri MgO ve Al_2O_3 kaynakları olarak sırasıyla sulu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ve sulu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sabit tutularak silika kaynakları değiştirilmiş ve silika kaynağına göre kordiyerit reaksiyon süreci ele alınmıştır. Silika kaynakları olarak rice husk ash, teos ve fumed silikadır. Al ve Mg nitrat sol esaslı sol-jel sürecine ilişkin reaksiyonlar şekil 5,10'daki DTA eğrilerinde ve özet sonuçlar çizelge 5,3'te verilmiştir. Silika kaynağı olarak rice husk ash kullanılan sentezde, 300°C sıcaklıkta oluşan kristobalit (SiO_2) ile $\approx 1000^\circ\text{C}$ sıcaklıkta oluşan spinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) arasındaki reaksiyonların bir sonucu olarak α -kordiyerit fazları oluşmaktadır (Şekil 6.10). Kordiyerit sentezi sırasında yarı kararlı μ -kordiyerit oluşumlarına rastlanmamıştır. Silika kaynağı olarak fumed silika kullanıldığında da benzer reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bununla beraber, teos kullanılarak hazırlanan ve jel \rightarrow oksit dönüşümleri içeren reaksiyonlarda μ -kordiyerit oluşumları gözlenmektedir.

Çizelge 5.3. Örnek çalışmanın silika kaynağına göre mineral oluşum sıcaklıkları [12]

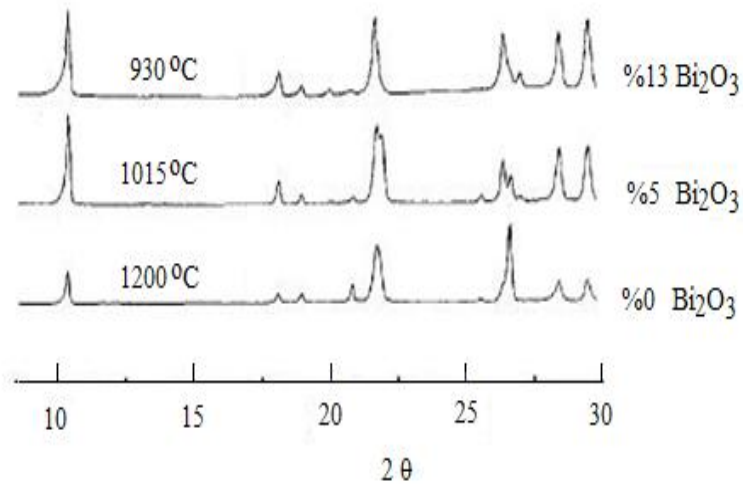
M-KORDİYERİT	SPİNEL	A-KORDİYERİT	SİLİKA KAYNAĞI
-	1040°C	1365°C	a (pirinç kabuğu külü)
960°C	962°C	1320°C	b (teos)
-	1010°C	1360°C	c (fumed silika)



Şekil 5.10. Örnek çalışmanın DTA grafikleri [12]

6. Preparation of Synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux [28]

Bu çalışmanın başlangıç hammaddeleri olarak pyrophyllite, magnezya ve alumina kullanılmıştır. Katkı maddesi olarak (flux) Bi_2O_3 tercih edilmiştir. Bi_2O_3 seçilme nedeni; düşük ergime sıcaklığı (825°C), iyonik çapın kordiyeritin temel iyonlarından çok daha büyük olması, sinterleme sırasında sıvı faz oluşturabilme garantisi ve kordiyeritin karakteristik ısıl genleşme katsayısını olumsuz etkilememesi gibi pek çok nedene dayandırılmıştır. Ağırlıkça %13 Bi_2O_3 katkısı ile sıvı faz desteğinde katı hal reaksiyonları ile 930°C sıcaklıkta pseudoheksagonal α -kordiyerit üretimi mümkün olmuştur. Şekil 5,11 de görüldüğü gibi Bi_2O_3 bir katalist olarak kordiyerit oluşum sıcaklığını oldukça düşürmüştür.



Şekil 5.11. Örnek çalışmanın XRD grafiği [28]

7. *Low-temperature fabrication of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions* [24]

Bu çalışmada çok ince taneli $Mg(OH)_2$ partikülleri ile kaolinit karışımının ısı reaksiyonlarıyla $<1000^\circ C$ sıcaklıkta yoğun kordiyerit seramik elde edilmiştir. Bor katkısı magnezyum borat şeklinde kullanılmıştır.

8. *Crystallization and densification of nano-size amorphous cordierite powder prepared by a PVA solution-polymerization route* [46]

Bu süreçte $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ve $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ koloidal SiO_2 ile beraber stokiometrik kordiyerit bileşiminde suda çözündürülmektedir. Çözeltiye PVA çözeltisi veya Pechini reçinesi ilave edilmektedir. Çözelti ısıtıldıktan sonra, aerojel elde edilmektedir. Aerojel kırılıp, atmosfer basıncında $800^\circ C$ 'ta kalsine edilmektedir.

9. *New ceramic bodies composition and expansion behaviour I-II* [85]

Kordiyerit üzerinde ilk çalışmalardan olan; Singer ve Cohn tarafından %43 talk, %35 plastik kil ve %22 aluminadan oluşan bir karışım hazırlanarak $1400^\circ C$ 'de sinterlenmiş ve doğrusal ısı genleşme katsayısı 0 ile $200^\circ C$ aralığında $0,53 \cdot 10^{-6}$ olan bir ürün elde edilmiştir.

10. *Thermal expansion of some silicates of elements in group II of the periodic system* [86]

Yukarıdaki çalışma Geller ve Insley tarafından, plastik kil yerine Florida kaoleni ve alumina kaynağı olarak korundum kullanılarak ve ayrıca benzer bir bünye %39,5 talk, %47,2 Georgia kaoleni ve %13,3 kalsine alumina ile tekrarlanmıştır. Sinterleme sıcaklığı olarak $1350^\circ C$ seçilmiştir. Elde edilen ürünlerin gözenekli olduğu ve renklerinin açık kahverengiden griye kadar değiştiği gözlenmiştir.

11. *Low expansion cordierite porcelains* [87]

Beals ve Cook tarafından hammaddeler olarak alumina oranı yüksek talk, Florida kaoleni, alumina ve Ottawa flinti (kuvars) seçilerek hazırlanan numuneler $1300-1350-1400^\circ C$ sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Ortamdaki mullit, protoenstatit, kristobalit ve korundum fazları azalırken, kordiyerit fazı özellikle $1350^\circ C$ 'ye yakın sıcaklıklarda hızla artmaktadır. $1350^\circ C$ 'nin altında oluşan kordiyerit yüzdesinin düşük olduğu ve $1450^\circ C$ 'nin üzerinde ise Kordiyeritin, forsterit ve mullite dönüştüğü sonucuna varılmıştır.

12. *The effect of heat on ceramics* [88]

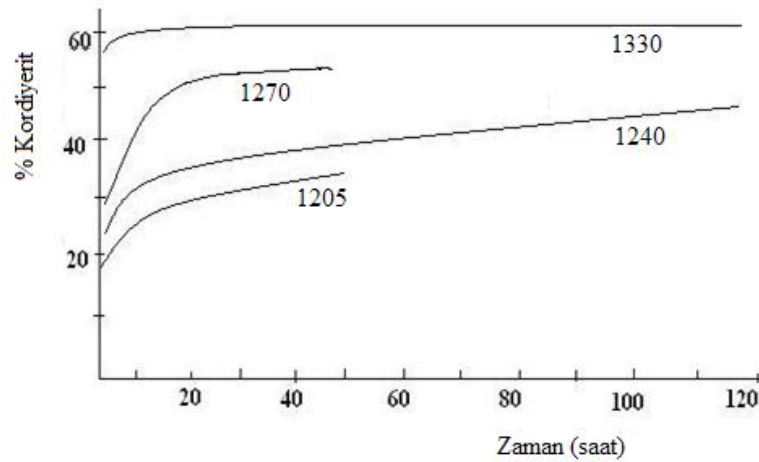
Ford tarafından, kil ve talktan oluşan bir karışım pişirildiğinde %100 kordiyerit elde edilemeyeceği, ancak %86 kordiyerit içeren bir ürün elde edilebileceği söylenmiştir. Kaolen ve talk karışımından kordiyerit elde etmek mümkünse de böyle bir bileşimin sinterleme aralığı dardır ve kilin tamamı ham ise küçülme çok olur. Kilin bir kısmı alumina ya da sillimanit ile değiştirilerek hem küçülme azaltılabilir ve hem de üründeki kordiyerit miktarı artırılabilir.

13. *Preparation of ceramic cordierite using hydrated magnesium-silicate and hydrated aluminium-silicate* [89]

Jackson kordiyerit üretiminde kaolen, serpantin ve asbest kullanmıştır. Hazırladığı karışımları gazlı fırında 170°C/saat hızla 1315–1326–1346°C sıcaklıklarda 8 saat süreyle pişirmiştir. Jackson, kimyasal kompozisyon saf kordiyerit kompozisyonuna yaklaştıkça, sinterleme sıcaklığı yükseldikçe, iyi bir karışım sağlandıkça ve hammaddelerin tane iriliği azaldıkça oluşan kordiyerit oranının arttığı sonucuna varmıştır.

14. *Reaction sequence and structural changes in cordierite refractories* [90]

Sorrel, kordiyerit oluşumuna, bekleme zamanının etkisini incelemiştir. Araştırmada kaolin, bağlama kili, sierralit, talk, mullit, kyanit ve grog kullanmıştır. Çalışmada bekleme zamanının etkisini belirlemek için 4 ayrı sıcaklık seçilmiştir. Sıcaklık kordiyerit oluşumu için çok önemlidir. Bekleme zamanı sadece düşük sıcaklıklarda önemlidir. 1205°C’de oluşan kordiyerit oranı bekleme süresine bağlı olarak artmaktadır (Şekil 5,12). Oysa 1330°C ve üzerinde bekleme süresi daha az etki eder [90].

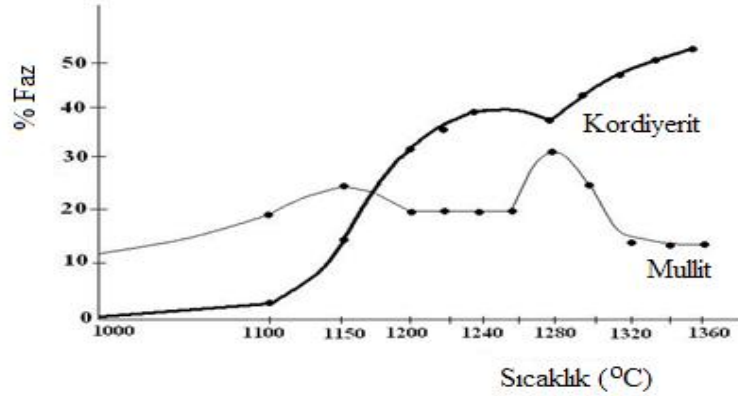


Şekil 5.12. Kordiyerit miktarının sinterleme sıcaklığına ve zamanına bağlı değişimi [90]

Sinterleme sırasında gelişen kordiyerit hekzagonal kristal yapıya sahiptir ve indialit olarak adlandırılır. Sinterleme sıcaklığında bekleme zamanına bağlı olarak hekzagonal yapı ortorombik yapıya dönüşür [90].

Sıcaklığa bağlı olarak kordiyerit ve mullit fazlarının göreceli miktarlarının değişimi şekil 5,13'te verilmiştir. 1100 °C'ye kadar kordiyerit oluşumu, DTA ile fark edilmeyecek kadar yavaştır. 1100 – 1238°C arasında kordiyerit oluşumu sıcaklığa bağlı olarak hızlanır. 1238°C'de görülen endotermik pik, kordiyerit oluşumu nedeniyledir [91].

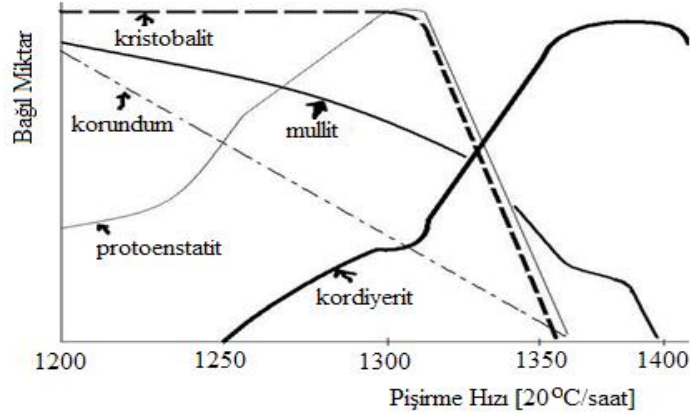
Kordiyeritle göreceli olarak, mullit miktarındaki artış 1150°C'a kadar devam ederken, 1150 – 1200°C arasında azalmaktadır. Bu azalma, 1150 – 1200°C sıcaklık aralığında artan kordiyerit miktarından kaynaklanmaktadır. 1260 – 1280°C'daki mullit içeriğindeki artış, kaolenden mullit oluşumunu göstermektedir [91].



Şekil 5.13. Kordiyerit ve Mullit faz miktarlarının, sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi. (Sinterleme sıcaklığında bekleme zamanı 1 saat seçilmiştir.) [91]

15. *Thermal expansion of extruded cordierite ceramics* [92]

Lachman, Bagley ve Lewis tarafından yapılan bir çalışmada %43 kaolin, %38 talk ve %19 alüminyum hidroksit kullanılmıştır [92]. Bu bileşimdeki faz değişimleri incelenmiş ve 1200°C üzerinde, pişirme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 5,14). Pişirme süresi bütün sıcaklıklar için 6 saattir. 1250°C ve 1325°C arasında bir miktar kordiyerit meydana gelir, fakat Kordiyeritin büyük bir kısmı 1325°C'nin üzerinde ve çok çabuk meydana gelir. Kordiyeritin hızlı oluşması, mullit ve protoenstatit fazların aynı hızla düşmesine neden olmaktadır [69].



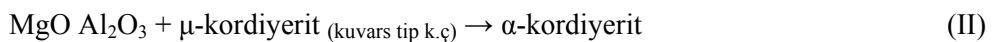
Şekil 5.14. Kordiyerit bünyelerinde oluşan çeşitli fazların bağıl miktarlarının pişirme sıcaklığına bağlı değişimi [69]

Bu çalışma ile yukarıdaki Sorrel'in çalışmasını kıyaslırsak; her iki çalışmaya göre de kordiyerit oluşması için anahtar bileşik mullittir, mullit yoksa kordiyerit oluşmaz [69].

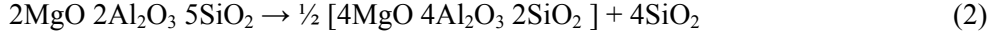
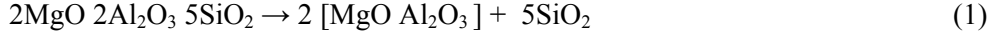
Kordiyerit, üzerinde çok yoğun petrografik ve mineralojik çalışmalar yapılmış, özellikle ısıl özellikleri nedeniyle teknolojik öneme sahip seramik bir bileşiktir. Saf oksit veya oksit esaslı karışımlardan kordiyerit üretiminden, çeşitli doğal hammaddelerin uygun oranlarda karışımlarından üretilmesine kadar yoğun çalışmalar devam etmektedir [69]. Son yıllarda, enerji maliyetlerindeki artışlar nedeniyle, seramik üreticileri bir yandan kordiyerit üretimi için gerekli enerjide giderleri azaltmaya çalışırken, diğer yandan fırın onarım giderlerini azaltmak için de alternatif uğraşlar içindedirler. Basit bir bakışla, enerji giderlerini azaltmak için “*düşük sıcaklıklarda*”, onarım giderlerini azaltma için “*yüksek kalitede*” kordiyerit üretimi gerekmektedir.

5.4. Kordiyerit Reaksiyonları

Kordiyerit sentezine ilişkin örnek çalışmalardan hareketle α -kordiyerit fazın oluşumu üç reaksiyonla gerçekleşmektedir.



Kordiyerite ilişkin olarak iki termodinamik reaksiyon tanımlanmıştır. Bu reaksiyonlardan ilki, diğerine göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen bir reaksiyondur ve kordiyerit oluşumlarına ait meşhur olan reaksiyondur.



(1) ile verilen reaksiyonun tersinir olarak (reaksiyon 3) gerçekleşmesi için gerekli sıcaklık ve zaman çeşitli faktörlere bağlıdır. *Reaktan karışımların homojenliği, reaktanların safsızlığı veya ne tür safsızlıklar içerdiği, reaktanların tane boyutları ve buna bağlı olarak reaktanların reaksiyonlardaki aktiviteleri, yüzey alanları, birbirleriyle temas alanları* gibi faktörler termodinamik reaksiyonun kinetiğini önemli oranda etkiler. Tüm bu faktörler, reaksiyon için *itici faktörlerdir*. İtici faktörleri, Gibbs Serbest Enerji denklemi (4) ile birlikte ele almakta yarar vardır.



$$\Delta G = \Delta H - T_d \cdot \Delta S \quad (4)$$

(3) ile gösterilen reaksiyon sonucu “ T_d ” sıcaklığında “*kordiyerit*” ürün oluştuğunu düşünürsek, bu sıcaklık reaksiyon için “*denge*” sıcaklıktır. Denge sıcaklığında *spinel, silika faz ve kordiyerit* beraberce bulunur. Denge sıcaklığının ne kadar üstünde bir sıcaklıkta tüm spinel ve silika faz bitip, tek faz kordiyerit oluşacağı reaktan ve ürünlerin *entalpi ve entropi* değişimleri ile ilgilidir [56].

Çizelge 5.4. Bazı minerallerin - ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , C_p değerleri [56]

	- ΔH_{298}^0 (KJ/MOL)	S_{298}^0 (J/MOL. K)	$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T - C \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ (KJ/MOL. K)		
			A	b	c
MgAl ₂ O ₄	≈ 2300	≈ 80	≈ 154	≈ 27	≈ 41
Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	≈ 9160	≈ 407	602	108	≈ 162
Mg ₄ Al ₈ Si ₂ O ₂₀	≈ 11107	≈ 390	≈ 654	≈ 117	≈ 176
SiO ₂	≈ 900	≈ 40	≈ 44	≈ 1	≈ 6

Denge sıcaklığında reaktan ve ürünlerin serbest enerjileri eşittir. Serbest enerjideki eşitlik nedeniyle, reaksiyonun denge sıcaklığı entropideki değişimle ters orantılıdır. *Entropi ne kadar yüksekse, denge sıcaklığı o kadar düşük olur*. Bu nedenle, *düşük sıcaklıklarda kordiyerit üretmek için entropiyi artırmak gerekmektedir*.

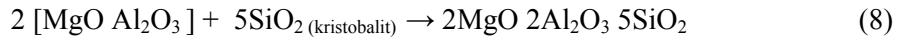
$$T_d = \Delta H / \Delta S \quad (5)$$

Entropi, sistem veya sistemi oluşturan elemanların düzensizliğini ifade eden termodinamik bir terimdir. Bu nedenle, düzensizlikteki artışın büyüklüğüyle orantılı olarak entropi artar.

- a. *Amorf* yapı katılar kristal olanından *daha yüksek entropiye* sahiptir.
- b. Tane yüzeyleri, tane içlerine göre daha düzensiz olduklarından, *yüzeylerin entropisi (serbest yüzey veya tane sınırları) tane içlerine göre yüksektir.*
- c. Kristal tanelerin içinde noktasal hataların varlığı “*kırık bağlar nedeniyle*” (*serbest yüzeyler gibi düşünülebilir*) bölgesel entropiyi artırır.
- d. Sıvılar katılara göre daha düzensiz bir yapıdır ve *sıvıların entropisi katılara göre çok daha yüksektir.*

Kordiyerit, bünyesinde Mg^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının sınırlı oranda çözünmesine olanak veren silikadır. Silikanın polimorfları içinde en düşük yoğunluklu olanı ($2,2 \text{ g/cm}^3$) β -*kristobalittir*. Birim hacmi, diğer silika polimorflarına göre daha büyüktür ve yapıda diğer iyonların çözünmesine en uygun yapıdır. Benzer şekilde, silikanın *sıvı veya amorf* olması Mg^{2+} ve Al^{3+} iyonlarının çok daha kolay çözünmesine, reaksiyonların daha yüksek hızlarda gerçekleşmesine olanak tanır.

Tüm bu örneklemelerden hareketle, kordiyerit oluşum reaksiyonunu daha düşük sıcaklıklara çekmek için *silika faza ilişkin olarak* şu bağıntılar yazılabilir:



Kordiyerit oluşum reaksiyonları ile ilgili diğer durum spinel fazla ilgilidir. Spinel $[AlO_6]$ ve $[MgO_6]$ oktahedralardan oluşmaktadır. Tetrahedra içermeyen bir seramik oluşum, tetrahedralarla meydana gelen seramiklere göre daha düşük aktivasyon enerjisi gerektirmektedir. *Spinel faza ait Mg-O ve/veya Al-O bağlarını zayıflatacak her hangi bir katkı* spinel yapının daha zayıf bağlardan oluşmasına neden olur. Katkı kationların farklı değerliklere sahip olması, spinel yapıda stokiometri bozulmalarına (noktasal hatalara) yol açacağından, kristobalit veya silika içeriğince yüksek silikat fazlara yayılımı kolaylaştırır. Katkı kationların oksijene ilgisi (veya *alan şiddeti*) ne kadar yüksekse, difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi o kadar düşük olmaktadır.

Kordiyerit oluşum reaksiyonlarına ilişkin başka reaksiyonlar da tanımlanmaktadır. Bunlar MgO ve Al₂O₃ bileşenlerin silika (kristobalit) fazda yoğunlaşmalarını (çözünmeleri) ile doğrudan kordiyerit katı çözeltileri oluşturmalarıdır (Çizelge 5,5).



Bu reaksiyon henüz spinel fazın oluşmadığı ve/veya spinel fazla beraber oluşan bir reaksiyon olarak görülmektedir. Oksitlerin bu reaksiyonları düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Kordiyeritin düşük sıcaklık yarı kararlı formu olan μ -kordiyerit bu nedenle “*kuvars tip katı çözelti*” olarak adlandırılmaktadır.

Çizelge 5.5. Kordiyerit katı çözeltiler [41]

ÇÖZÜNEN FAZ	ÇÖZEN FAZ	ÇÖKELEN (KRİSTAL) FAZ
Spinel	Kristobalit	α -kordiyerit
Spinel	Silikat Sıvı	α -kordiyerit
Spinel	μ -kordiyerit	α -kordiyerit
MgO, Al ₂ O ₃	Kristobalit	μ -kordiyerit

Bir genelleme yapılırsa; kordiyerit üretim sürecinde μ - ve α -kordiyerit fazlarını bir arada görmek olası iken, μ -kordiyerit oluşmaksızın α -kordiyerit oluşumları da olasıdır. XRD analizlerinde kordiyerit fazla beraber spinel fazın varlığı, reaksiyonun tamamlanmadığını kristobalit veya silika fazın varlığını da gerektirmektedir. Genelde XRD analizlerinde spinel faz açıkça belirginken, silika faza ait pikler görülmeyebilmektedir [45].

Kordiyerit üretim süreçleri konusundaki çalışmalar *çözünen ve/veya çözen* fazlardaki modifikasyonları içermektedir. Spinel fazın silika faza çözünme süreci difüzyon kontrollü bir süreç olduğundan, difüzyon olaylarını kolaylaştırıcı etkenlere gereksinim vardır. Spinel fazın silika faza difüzyon yoluyla çözünmesi için ortalama ≈ 1242 kJ/mol aktivasyon enerjisi gerektirmektedir [45]. Bununla beraber, çözücü matrisin küçük boyutlu olması bir yandan silikanın kristobalite dönüşüm sıcaklığını azaltırken atomların yayınma mesafelerini de azaltmaktadır. CaO, MgO, Na₂O, Al₂O₃ gibi bazı oksitler kristobalit kristalizasyonu için katalist olarak etki ederler [16]. Silika fazın sıvı olması durumunda katı hal difüzyonla karşılaştırıldığında aktivasyon enerjisi oldukça düşmektedir. Tane boyutun küçük olması reaksiyonların başlama sıcaklıklarını ve α -kordiyeritin β -kordiyerite dönüşüm zamanını azaltırlar [54].

MgO₆ ve AlO₆ oktahedral katyonlar karşılıklı difüzyonlarla spinel meydana gelmekte, spinel oluşumların ardından silika içeriğince zengin viskoz silikat sıvı şekillenmekte, sıvı faz spinel fazları birbirine yapıştırıp yapının yoğunluğunu artırmakta ve spinel fazın silikat fazda çözünmesi ile orantılı olarak sıvı fazdan kordiyerit faz ayrılmaktadır [83].

Bir genelleme yapılırsa, katı faz reaksiyonları ile kordiyerit sentezinde kullanılan safsızlık *katkıların* veya varlığının çeşitli etkilerinden bahsedilebilir. Her bir safsızlığın etkisi birbirinden farklı mekanizmalarda gerçekleşmektedir.

- a. Safsızlıklar +4 gibi yüksek değerlikli ve yüksek alan şiddetli olabilir. Bu durumda çözünen fazda Mg-O ve/veya Al-O bağlarını zayıflatabilir.
- b. Safsızlıklar yükselen sıcaklıklarda indirgenme reaksiyonlarına sahip olabilir. Örneğin +4 değerlikli bir katyon +3 değerliğe indirgenebilir. Bu durumda çözünen fazda noktasal hatalara neden olarak, difüzyonları kolaylaştırabilir.
- c. Safsızlıklar, değerliği +1 gibi düşük, iri dolayısıyla alan şiddeti çok küçük olan safsızlıklar olabilir. Bu tür katyonlara sahip oksitler özellikle silika fazla düşük sıcaklıklarda akışkan (ötektik) sıvı fazların oluşmasına neden olabilir. Viskoz akışa olanak sağlayan bu katıklar çözünme olaylarını artırır.
- d. Safsızlıkların bazıları silikanın düşük sıcaklıklarda kristobalite dönüşümünü sağlayıp, kordiyerit reaksiyonların erken sıcaklıklarda başlamasını sağlayabilirler.

Buna göre hammaddelerde mevcut safsızlıkların veya sentezlerde kullanılan katkıların kordiyerit oluşumuna etkileri şu şekilde özetlenebilir:

1. Çözünen fazın daha düşük sıcaklıklarda çözünmelerine neden olurlar.
2. Bir yandan sıvı silikat faz oluşum sıcaklığını düşürürken, flux gibi davranıp sıvı fazın akıcılığını artırıp, daha reaktif sıvılara neden olurlar.
3. Safsızlıklar çözünen veya çözen fazda noktasal hatalar oluşmasına neden olup, difüzyon için gerekli aktivasyon enerjinin azalmasına neden olurlar.

Alan şiddeti kavramı, genellikle silikatlar için düşünülen ve katyonun oksijeni kendine çekebilme gücünü ifade eden bir kavramdır. *Koordinasyon sayısı aynı olan oksitler arasında bir karşılaştırma yapmaktadır.* Alan şiddeti yüksek olan katyon, eğer kendisiyle aynı koordinasyon sayısına sahip katyonun oksijenle olan bağı zayıflatmaktadır. Bunun temel nedeni, alan şiddeti yüksek olan katyonun komşu oksijenleri kendine doğru polarize etmesidir.

Ce⁴⁺, Si⁴⁺ ve Al³⁺ iyonlarından çap, değerlik ve alan şiddeti bakımından farklıdır. Ce⁴⁺ ↔ Mg²⁺ (CeO₆ ↔ MgO₆) şeklinde bir miktar yapıya, kalan miktarı da sıvı faza karışır [14

ve 23]. İyonik çapları nedeniyle Ce^{4+} ve K^+ iyonlarının kordiyeritte çözünürlükleri düşüktür ve alan şiddetleri farkı nedeniyle etkileri birbirinden farklıdır. Alan şiddeti (*katyonun anyonu çekme gücü*) dikkate alındığında Ce-O bağı, Mg-O bağından daha güçlüdür. Alan şiddetleri dikkate alındığında Si-O bağı kararlı bir bağıdır. Bu nedenle, Ce^{4+} spinel yapıdaki Mg-O ve Al-O bağlarını zayıflatır. Bununla beraber, K^+ iyonları sistemdeki hiçbir metal – oksit bağına etkileyemez, fakat kristobalit oluşumunu ve sıvı faz oluşum sıcaklığını azaltıcı etki yapar. Yüksek sıcaklıklarda CeO_2 ve Ce_2O_3 arası stokiometrik olmayan oksitlerin oluşması, yapıda “*serbestçe hareket edebilir oksijen iyonlarına*” neden olmaktadır. CeO_2 kübik yapısı (florit yapı) ile kübik spinel yapıda çözünürken noktasal hatalara neden olup spinel yapının latis enerjisini artırarak ve düşük sıcaklıklarda sıvı faz oluşturarak kordiyerit oluşumlarına katkıda bulunur [41]. B^{3+} iyonunun alan şiddeti (KS 6 için) 41 ve (KS 4 için) 55 civarındadır (Çizelge 5,6). Spinel fazda $Al^{3+} \leftrightarrow B^{3+}$ şeklindeki reaksiyonlar Al – O bağına ve Mg – O bağına oldukça zayıflatır. B/Al oranı <1 olması durumunda α -kordiyerit oluşum sıcaklığı bir hayli düşmektedir [23, 27 ve 58].

Çizelge 5.6. Bazı katyonların oksijenle KS, çap ve alan şiddeti değerleri [23, 27 ve 58]

	K^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	Ce^{4+}
KS (Z)	6	6	6	4	6
Çap (r, Å)	1,38	0,72	0,54	0,26	0,87
Alan Şiddeti (Z/r^2)	3,15	3,86	10,48	25,00	5,29

5.5. Katkılar

Yaş kompakt seramik tozların yüksek yoğunluklarda sinterlenmesini sağlayan katkıları iki başlık altında; “*sinterleme yardımcıları*” (sintering aids) ve “*reaktif sıvı faz yapıcılar*” (flux) şeklinde ele almak mümkündür. Bu ayırım katkıların sinterleme sırasındaki fonksiyonlarını ifade etmektedir. Silikatların reaksiyonları yavaş ve bir silikat sıvıdan kristallenmeler zor olduğundan, değişimleri hızlandırmak için *mineralizatörlere* gereksinim vardır.

Sinter yardımcılarının reaktif sıvı faz yapıcılardan farkı, daha az içeriklerde katılmaları ve latis yapıda yer alarak *noktasal hata* oluşturmalarıdır. Sinter yardımcılarını oluşturan atomlar, genellikle latis atomlarından daha küçük ve daha düşük elektriksel yüklere sahiptirler. Latis yerleşen katkı atomları, anyon boşlukları oluşturarak bölgesel enerji artışlarına neden olup atomal difüzyona olanak sağlarlar. Latis içinde oluşan enerji farkı difüzyon için *itici güce*

neden olur. Reaktif sıvı faz yapıcı katkıların görevi, kompakt içinde ergiticilik ve oluşan sıvının akışkanlığını artırıcı görev yaparlar. Sinter yardımcıları özellikle ısıl genleşme katsayısı başta olmak üzere özelliklerde olumsuzluklara yok açabilmektedir [16].

Kordiyerit üretiminde katkı kullanmanın çeşitli gerekçeleri sıralanmıştır. Bu gerekçeler çeşitli başlıklar altında aşağıda toplanmıştır.

1. Düşük sıcaklıklarda kalsiyum alüminyum silikat (anortit, CAS) üretimi, magnezyum alüminyum silikat (kordiyerit, MAS) üretiminden daha kolaydır. Bu MgO'in düşük reaktivitesinden kaynaklanmaktadır. MgO'in düşük reaktivitesi nedeniyle <1000°C sıcaklıklarda α kordiyerit üretmek zordur [24].
2. Kordiyerit stokiometrisi nedeniyle sinterlenmesi zor bir seramiktir.
3. Kordiyerit sentezinde en temel problem saf kordiyeritin incongruent ergime noktasının altındaki dar sinterleme aralığıdır [13].
4. Sıvı faz oluşturan "sinter yardımcıları veya reaktif sıvı faz yapıcılar" olmadan yüksek yoğunluklarda kordiyerit sinterlenememektedir.

Cam kristallenme süreci dışındaki süreçlerde kullanılacak katkılarda çeşitli özellikler aranmaktadır.

- a. Katkılar saf kordiyeritin incongruent ergime noktasının altındaki dar sinterleme sıcaklık aralığını genişletmelidir.
- b. Sıvı faz oluşturmali ve sinterleme sıcaklığını düşürmelidir. Sıvı faz oluşturuvcu katkıların ergime sıcaklığı bileşenlerin ergime sıcaklığından çok düşük olmalı ve iyon çapı daha büyük olmalıdır.
- c. Katkılar kordiyeritin özellikle ısıl genleşme katsayısı ve dielektrik katsayısı gibi karakteristik özelliklerini olumsuz etkilememelidir.
- d. Katyon çapları "yer alan" reaksiyonlarına uygun olmamalıdır.

Kordiyerit üretiminde çok sayıda katkı kullanılmıştır. Bu katkıların bir kısmı özelliklerin geliştirilmesi amaçlı iken önemli kısmı düşük sıcaklıklarda sinterleme amaçlıdır. Denenmiş katkılara K_2O , Na_2O , Li_2O , CaO , NaF , LiF , CeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , ZnO , V_2O_5 , Bi_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 , $ZrSiO_4$, Mg borat örnekleri verilebilir [23 ve 24]. İlavesiz katkılarla 1200 – 1420°C sıcaklıkları aralığında kordiyerit sentezleri yapılırken [10, 18, 19, 79 ve 83], örneğin Mg borat katkıları kullanılarak kaolinit ve $Mg(OH)_2$ karışımı ile <1000°C sıcaklıklarda [24], ağırlıkça %23 Bi_2O_3 kullanarak 2:2:5 saf oksit karışımları ile 1000°C sıcaklıklarda kordiyerit üretimi gerçekleştirilmiştir.

6. MALZEME VE YÖNTEM

6.1. Malzeme

Çalışmada kordiyeritin stokiyometrik bileşimini sağlamak üzere saf oksitler (MgO, Al₂O₃, SiO₂, Merck ürünleri) ve katkı olarak ta saf Bi₂O₃ (Merck ürünü) kullanılmıştır.

MgO-Al₂O₃-SiO₂: Kordiyerit (2MgO 2Al₂O₃ 5SiO₂) stokiyometriye göre ağırlıkça %13,8 MgO, % 34,8 Al₂O₃ ve % 51,4 SiO₂ içermektedir. Saf MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ oksitlerinden oluşan bir karışım ısıtılmaya başlandığında 1345°C’de ilk sıvı fazın meydana geldiği gözlenir. Bu MgO–Al₂O₃–SiO₂ üçlü faz diyagramında (Bkz. Şekil 5,2) kordiyerit–tridimit–protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erimedir ve oluşan faz kordiyerit fazıdır. Isıtmaya devam edilirse 1360°C’de kordiyerit–enstatit–forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya varılır ve kordiyerit fazı oluşmaya devam eder [70].

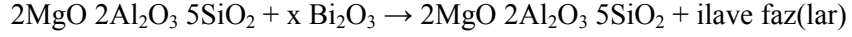
MAS sistemi içinde kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi safirin, mullit, tridimit (kristobalit), forsterit ve enstatit komşu bölgelere sınırdır. Kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi 5 adet “ötektik” reaksiyon (noktası) ile çevrilidir (Bkz. Çizelge 5,1) [68]. Bu ötektik noktaların en düşük sıcaklığı 1345°C, en yüksek olanı 1460°C tır. Bu bölge “kordiyerit + forsterit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + enstatit”, “kordiyerit + kristobalit + mullit”, “kordiyerit + forsterit + spinel” ve “kordiyerit + safirin + mullit” kompozisyon üçgenleri ile olası üçlü kristal faz oluşumlarına sahiptir (Bkz. Şekil 5,3).

Bi₂O₃: Bi₂O₃ 825°C’de sıvı faza dönüşür ve 1100°C’de Bi₂O₃’in Al₂O₃ ve MgO ile oluşturduğu yarı kararlı bileşikler görülür. Bu kararsız bileşikler, çok bileşenli sistemde reaksiyonları hızlandıran sıvı fazda kalır. Bizmutun iyonik çapı büyük olduğundan ve düşük erime sıcaklığı (825°C) nedeniyle, sıvı faz oluşturmak için gerekli olan kriterleri taşır ve kordiyeritin sinterlenmesinde kullanılabilir. Bi₂O₃ MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ ile ötektik oluşturur. Böylece MgO-Al₂O₃-SiO₂ sistemindeki üçlü bileşiklerin sinterleme sıcaklığını düşürür [93].

Bi₂O₃, sinterleme sisteminde sadece ergitici olarak değil, oluşan sıvı fazların viskozitesini azaltıcı (flux) etki yapar. Çok bileşenli sistemde bizmut bileşiklere aracılık yapar ve iyonların (Al⁺³, Mg⁺²) SiO₂’ye daha hızlı taşınmasına yardımcı olur. Bi₂O₃, MgO-Al₂O₃-SiO₂ sisteminin reaksiyon kinetiğini artırır [93].

6.2. Yöntem ve Deneysel Çalışmalar

Çalışmalar 10 gr örneklerle yapılmıştır. Bi₂O₃, hazırlanan 10 gr stokiyometrik kordiyerit karışımına aşağıdaki formüldeki gibi oranlarda ilave olarak kullanılmıştır.



Bi_2O_3 miktarları (x) 0,15 ve 0,20 mol olacak şekilde 10 g örneğe 1,2 ve 1,6 g ilave edilmiştir. Çalışmanın amacı Bi_2O_3 aracılığıyla düşük sıcaklıkta, reaksiyonun sağ tarafında verilen ilave faz(lar) olmaksızın tek faz kordiyerit elde etmektir.

Kordiyerit üretimi için;

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ **Kordiyerit**

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102 \text{ g/mol}$ $\text{MgO} = 40 \text{ g/mol}$ $\text{SiO}_2 = 60 \text{ g/mol}$

Kordiyerit = $(2 \times 102) + (2 \times 40) + (5 \times 60) = 584 \text{ g/mol}$

$(100 \times 204) : 584 = \%34,87 \text{ Al}_2\text{O}_3$

$(100 \times 80) : 584 = \%13,78 \text{ MgO}$

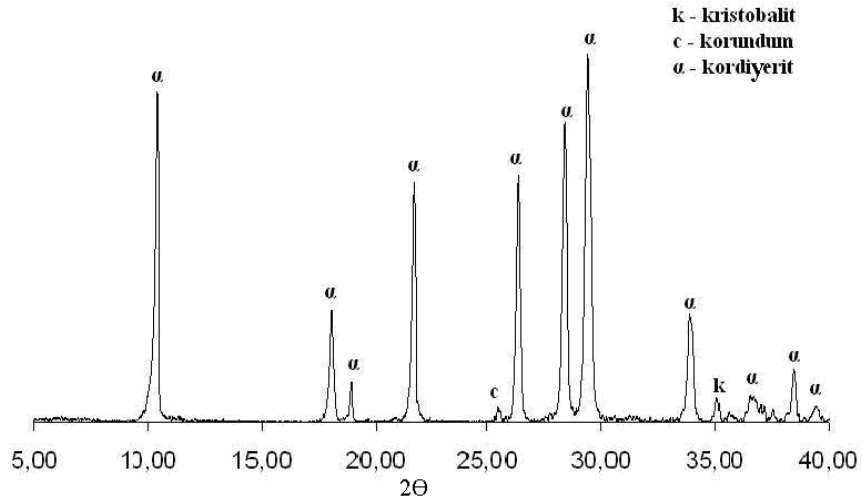
$(100 \times 300) : 584 = \%51,35 \text{ SiO}_2$

Toplam = **%100**

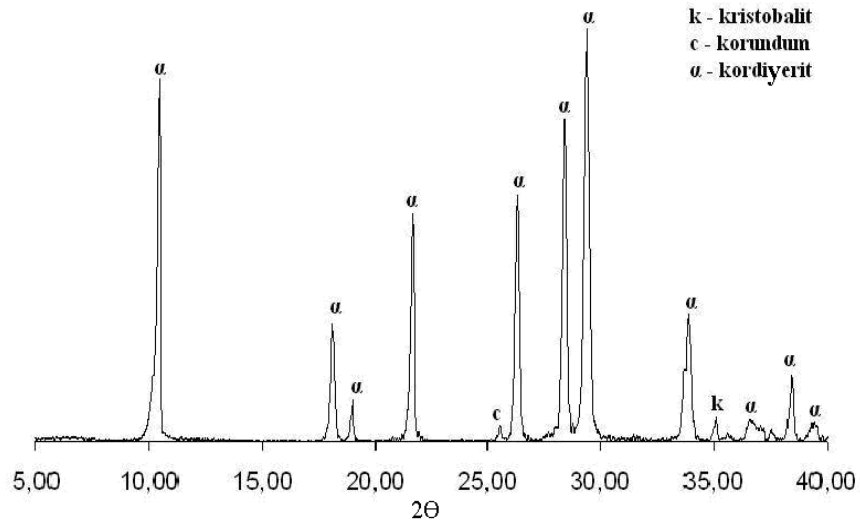
10 gram stokiyometrik karışım hazırlamak için hassas terazi ile 1,378 g MgO, 3,487 g Al_2O_3 ve 5,135 g SiO_2 tartılmıştır. Bu karışımdan iki adet hazırlanmış ve her bir karışıma sırasıyla 0,15 ve 0,20 mol Bi_2O_3 olacak şekilde 1,2 ve 1,6 g Bi_2O_3 ilave edilmiştir. *(Bir diğer ifadeyle 100 g stokiyometrik kordiyerit toz karışımı harmana, 12 ve 16 gram Bi_2O_3 ilaveleri yapılmıştır).*

MgO, Al_2O_3 , SiO_2 ve Bi_2O_3 içeren saf toz karışımları alumina bilyelerle bilyeli değirmende sulu olarak 24 saat karıştırılmış ve daha sonra 105°C 'deki etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Kurutulan karışımlar havanda toz haline getirilip dairesel olarak preslenmiştir. Preslenen örnekler 1300°C 'de 24 saat sinterlenmiştir. Daha sonra sinterlenen örneklerin mineralojik analizleri X-Işınları kırma yöntemiyle (XRD) yapılmıştır (Şekil 6,1 ve Şekil 6,2).



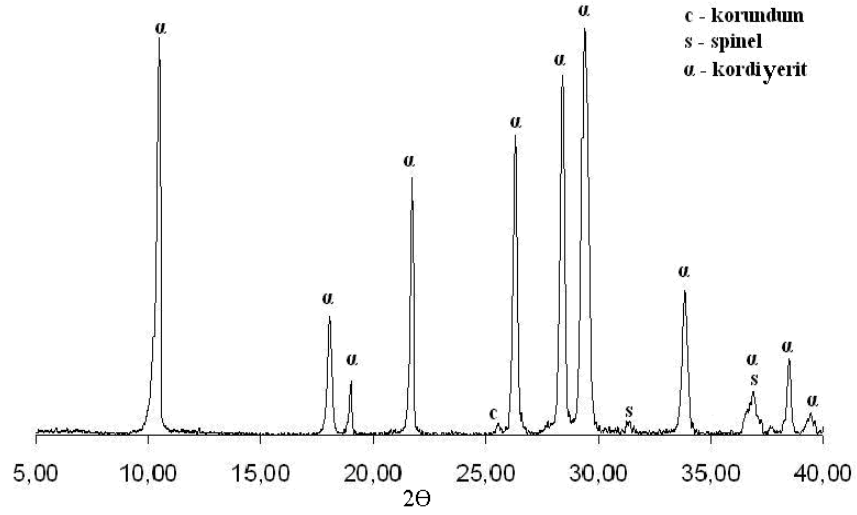
Şekil 6.1. %12 Bi₂O₃ katkılı 1300°C de sinterlenen örneğin XRD paterni



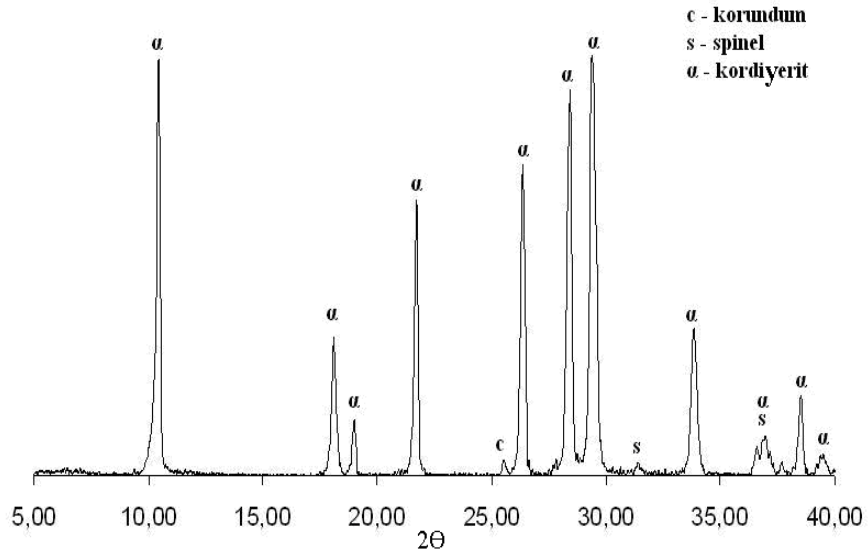
Şekil 6.2. %16 Bi₂O₃ katkılı 1300°C'de sinterlenen örneğin XRD paterni

XRD paternlerinde 1300°C'de sinterlenen %12 Bi₂O₃ ve %16 Bi₂O₃ katkılı örneklerde kordiyerit fazı ile beraber ilave olarak korundum ve kristobalit fazları da tesbit edilmiştir. Korundum ve kristobalit fazlarının varlığı nedeniyle, karışımda MgO oranının arttırılmasına karar verilmiştir. Stokiyometrideki Al₂O₃ ve SiO₂ oranı değiştirilmeksizin MgO oranı sırasıyla %15 ve %16'ya çıkarılmıştır (*MgO oranındaki artış nedeniyle karışımın stokiyometrisi değişmiş oldu*).

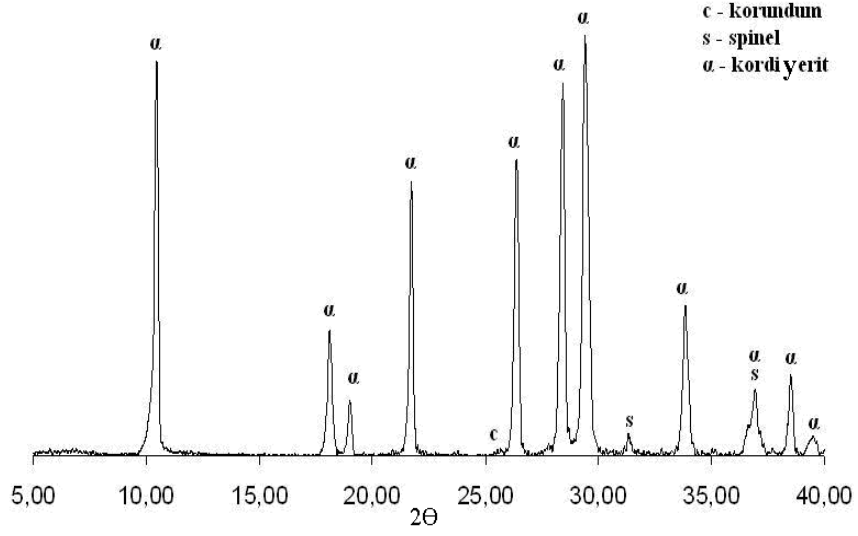
MgO oranları artırılmış karışıma %12 Bi_2O_3 ve %16 Bi_2O_3 eklenerek, hazırlanan yeni bileşimler 1300°C de 24 saat sinterlenmiştir. Bu kompozisyonlara ait faz bulguları şekil 6,3 – 6,6’da görülmektedir.



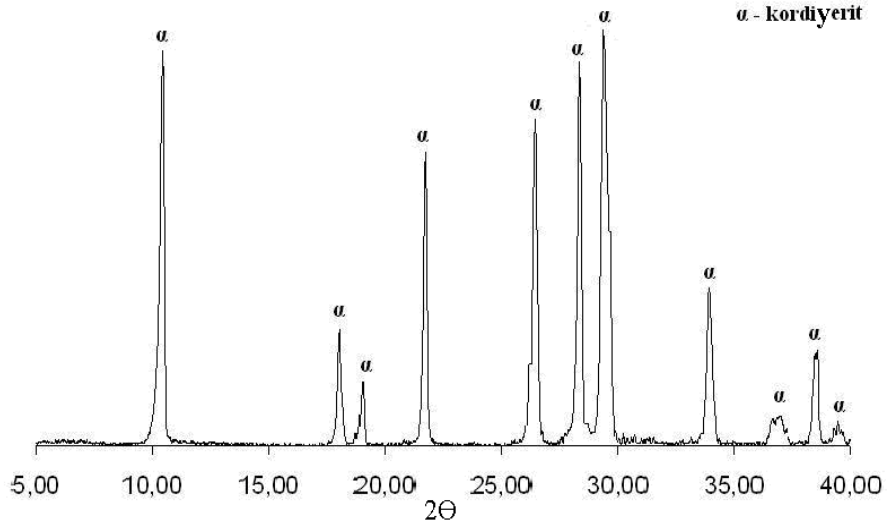
Şekil 6.3. %12 Bi_2O_3 katkılı ve MgO oranı %15 olan 1300°C 'de sinterlenen numunenin XRD paterni



Şekil 6.4. %16 Bi_2O_3 katkılı ve MgO oranı %15 olan 1300°C 'de sinterlenen numunenin XRD paterni



Şekil 6.5. %12 Bi_2O_3 katkılı ve MgO oranı %16 olan 1300°C 'de sinterlenen numunenin XRD paterni

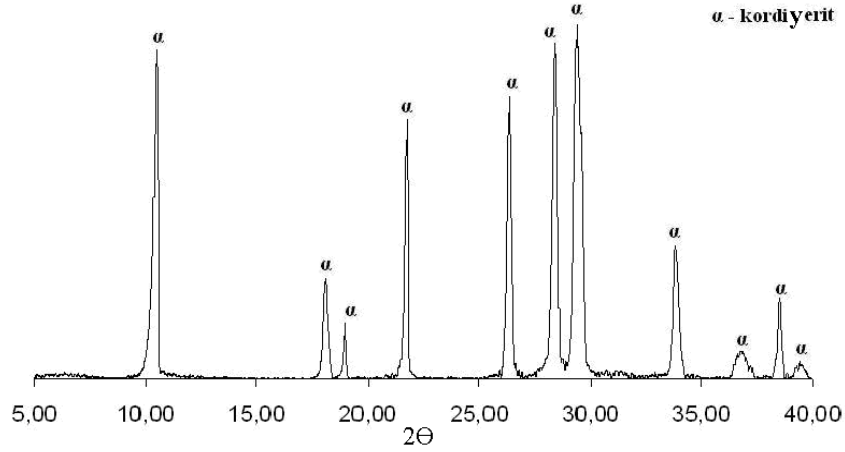


Şekil 6.6. %16 Bi_2O_3 katkılı ve MgO oranı %16 olan 1300°C 'de sinterlenen numunenin XRD paterni

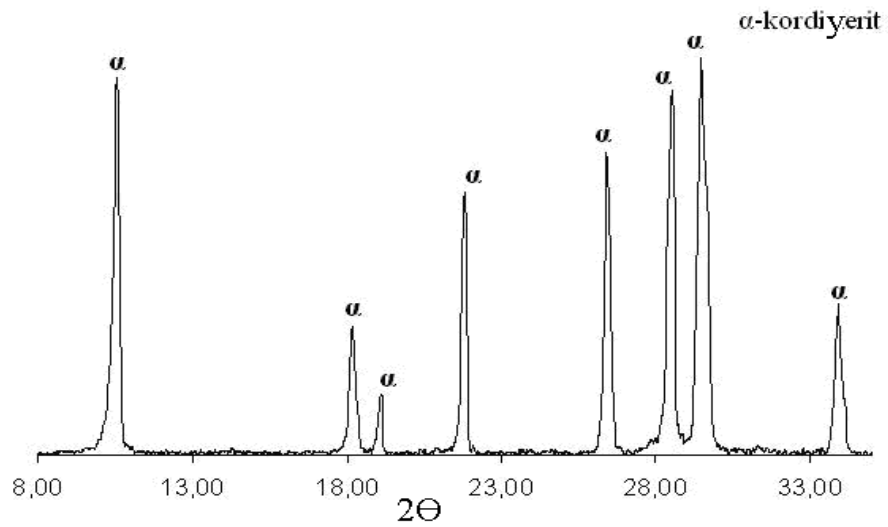
MgO oranı %15 olan örneklerde kordiyeritle beraber, ilave olarak korundum ve spinel fazları gözlenmiştir. Şekil 6,6'da görüldüğü gibi MgO oranı %16'olan örneklerde %16 Bi_2O_3 katkısıyla 1300°C de tek faz kordiyerit elde edilmiştir.

Kordiyeritin daha düşük sıcaklıklarda elde edilmesine yönelik çalışmalarda MgO içeriği %16'ya yükseltilmiş %16 Bi_2O_3 katkılı örnekler kullanılmıştır. Tek faz kordiyerit sağlanan son

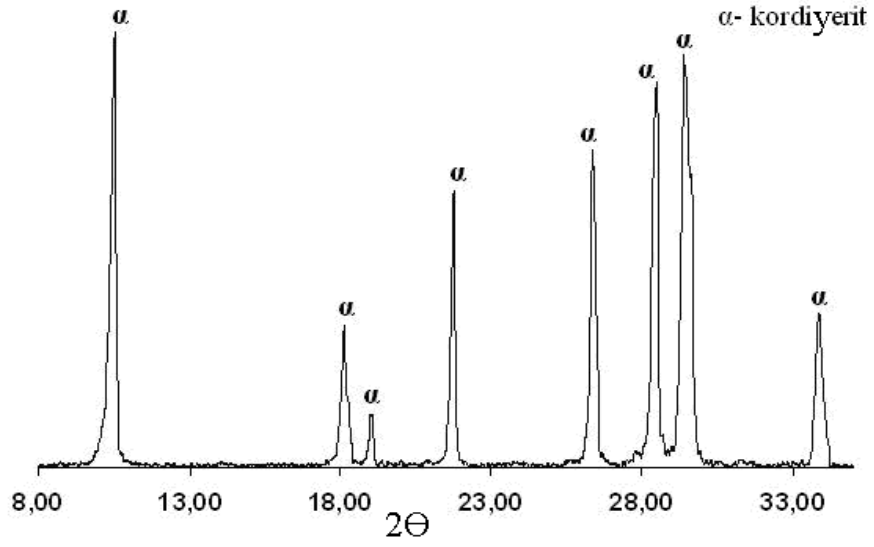
karışım 1275, 1250, 1225 ve 1200°C sıcaklıklarda 24 saat sinterlenmiş, elde edilen XRD difraktogramları şekil 6,7 – 6,10’da verilmiştir.



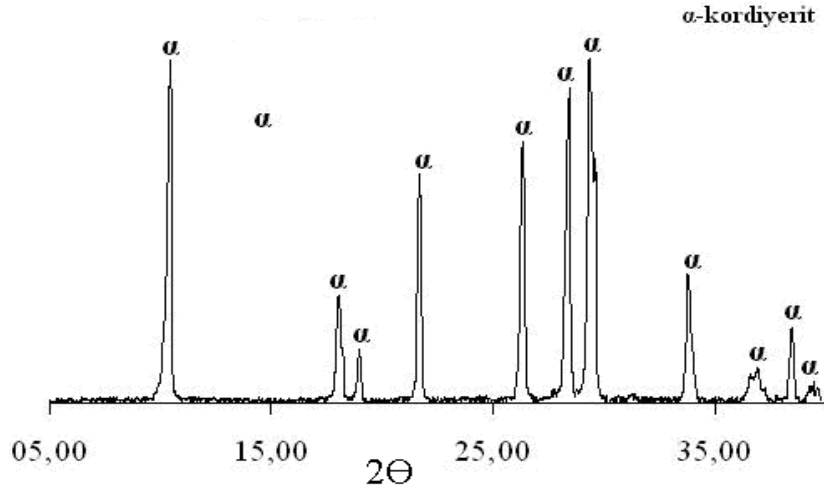
Şekil 6.7. %16 Bi₂O₃ katkı ve MgO oranı %16 olan 1275°C’de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni



Şekil 6.8. %16 Bi₂O₃ katkı ve MgO oranı %16 olan 1250°C’de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni

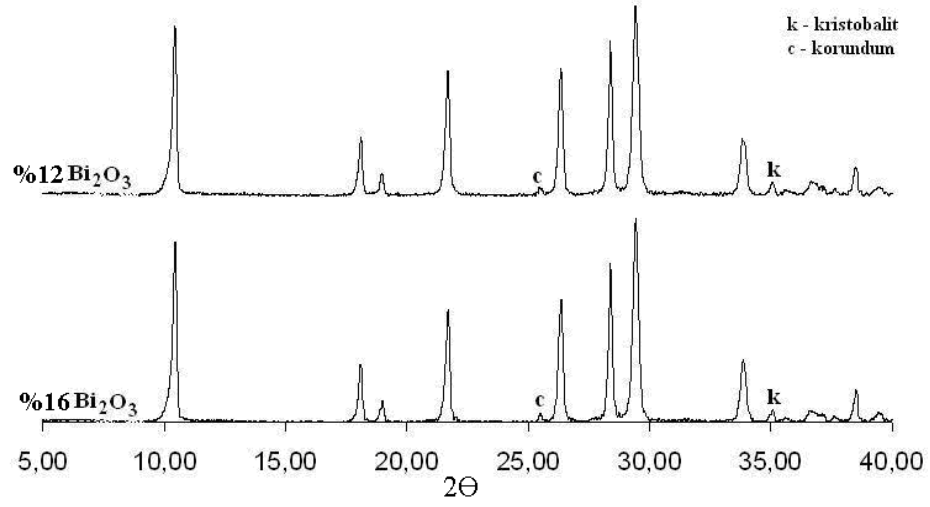


Şekil 6.9. %16 Bi_2O_3 katkılı ve MgO oranı %16 olan 1225°C 'de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni



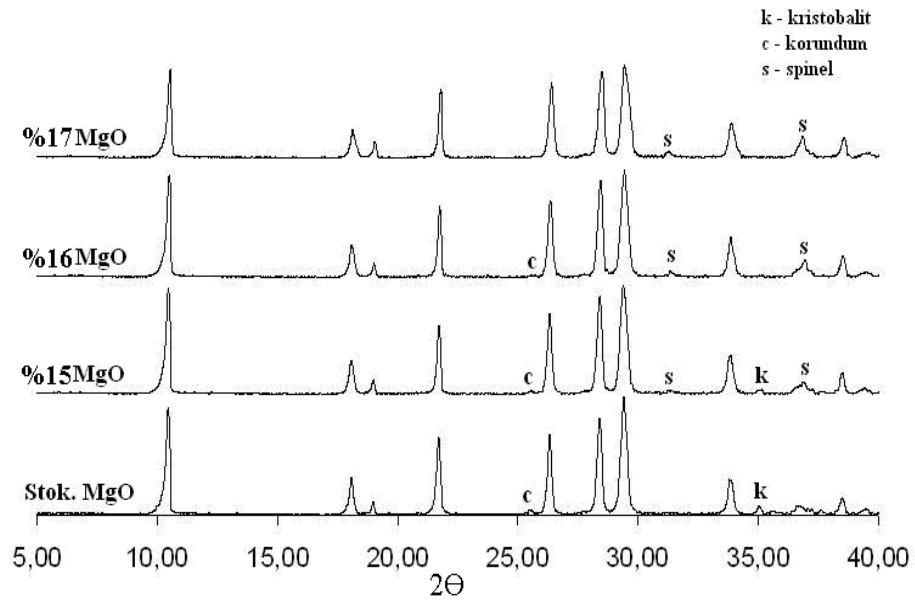
Şekil 6.10. %16 Bi_2O_3 katkılı ve MgO oranı %16 olan 1200°C 'de 24 saat sinterlenen numunenin XRD paterni

Stokiyometrik karışıma eklenen Bi_2O_3 miktarlarının (%12 ve %16) her ikisinde de 1300°C 'de kordiyeritin yanında ikincil fazlar tespit edilmiştir (Şekil 6,11).

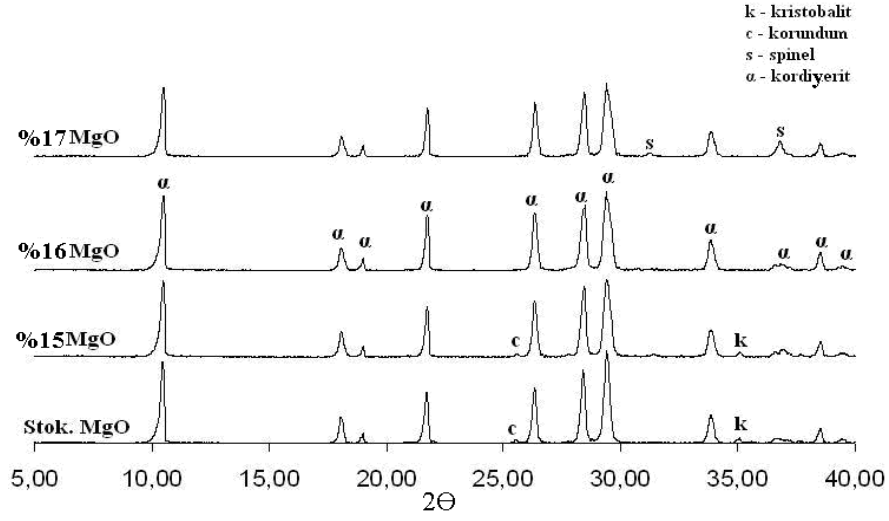


Şekil 6.11. 1300°C’de sinterlenen %12 Bi₂O₃ ve %16 Bi₂O₃ katkılı stokiometrik karışımı örneklerin karşılaştırmalı XRD paterni

Sistemde korundum ve kristobalit fazının görülmesi, alüminanın ve silikanın tamamının kordiyerit oluşturmak üzere reaksiyona girmediğini göstermektedir. Bu durum MgO miktarının eksikliği anlamına geldiğinden, dolayısıyla MgO oranının stokiometriden sapması gerektiğini göstermiştir. Her iki Bi₂O₃ miktarları için ayrı ayrı MgO oranları %14 – %15 – %16 – %17 olan numuneler hazırlanıp, 1300°C’de 24 saat sinterlenmiş ve XRD paternleri karşılaştırmalı olarak şekil 6,12 ve şekil 6,13’te verilmiştir.



Şekil 6.12. %12 Bi₂O₃ değeri için farklı MgO oranlarının karşılaştırmalı XRD paterni (1300°C)

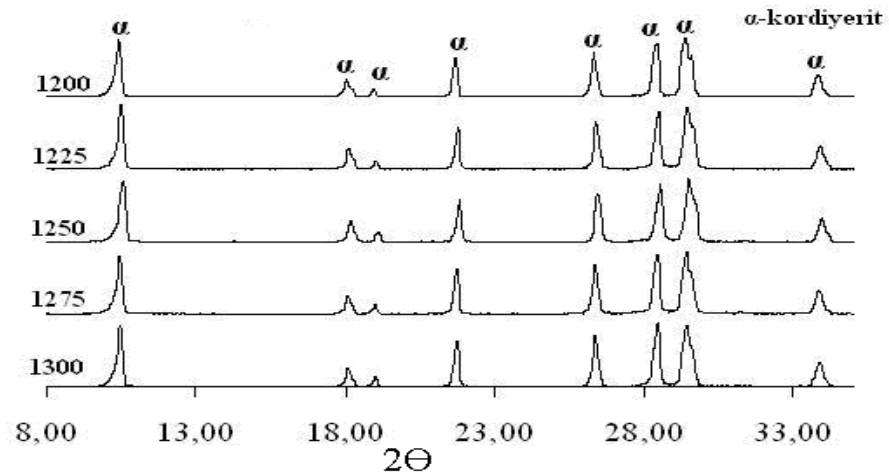


Şekil 6.13. %16 Bi_2O_3 değeri için farklı MgO oranlarının karşılaştırmalı XRD paterni (1300°C)

%12 Bi_2O_3 katkılı numunelerin hiç birinde istenen tek faz kordiyerit elde edilememiştir. Kordiyeritin yanında korundum, kristobalit ve spinel fazları da görülmektedir.

%16 Bi_2O_3 katkılı numunelerden sadece %16 MgO oranına sahip karışımdan tek faz kordiyerit elde edilmiştir. MgO miktarının artması ve azalması durumunda ikincil fazlar ortaya çıkmış, bu durum da hem optimum Bi_2O_3 , hem de optimum MgO değerinin %16 olması gerektiğini göstermiştir.

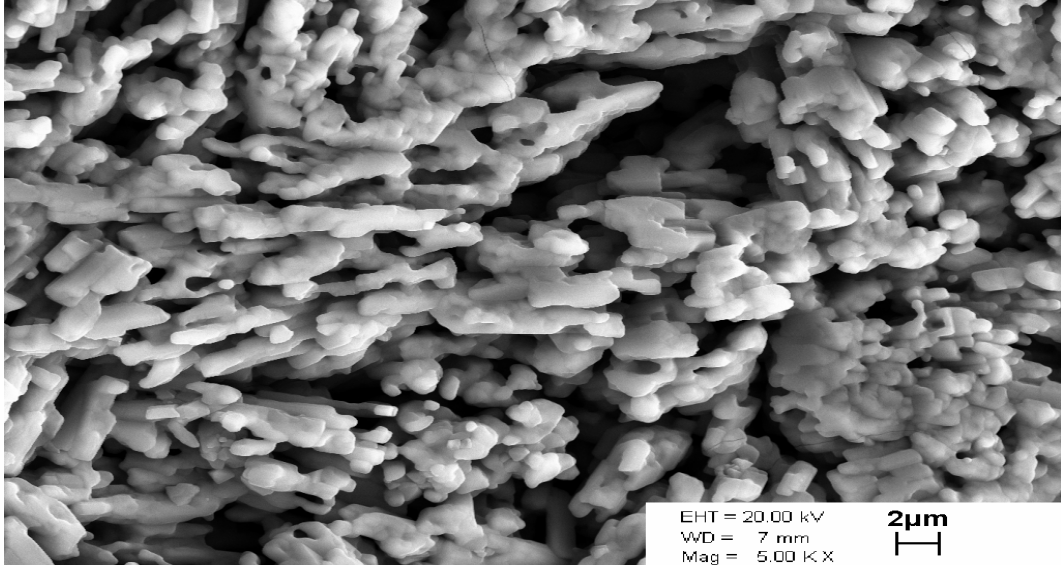
Tek faz kordiyeritin elde edildiği bu karışım farklı sıcaklıklarda sinterlenip kordiyerit fazı XRD ile gözlenmiş ve kıyaslamalı olarak şekil 6,14'te verilmiştir.



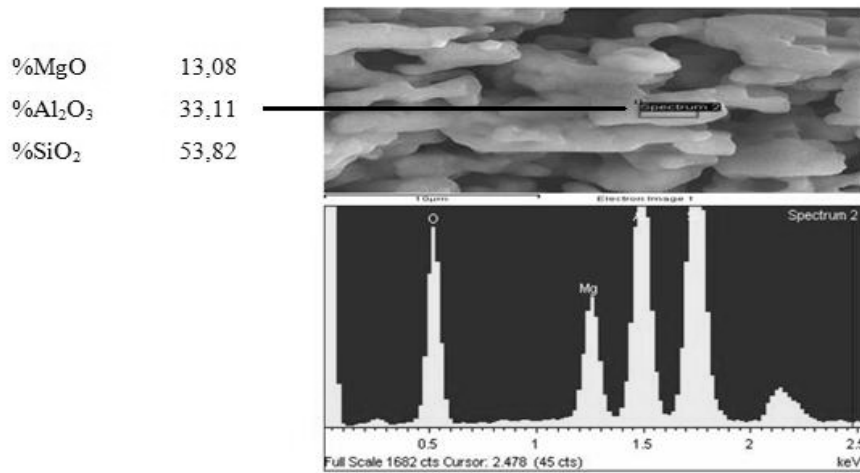
Şekil 6.14. %16 Bi_2O_3 katkılı MgO oranı %16 olan numunenin farklı sıcaklıklardaki kıyaslamalı XRD paterni

6.3. Mikroskobik Analizler

1300, 1275, 1250, 1225 ve 1200°C sıcaklıklarlarda elde edilen kordiyerit örnekler taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla incelenmiştir. Elde edilen görüntüler şekil 6,15 – 6,24'te görülmektedir.

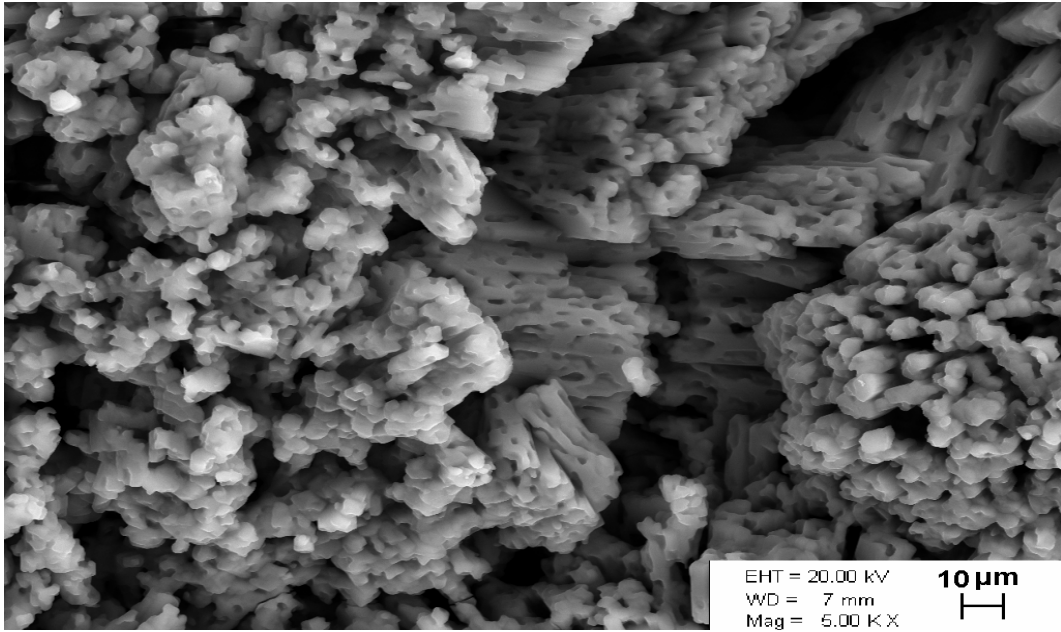


Şekil 6.15. Optimum Bi_2O_3 ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1300°C)

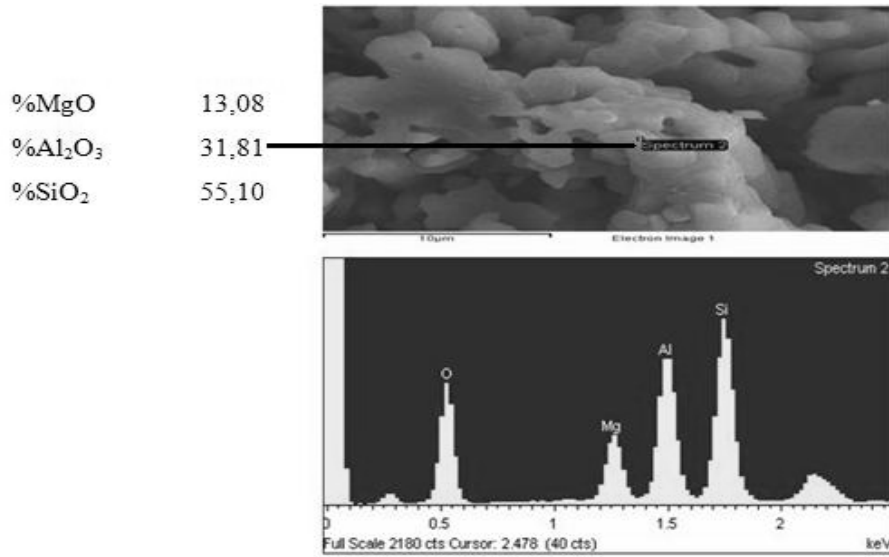


Şekil 6.16. 1300 °C'de sinterlenen örneğin EDX analizi

Şekil 6,15'ten alınan kordiyerit tanelere yönelik kompozisyon analizine göre (EDX), şekil 6,16'da görüldüğü gibi bireysel tanenin bileşimi %13,08 MgO, %33,11 Al_2O_3 ve %53,82 SiO_2 şeklindedir. Bu bileşim normal kordiyerit bileşimine oldukça yakın bir değerdir.

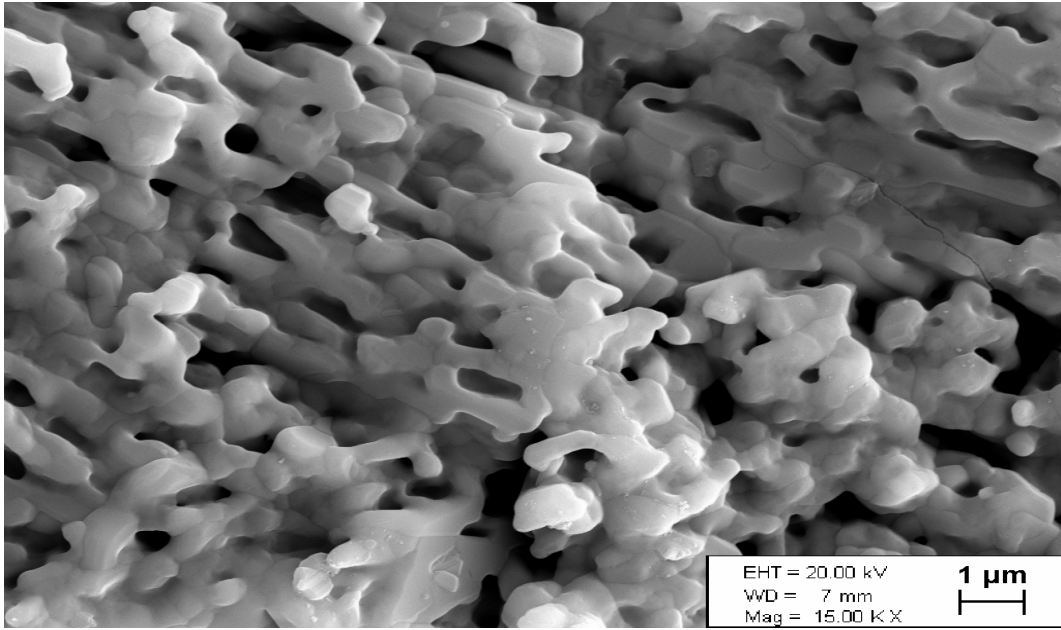


Şekil 6.17. Optimum Bi_2O_3 ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1275°C)

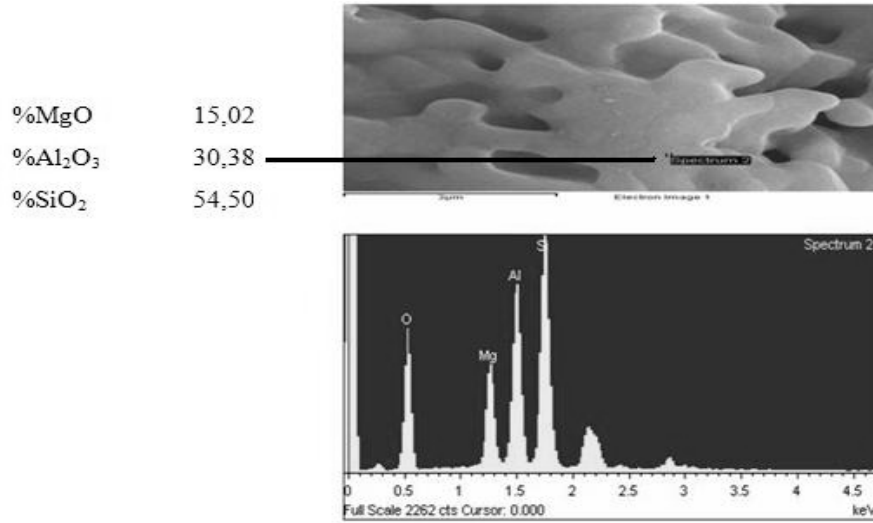


Şekil 6.18. 1275°C 'de sinterlenen örneğin EDX analizi

Şekil 6,17'den alınan kordiyerit tanelere yönelik kompozisyon analizine göre (EDX), şekil 6,18'de görüldüğü gibi bireysel tanenin bileşimi %13,08 MgO , %31,81 Al_2O_3 ve %55,10 SiO_2 şeklindedir. Bu bileşim normal kordiyerit bileşimine yakın bir değerdir.

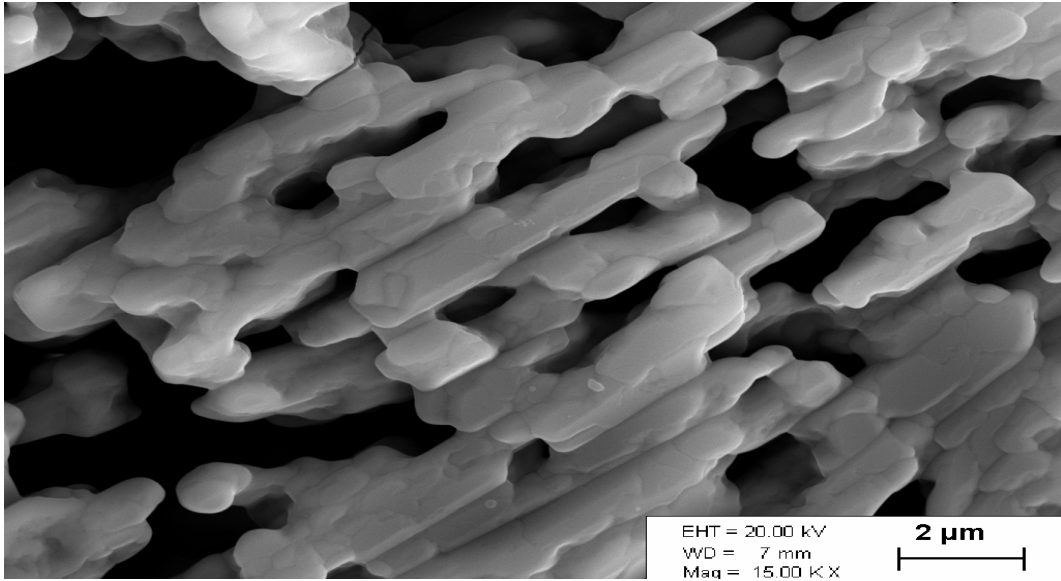


Şekil 6.19. Optimum Bi_2O_3 ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1250 °C)

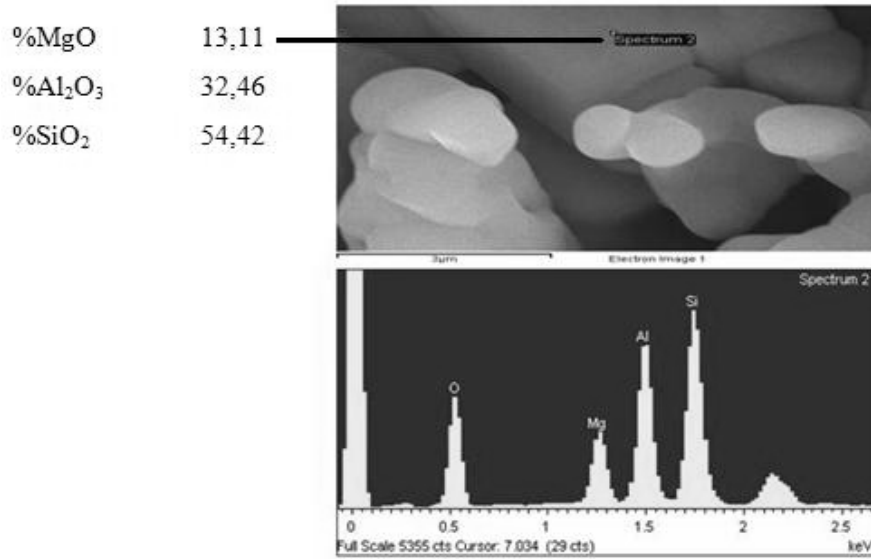


Şekil 6.20. 1250 °C’de sinterlenen örneğin EDX analizi

Şekil 6,19’den alınan kordiyerit tanelere yönelik kompozisyon analizine göre (EDX), şekil 6,20’de görüldüğü gibi bireysel tanenin bileşimi %15,02 MgO, %30,38 Al_2O_3 ve %54,50 SiO_2 şeklindedir. Bu bileşim normal kordiyerit bileşimine yakın bir değerdir.

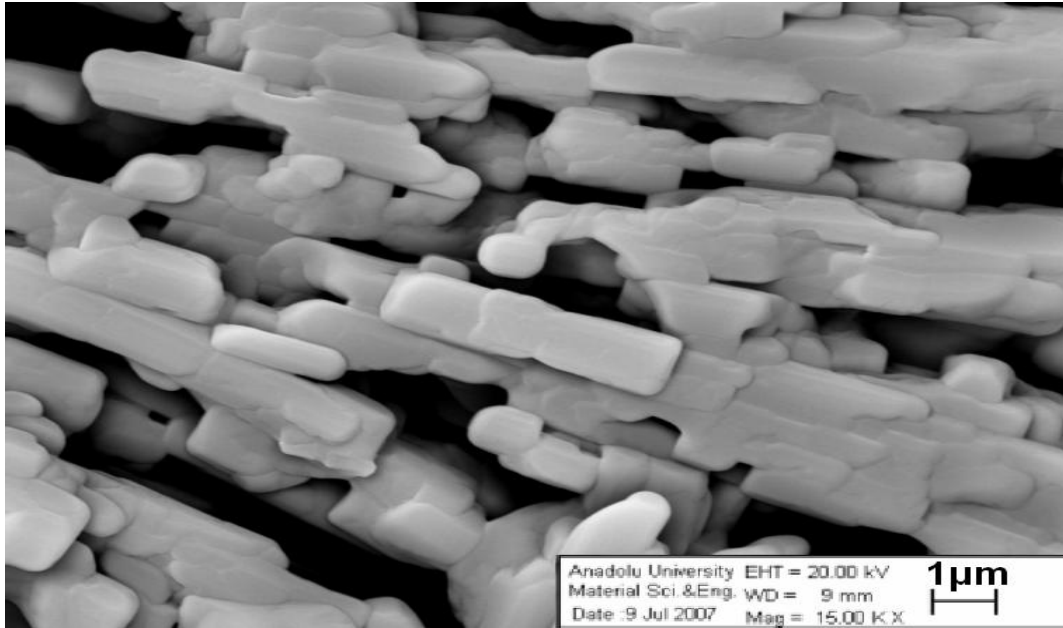


Şekil 6.21. Optimum Bi_2O_3 ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1225°C)

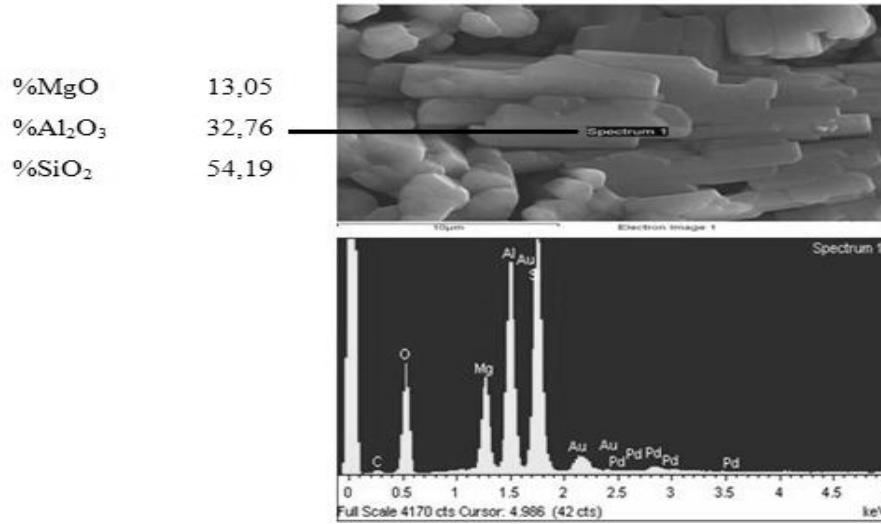


Şekil 6.22. 1225°C 'de sinterlenen örneğin EDX analizi

Şekil 6,21'den alınan kordiyerit tanelere yönelik kompozisyon analizine göre (EDX), şekil 6,22'de görüldüğü gibi bireysel tanenin bileşimi %13,11 MgO , %32,46 Al_2O_3 ve %54,42 SiO_2 şeklindedir. Bu bileşim normal kordiyerit bileşimine yakın bir değerdir.



Şekil 6.23. Optimum Bi_2O_3 ve MgO oranına sahip örneğin SEM görüntüsü (1200°C)



Şekil 6.24. 1200°C 'de sinterlenen örneğin EDX analizi

Şekil 6,23'ten alınan kordiyerit tanelere yönelik kompozisyon analizine göre (EDX), şekil 6,24'te görüldüğü gibi bireysel tanenin bileşimi %13,05 MgO, %32,76 Al_2O_3 ve %54,19 SiO_2 şeklindedir. Bu bileşim normal kordiyerit bileşimine yakın bir değerdir.

Sentezlenmiş bireysel kordiyerit tanelerin sinterlenmiş olması nedeniyle, tane büyüklükleri hakkında yorum yapmak zor görünmektedir. Bununla beraber 3 μm boyutlu küçük tanelerden birkaç katı kadar büyük tanelere uzunluklarının değiştiği görülmektedir. SEM

görüntüsünden elde edilen en önemli sonuç, tanelerin boyutlarından çok şekilleriyle ilgilidir. Taneler dikdörtgen (tetragonal) ve hekzagonal şekillere sahiptir.

6.4. Tartışma

Kordiyeritin sinterleme sıcaklık aralığı çok dar olduğundan, onu sinterlemek zordur (1300–1400°C) [94]. Proseslerde düşük sıcaklık arzu edildiği için, kordiyeritin sinterleme sıcaklığını düşürebilecek pratik ve fonksiyonel katkılar belirlemek gerekir. Sinterleme katkısı olarak kullanılan bazı katkılar: Cr₂O₃, ZrO₂, K₂O, B₂O₃, TiO₂, Bi₂O₃ vs. [95].

Ancak katkıların ergime sıcaklığı, başlangıç hammaddelerinin ergime sıcaklığından düşük olmalıdır. Ayrıca katyonik yarıçapları da, kordiyerit yapısına girmeleri istenmediği için MgO–SiO₂–Al₂O₃ sistemindeki metallerin yarıçapından daha geniş olmalıdır.

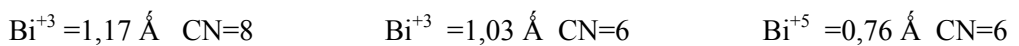
Bu çalışmada MgO oranı %16'ya yükseltilecek karışıma ilaveten %16 Bi₂O₃'in eklenmesiyle sinterlenen MgO–Al₂O₃–SiO₂ sisteminde 1200°C'de tek faz kordiyerit elde edilmiştir. Katkı maddelerinin olmadığı bir karışımdan oluşan kordiyerit seramiklerin sinterleme sıcaklığı ile karşılaştırıldığında, Bi₂O₃'in sinterleme sıcaklığını önemsenecek derecede azalttığı görülür. Bu çalışmada kordiyeritin sinterleme sıcaklığının önemsenecek derecede azaltıldığı, daha önce yapılan çalışmaların karşılaştırmalı olarak verildiği çizelgede rahatlıkla görülebilir (Çizelge 6,1). Çizelgede görüleceği gibi katı-hal yöntemiyle saf kordiyerit ancak 1346°C'de elde edilebilmiştir.

Kordiyeritin Magnezyum-Aluminyum-Silikat sistemindeki konumu nedeniyle bazı üretim zorlukları vardır:

1. *Dar sinterleme sıcaklık aralığı ve çok sayıda ötektik noktaya yakınlık nedeniyle 1345°C'nin 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 camsı fazlara neden olmayacak yeterlikte sıvı faz gerekmektedir [11].

XRD patternlerinde bizmutun görülememesinin iki nedeni olabilir. Bizmut'un aldığı değerlikler ve yarıçapları ile koordinasyon sayılarına bakıldığında;



olduğu görülür.

Çizelge 6.1. Karşılaştırmalı kordiyerit üretim yöntem ve sıcaklıkları [10, 24, 40, 53, 73, 78 ve 85]

Çalışmanın Adı	Çalışmayı Yapanlar	Yöntem	Kullanılan Hammaddeler	Sinter (°C)	Fazlar*
Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides	J. R. Gonzalez-Velasco, M. A. Gutierrez-Ortiz, R. Ferret, A. Aranzabal, J. A. Botas	Katı-hal	Alümina, Kaolin, Talk, Silika	1400	K
New ceramic bodies composition and expansion behaviour I-II	Singer, F.S., Cohn, W.M	Katı-hal	Plastik kil, Talk, Alümina	1400	K
Effects of CeO on phase transformation towards cordierite in 2MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ System	Z.M. Shi, K.M. Liang, S.R. Gu	Katı-hal	MgO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , CeO	1370	K + Sp+Q
Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux	Maria Teresa Malachevsky; Jorge Eduardo Fiscina; Daniel Antonio Esparza	Katı-hal	Profilit, Magnezya, Alümina, Bi ₂ O ₃	1350	K
Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis	S.Tamborenea, A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti	Mekano-kimyasal aktivasyon	Gibsit, Kaolinit, Talk	1350	K
Preparation of ceramic cordierite using hydrated mag-silicate and hydrated alum-silicate	Jackson, F.L.	Katı-hal	Kaolin, Serpantin, Asbest	1346	K
Sol-gel derived P ₂ O ₅ -doped cordierite powders: characterization and phase transformation	Sen Mei, Juan Yang, Jose' M.F. Ferreira	Sol-Gel	TEOS, Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O, Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O, P ₂ O ₅ -dop	1300	K + M
Effect of grinding time and MgO source on cordierite formation	S. Kurama, N. Ay	Mekano-kimyasal aktivasyon	Kaolin, Talk, Mg(OH) ₂	1200	K+ M+ Sp

* K: Kordiyerit, Sp: Spinel, Q: Kuvars, M: Mullit

Kordiyerit içinde koordinasyon sayısı 6 olan sadece Mg⁺² elementidir. Dolayısıyla sinterleme esnasında CN=6 olan Bi⁺³, Mg⁺² ile yapıyı bozmadan yer değiştirmiş olabilir. İkinci ihtimalde ise kanalların yarıçapının 1,3 Å olduğu göz önüne alınırsa, Bi₂O₃ kordiyeritin Ch0 veya Ch^{1/4} ile tanımlanan kanallarına girmiş olabilir. Ch0 kanallarda Na⁺, K⁺ gibi alkali iyonlar yer almaktadır. Bu iyonların Ch0 kanallarda yer alması Si⁴⁺ → Al³⁺ yük denkleğini sağlama amaçlıdır. Bizmutun Bi³⁺ veya B⁵⁺ değerliği ile böyle bir görevi olmadığı düşünülürse Ch^{1/4} kanallarda yer alma olasılığı daha yüksektir. Ch^{1/4} kanallarda yer alan safsızlıkların kordiyerit bünyede en önemli dezavantajı, karakteristik ısıl genleşme katsayısını artırmalarıdır.

6.5. Öneriler

Bu çalışma sadece Bi_2O_3 katkısıyla, stokiometrik kordiyerit kompozisyonuna uygun olarak saf MgO , Al_2O_3 ve SiO_2 seramik toz karışımından, düşük sıcaklıkta kordiyeritin tek faz olarak sinterlenmesini amaçlamıştır. Sentezde yoğun kütle hedeflenmemiştir. Bu nedenle XRD ve SEM dışında analizler yapılmamıştır. Devamı olarak yapılacak diğer çalışmalarda;

- Farklı Bi_2O_3 miktarları denenebileceği gibi,
- Bi_2O_3 yerine La_2O_3 , Sb_2O_3 gibi aynı kimyasal formüle sahip katkılar da denenebilir.
- Sinterleme süresi değiştirilerek, daha düşük sıcaklıklarda kordiyerit sentezinin olabilirliği araştırılabilir.
- Düşük sıcaklıklarda kordiyeritin yoğun kütle şeklinde üretimi çalışmaları yapılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Ganesha, A.V., Basavalingu, B., Tareen, J.A.K. and Pahsa, M.A., 10 JULY 2004, Breakdown of synthetic potassic cordierite at low P-T conditions, *Current Science*, Vol.87, NO.1, 104-108
- [2] Wallace, J. H. and Wenk, H.R., 1980, Structure variation in low cordierites, *American Mineralogist*, Volume 65, 96-111
- [3] Geiger, C.A. and Grams, M., 2003, Cordierite IV: structural heterogeneity and energetics of Mg-Fe solid solution, *Contrib Mineral Petrol*, 145, 752-764
- [4] Meagher, E.P. and Gibbs, G.V., 1997, The polymorphism of cordierite: II. The crystal structure of Indialite, *Canadian Mineralogist*. Vol. 15, 43-49
- [5] Gunter, A.E., Skippen, G.B. and Chao, G.Y., 1984, Cell dimensions, mössbauer and infrared-absorption spectra of synthetic cordierite, *Canadian Mineralogist* Vol. 22, 447-452
- [6] Balassone, G., Franco, E., Mattia C.A. and Puliti, R., 2004, Indialite in xenolithic rocks from somma-vesuvius volcano (Southern Italy): Crystal chemistry and petrogenetic features, *American Mineralogist*, Volume 89, 1-6
- [7] Gibbs, G.V., July 1965, The polymorphism of cordierite I: The crystal structure of low cordierite, *The American Mineralogist*, Vol. 51, 1068-1087
- [8] Clark, T.J. and Reed, J., 1986, A novel technique for producing a glass-ceramic bond in alumina abrasives, *Journal of Am. Ceram. Soc. Bull.*, 65 (11), 1506-1512
- [9] Yamuna, A., Johnson, R., Mahajan, Y.R. and Lalithambika, M., 2004, Kaolin-based cordierite for pollution control, *J. of the European Ceramic Society* 24, 65-73
- [10] 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
- [11] Gonzalez-Velasco, J.R., Gutierrez-Ortez, M.A., Ferret, R., Aranzabal A. and Botas, J.A., 1999-2002, Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides, *J. of Materials Science* 34
- [12] Naskar, M.K. and Chatterjee, M., 2004, A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study, *J. of the European Ceramic Society* 24, 3499-3508
- [13] Einarsrud, M.A., Pedersen, S., Larsen, E. and Grande, T., 1999, Characterization and sintering of gels in the system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, *J. of the European Ceramic Society* 19, 389-397
- [14] Shi, Z.M., Pan, F., Liu, D.Y., Liang, K.M. and Gu, S.R., 2002, Effect of Ce^{4+} -modified amorphous SiO_2 on phase transformation towards α -cordierite, *Materials Letters* 57, 409-413

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [15] Miyake, A., 2005, 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
- [16] Shu, C., Mingxia, X., Cailou, Z. and Jiaqi, T., 2002, Fabrication of cordierite powder from magnesium-aluminum hydroxide and sodium silicate: its characteristics and sintering, *Materials Research Bulletin* 37, 1333-1340
- [17] Rodrigues Neto, J.B. and Moreno, R., 2007, Rheological behaviour of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams. *Applied Clay Science* 37, 157-166
- [18] Sumi, K., Kobayashi, Y. and Kato, E., 1998, Synthesis and sintering cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [4], 1029-1032
- [19] Kumar, S., Singh, K.K. and Ramachandrarao, P., 2000, Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties, *J. of Materials Science Letters* 19, 1263-1265
- [20] Shi, Z.M., Bai, X. and Wang, X.F., 2005, Ce⁴⁺-modified cordierite ceramics, *Ceramics International*
- [21] Yang, C., 1998, The sintering characteristics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ composite powder made by sol-gel method, *Ceramics International* 24, 243-247
- [22] Hochella, M.F., Brown, G.E., Ross, F.K. and Gibbs, V., 1979, High-temperature crystal chemistry of hydrous Mg- and Fe-cordierites. *American Mineralogist*, Volume 64, 337-351
- [23] Shi, Z.M., Ling, K.M. and Gu, S.R., 2001, Effects of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO–Al₂O₃–SiO₂ system, *Materials Letters* 51, 68-72
- [24] Sumi, K., Kobayashi, Y., and Kato, E., 1999, Low-temperature fabrications of cordierite ceramics from kaolinite and magnesium hydroxide mixtures with boron oxide additions, *J. Am. Ceram. Soc.* 82[3], 783–85
- [25] Wu, J.M. and Hwang S.P., 2000, Effects of (B₂O₃, P₂O₅) additives on microstructural development and phase-transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 83[5], 1259–1265
- [26] Camerucci, M.A., Urretavizcaya, G. and Cavalieri, A.L., 2003, Sintering of cordierite based materials, *Ceramics International* 29, 159–168
- [27] Hamzawy, E.M.A. and Ali, A.F., 2006, Sol-gel preparation of boron-containing cordierite Mg₂(Al_{4-x}B_x)Si₅O₁₈ and its crystallization, *Materials Characterization* 57, 414–418
- [28] Malachevsky, M.T., Fiscina, J.E. and Esparza, D.A., 2001, Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux. *J. Am. Ceram. Soc.* 84[7], 1575–77

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [29] <http://www.alibaba.com/countrysearch/CN-suppliers/Cordierite.html>
- [30] Gören, R., Ders notları, DPÜ Müh. Fak. Seramik Müh. Böl., Kütahya, (yayımlanmamış)
- [31] http://www.science.smith.edu/departments/Geology/Min_jb/PaulingRules.pdf
- [32] www.visionlearning.org
- [33] Yenyol, M., 2004, Mineraloji, Dilek Ofset Matbaası, İstanbul
- [34] Kumbasar, I. ve Aykol, A., 1993, Mineraloji, İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası, Gümüşsuyu
- [35] http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/silicate_structures.htm
- [36] Daniels, P., 1992, Structural effects of the incorporation of large-radius alkalis in high cordierite, American Mineralogist, Volume 77, 407–411
- [37] Mikhailov, M.A., Demina, T.V., Belozerova, O.Y., 2007, Partitioning of species-forming and impurity cations among growth pyramids of pinacoid and prism faces in crystals of beryl, cordierite and beryllian indialite, Russian Geology and Geophysics 48, 923–932
- [38] Dove, M.T., 1997, The use of ²⁹Si MAS-NMR and Monte Carlo methods in the study of Al/Si ordering in silicates, Geoderma 80, 353–386
- [39] Pecherskaya, S.G., Mikhailov, M.A., Demina, T.V., Bogdanova, L.A. and Belozerova, O.Y., 2003, Symmetry and ordering of compounds with a Beryl-type structure in the Mg-Enriched part of the beryllium indialite–cordierite–beryl system, Crystallography Reports Vol. 48, No.3, 363–369
- [40] <http://mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/pages/beryl.html>
- [41] Malcherek, T., Domeneghetti, M.C., Tazzoli V., Ottolini, L., McCammon C. and Carpenter, M.A., 2001, Structural properties of ferromagnesian cordierites. American Mineralogist, Volume 86, 66–79
- [42] He Y., Cheng, W. and Cai, H., 2005, Characterization of α -cordierite glass-ceramics from fly ash, J. of Hazardous Materials
- [43] Miyake, A., 2005, Effect of the ionic size on thermal expansion of low cordierite by molecular dynamic simulation, J. Am. Ceram. Soc. 88 [1], 121–126
- [44] Armbruster, T., 1986, Role of Na in the structure of low-cordierite: A single-crystal X-ray study, American Mineralogist, Volume 71, 746–757

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [45] Petrovic, R., Janackovic, D., Bozovic B., Zec, S. and Gvozdenovic, L.K., 2001, Densification and crystallization behaviour of colloidal cordierite-type gels, *J.Serb. Chem. Soc.* 66(5), 335–343
- [46] Lee, S.J. and Kriven, W.M., 1998, Crystallization and densification of nano-size amorphous cordierite powder prepared by a PVA Solution-polymerization route, *J.Am. Ceram. Soc.* 81[10], 2605–2612
- [47] Ogiermann, J. and Kalt, A., 2000, Chemical characterization of cordierite breakdown products in gneisses and migmatites of the schwarzwald and the bayerische wald, *J. of conference abstracts Volume 5(2)*, Cambridge Publications, 752 p.
- [48] Geiger, C.A., Armbruster, T., Khomenko, V. and Quartieri S., 2000, Cordierite I: The coordination of Fe²⁺, *American Mineralogist*, Volume 85, 1255–1264
- [49] Gouby, I., Thomas, P., Trolliard, G., Mercurio, D., Frit, B. and Senegasa, J., 1998, ²⁹Si MAS NMR study of the I/Si ordering process in potassium doped-cordierites, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 23, 131–134
- [50] Cohen, J.P., Ross, F.K. and Gibbs, G.V., 1977, An X-ray and neutron diffraction study of hydrous low cordierite, *American Mineralogist*, Volume 62, 67–78
- [51] Sohn, S.B. and Choi, S.Y., 2001, Crystallization behavior in the glass system MgO-Al₂O₃-SiO₂: influence of CeO₂ addition, *J. Non-Crystalline solids* 282, 221–227
- [52] Acimovic, Z., Pavlovic, L., Trumbulovic, L., Andric, L. and Stamatovic, M., 2003, Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry, *Materials Letter* 57, 2651-2656
- [53] Kobayashi, Y., Sumi, K. and Kato, E., 2000, Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, *Ceramics International* 26, 739-743
- [54] Gonzalez-Velasco, J.R., Ferret, R., Lopez-Fonseca, R. and Gutierrez-Ortiz, M.A., 2005, Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction, *Powder Technology* 153, 34-42
- [55] Putnis, A. and Bish, D.L., 1983, The mechanism and kinetics of Al,Si ordering in Mg-cordierite, *American Mineralogist*, Volume 68, 60-65
- [56] Logvinkov, S.M., Semchenko, G.D., Kobyzeva, D.A. and Babushkin, V.I., 2001, Thermodynamics of phase relations in the subsolidus of the MgO-Al₂O₃-SiO₂ system, *Refractories and Industrial Ceramics Vol. 42, Nos. 11-12*, 434-439
- [57] El-Shennawi, A.W.A., Morsi, M.M., Abdel-Hameed, S.A.M., 2007, Effect of fluoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses, *J. of the European Ceramic Society* 27, 1829-1835

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [58] Shi, Z.M., 2005, Sintering additives to eliminate interphases in cordierite ceramics, *J.Am.Ceram.Soc.* 88[5], 1297-1301
- [59] Menchi, A.M. and Scian, A.N., 2005, Mechanism of cordierite formation obtained by the sol-gel technique, *Materials Letters* 59, 2664-2667
- [60] Tulyaganov, D.U., Tukhtaev, M.E., Escalante, J.I., Ribeiro, M.J. and Labrincha J.A., 2002, Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite, *J. of the European Ceramic Society* 22, 1775-1782
- [61] Sampathkumar, M.N., Umarji, A.M. and Chandrasekhar B.K., 1995, Synthesis of α -cordierite (indialite) from flyash, *Materials Research Bulletin*, Vol. 30, No. 9, 1107-1114
- [62] http://www.ferroc ceramic.com/Cordierite_table.htm
- [63] Shao, H., Liang, K., Peng, F., Zhou, F. and Hu, A., 2005, Production and properties of cordierite-based glass-ceramics from gold tailings, *Minerals Engineering* 18, 635-637
- [64] Norton, F.H., 1970, *Fine ceramics: Technology and applications*, McGraw-Hill, Newyork
- [65] Hummel, F.A. and Reid, H.W., 1951, Thermal expansion of some glasses in the system MgO–Al₂O₃–SiO₂, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 319-321
- [66] Smart, R.M. and Glasser, F.P., 1976, Phase relations of cordierite and sapphirine in the system MgO–Al₂O₃–SiO₂, *J. Of Mater. Sci.*, 11, 1459-1464
- [67] Konz, R., 1983, Cordierite-Kiln furniture for extreme applications, *Refraktories Journal*, April, 10-13
- [68] http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diagrams.html
- [69] Yaman, C., 1988, Kordiyerit özelliklerine ve pişme aralığına silikanın etkisi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul
- [70] Kingler, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R., 1975, *Introduction to Ceramics*, John Wiley and sons, Inc, New York
- [71] Öcal, H.A., 1985, Kordiyerit seramikleri araştırması, MTA Genel Müdürlüğü MATDEHS Proje Çalışması, Ankara
- [72] Fesligil, G.N., 1993, Manufacture of low porosity synthetic cordierit for use as suggers in firing of tiles and porcelain, METU Science Institue, Master Thesis, Ankara
- [73] Andre, D., 1992, Synthesis of cordierite powder by spray drying, *Journal of Non Crystalline-Solids*, 147 (48), 554-558
- [74] Kumar, S., Singh, K.K. and Ramachadrarao, P., 2000, *J. Mater. Sci. Lett.* 19, 1263-1265

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [75] Tamborenea, S., Mazzoni, A.D. and Aglietti, E.F., 2003, *Thermochim. Acta.* 411, 224-219
- [76] Acimovic, Z., Pavlovic, L., Trumbulovic, L., Andric, L. and Stamatovic, M., 2002, *Mater. Lett.* 4217, 1-6
- [77] Trumbulovic, L., Acimovic, Z., Panic, S. and Andric, L., 2003, *FME Trans.* 31, 43-47
- [78] Tamborenea, S., Mazzoni, A.D., Aglietti, E.F., 2003, Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis, *Thermochimica Acta*
- [79] Saha, B.P., Johnson, R., Rao, G.V.N., Bhattacharjee, S. and Mahajan, Y.R., 2001, Thermal anisotropy in sintered cordierite monoliths, *Materials Chemistry and Physics* 67, 140-145
- [80] Goleanu, A., 2001, Synthesis Cordierite in ceramic bodies, *Ceramic Industry*, Jul 151, 7, 14-20
- [81] Bertran, C.A., Da Silva, N.T. and Thim, G.P., 2000, Citric acid effect on aqueous sol-gel cordierite synthesis, *J. of Non-Crystalline Solids* 273, 140-144
- [82] Ghitulica, C., Andronescu, E., Nicola, O., Dicea, A. and Birsan, M., 2007, Preparation and characterization of cordierite powders, *J. of the European Ceramic Society* 27, 711-713
- [83] Majumder, M., Mukhopadhyay, S., Parkash, O. and Kumar, D., 2004, Sintering and crystallization behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaging, *Ceramics International*
- [84] Shao, H., Liang, K. and Peng, F., 2004, Crystallization kinetics of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics, *Ceramics International* 30, 927-930
- [85] Singer, F.S. and Cohn, W.M., 1929, New ceramic bodies composition and expansion behaviour I-II, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 10 (6), 269 p.
- [86] Geller, R.F. and Insley, H., 1932, Thermal expansion of some silicates of elements in group II of the periodic system, *Ceramic Abstracts*, 11 (10), 542 p.
- [87] Beals, R.J. and Cook, R.L., 1952, Low expansion cordierite porcelains, *Journal of the American Ceramic Society*, 53, 35 p.
- [88] Ford, W.F., 1967, *The effect of heat on ceramics*, Maclaren and sons Ltd., London
- [89] Jackson, F.L., 1972, Preparation of ceramic cordierite using hydrated magnesium-silicate and hydrated aluminium-silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, 671, 55 p.
- [90] Sorrell, C.A., 1960, Reaction sequence and structural changes in cordierite refractories, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 43/7, 337-343

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [91] Ünlü, T., 2000, Çeşitli sepiyolitlerin kordiyerit üretiminde kullanımı, Doktora Tezi, Gaziosman Paşa Üniversitesi, Tokat
- [92] Lachman, I.M., Bagley, R.D. and Lewis, R., 1981, Thermal expansion of extruded cordierite ceramics, Amer. Ceram. Soc. Bull. vol 60, no 2, 202-205
- [93] Djordjević, N., 2005, Influence of Bi_2O_3 on sintering and crystallization of cordierite ceramics, Science of Sintering, 37, 189-197
- [94] Reh, H.H., 1964, Wege zur entwicklung einer dichten cordieritmasse, Sprechsaal 97, 145-149
- [95] Kondo, K., Okuyama, M. and Shibata, Y., 1986, Advances in ceramics, Vol. 19, edited by J.B. Blum and R. Cannon (American Ceramic Society Inc., Ohio)