



**TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**SİNERLEME SICAKLIĞININ  
KUVARS-ZEOLİT SERAMİK TOZU  
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**Serkan ABALI**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Eylül-2002**

**SİNERLEME SICAKLIĞININ  
KUVARS-ZEOLİT SERAMİK TOZU  
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Serkan ABALI

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

121684

121684

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Osman ŞAN

**EC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

Eylül-2002

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Serkan ABALI' nin YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı "Sinterleme Sıcaklığının Kuvars-Zeolit Seramik Tozu Özelliklerine Etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

10/09/2002


Üye: Yrd. Doç. Dr. Osman SAN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Remzi GÖREN

Üye: Yrd. Doç. Dr. Rahmi ÜNAL



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/09/2002 gün ve .....14..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Prof. Dr. I. Göktaş

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**SİNERLEME SICAKLIĞININ  
KUVARS-ZEOLİT SERAMİK TOZU  
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Serkan ABALI

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2002

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Osman ŞAN

**ÖZET**

Bu çalışmada sinterleme sıcaklığının (1000°C-1200°C) kuvars-zeolit tozu faz bileşimi, yoğunluk ve özgül yüzey alanı üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Yüksek saflıktaki kuvars (%99.09 SiO<sub>2</sub>) ve zeolitin bir türü olan klinoptilolitten oluşan karışım, bilyalı değirmende 80 saat yaş olarak öğütüldükten sonra kurutulup 7 saatlik bir fırın rejiminde sinterlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artışı ile kuvarsın kristobalıt fazına dönüştüğü görülmüştür: ilk kristobalıt oluşumu 1000°C sinterleme sıcaklığı civarında meydana gelmiş malzemenin büyük oranda kristobalıt fazına dönüşümü 1200°C'de oluşmuştur. Üretilen bu seramik tozunun yoğunluğu 2.27 gr/cm<sup>3</sup>, spesifik yüzey alanı ise 0.44 m<sup>2</sup>/gr gibi oldukça düşük değerlerdedir. Kristobalıt miktarı yüksek seramik tozu mikrogözenekli seramik malzeme üretimi amacıyla araştırılmıştır. Bu amaçla seramik tozu 225MPa basınç ile şekillendirilmiş ve 1200°C'de pişirilmiştir. Üretilen seramik malzemenin mikroyapısı, açık porozitesi, mukavemeti, yoğunluğu ve gözenek boyut dağılımı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kuvars, Sinterleme, Toz, Zeolit

## **EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON PROPERTIES OF QUARTZ-ZEOLITE MIX**

Serkan ABALI

Ceramic Engineering, M.S.Thesis, 2002

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Osman ŞAN

### **SUMMARY**

This study examines the effects of sintering temperature (between 1000°-1200°C) on the phase composition, specific density and specific surface area of quartz-zeolite mix powder. High-purity quartz (99.09% SiO<sub>2</sub>) and clinoptilolite type zeolite (%25 zeolite, by weight) was mixed and ground a by ball milling in aqueous system for 80 hrs, then, the powder-sample was sintered in an air for 7 hrs. Phase transformation of quartz to cristobalite first appeared at around the sintering temperature of 1000°C and the transformation of quartz to cristobalite was observed as the sintering temperature increased: the cristobalite first appeared at around the sintering temperature of 1000°C and the transformation of quartz the cristobalite was much more significant at the sintering temperature of 1200°C. The obtained high-cristobalite-SiO<sub>2</sub> powder has a low specific density and low specific surface area, such that 2.27 g/cm<sup>3</sup> and 0.44 m<sup>2</sup>/g, respectively. The high-cristobalite powder-sample was used for producing of a microporous ceramic filter. The product was investigated with respect to structural properties such as porosity, pore size distrubution and bend strength.

**Keywords:** Powder, Sintering, Quartz, Zeolite,

## TEŐEKKÜR

Bu araştırmayı öneren ve çalışmalarımın yurütulmesinde desteğini ve bilgisini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Osman Şan'a, ve bana her zaman destek olan aileme teőekkür ederim. Ayrıca Devlet Planlama Teőkilatı (DPT) 96K120630 projesi tarafından finansal destek sağlanan bu çalışma için en içten ve samimi Őükranlarımı sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. ZEOLİTLER .....	2
2.1. Doğal Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapıları .....	6
3. KUVARS VE FAZ DÖNÜŞÜMLERİ .....	9
4. MALZEME VE YÖNTEM .....	10
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	12
6. SONUÇLAR .....	17
KAYNAKLAR DİZİNİ .....	18

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<b><u>Şekil</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
2.1.1.a.	Klinoptilolit şematik görünümü.....	4
2.1.1.b.	Klinoptilolit mineralinin şematik görünümü.....	4
2.2.	Klimoptilolit mineralinin SEM görüntüleri.....	5
2.1.1.	Zeolit yapısında temel yapı birimi.....	7
2.1.2.	Zeolit iskelet yapılar.....	7
4.1.	Şekillendirilmiş filtrelerin 1200 °C' deki fırın rejimi.....	11
5.1.	Ham ve sinterlenmiş tozların faz kompozisyonları.....	13
5.2.	1200 °C'de ayrı sinterlenmiş kuvars ve zeolit faz kompozisyonları.....	14
5.3.	Ham ve sinter tozların tane boyut dağılımları.....	15
5.4.	1200 °C'de toz ve seramik sinterlemesi yapılmış numunenin SEM görüntüsü.....	17



## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Klinoptilolite ait bazı bilgiler.....	3
2.1.1. Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri.....	9
3.1. Kuvarın yüksek sıcaklıklarda dönüşümleri.....	10
5.1. Ham tozun kimyasal kompozisyon, boyut ve spesifik yüzey alanı sonuçları.....	12
5.2. Sinterlenmiş karışım tozların yüzey alanı ve yoğunluk değerleri.....	16



## 1. GİRİŞ

Sıcaklık malzeme biliminde önemli bir parametredir. Toz ve seramik malzeme özellikleri genellikle sinterleme sıcaklığı, süresi, ısıtma/soğutma hızı ve fırın atmosferi (hava, nitrojen, vakum v.b.) tarafından belirlenir. Sinterleme şekillenmiş malzemelere uygulandığı gibi malzemenin toz boyutuna da uygulanır. Genellikle toz sinterleme işlemi olarak bilinen bu yöntem iki amaç için uygulanır: (i) kalsinasyon (Patel, et al., 2001), (ii) faz dönüştürme (Hernandez-Velez, et al., 1995). Kalsinasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılır (600°-800°C). Yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemleri daha çok sinterleme olarak isimlendirilir. Bu ısıtma süreci ile seramik tozuna yeni özellikler kazandırmak mümkündür. Malzemenin kazanacağı yeni özellikler çok farklı olabilir ancak en genel şekli ile yeni kristal fazlara dönüşmüş seramik tozu fiziksel ve kimyasal açıdan daha avantajlı özellikler kazanabilir. Yeni özelliklere sahip bu seramik tozları teknik seramik malzeme üretiminde alternatifler sunabilir.

Gözenekli seramiklerden kullanım yerlerine göre farklı özellikler istenebilmektedir. Ancak gözenekli malzeme hangi sistemde kullanılırsa kullanılsın daha gözenekli ve mekanik açıdan dayanıklı olması istenir, ayrıca malzemenin gözenek boyutunun birbirine yakın olması arzu edilir. Asidik ortamda veya yüksek sıcaklığa maruz kalan sistemlerde kullanılan gözenekli seramik malzemeler ayrıca bu ortamlara dayanacak özellikler taşımalıdır. Bu tip filtrelerin üretiminde genellikle SiO<sub>2</sub> tozlarının β-kristobalit formu kullanılmaktadır. Kristobalit kimyasal açıdan asit ortamlara dayanıklı ve termal genişlemesi en az olan SiO<sub>2</sub> türüdür. Kristobalit genellikle kristalin-kuvars, flint, diatomitik kil veya kaolin gibi doğal oksitlerden sıcaklık etkisi ile faz dönüşümü sağlanarak üretilir. Bu oksitler yüksek oranda α-kuvars içerirler, kuvars sıcaklığın etkisi ile önce β-kuvars, daha sonra β-kristobalit'e dönüşür. Buradan üretilen tozlar genellikle yüksek-kristobalit-SiO<sub>2</sub> (tekto-slikat) olmaktadır. Faz transformasyonu sinterleme sıcaklığı, zaman ve başlangıç malzemesinin; kristalle yapısı ve kimyasal kompozisyonu gibi özelliklerine bağlıdır.

Saf kuvarsın kristobalite dönüşümü sonucu oluşan iyi bir kristallenme 1400°C'den daha yüksek bir sinterleme sıcaklığını gerektirmektedir. Buna karşılık flint oldukça düşük sıcaklıklarda bu dönüşümü gerçekleştirir (Shoval, et al., 1997): 1000°C'de 1 saat sinterlemeden sonra kristobalit oluşumu ancak gözlenmiş ve transformasyon yaklaşık olarak 1300°C'de 24 saat sinterlemeden sonra tamamlanmıştır. Flint'te gözlenen bu düşük sıcaklık faz dönüşümü yapı içerisinde bulunan kristal kusurları ve çekirdeğe yardımcı olan tane sınırlarına bağlıdır. Düşük sıcaklıklardaki faz dönüşümlerinde aynı özellikler diatomitik killerde

daha fazla görülmüştür (Christensen, et al., 2001). Kaolenler de bu amaç için kullanılır ancak kaolen öncelikle iyon değişimine tabi tutulur, böylece zeolitik yapı kazanır daha sonra ısı süreçleriyle kristobalit yapı elde edilir (Chandrasekhar and Pramada, 2002).

Doğal zeolitler mikroyapılarını 800°C sinterleme sıcaklığına kadar korurlar (Katsuki and Furuta, 2000). Bu sıcaklıktan sonra amorf yapıya dönüşürler, kristallenmeleri ise daha yüksek sıcaklıklarda ancak zayıf kristallenme şeklinde oluşmaktadır. Bu çalışma ile doğal zeolitlerin amorf yapısı yüksek miktarda ortama ilave edilen kuvars tarafından önlenerek ve bu amorf yapının kuvars tane sınırında kristallenme meydana getirerek daha düşük sıcaklıklarda kuvarsın kristobalit fazına dönüşmesi sağlanacaktır. Bu amaçla yüksek saflıktaki kuvars (99.09% SiO<sub>2</sub>) ve zeolit bir türü olan klinoptilolitten oluşan karışım bilyalı değirmende 80 saat yaş olarak öğütülmüş ve toz numune 1000°C, 1100°C ve 1200°C gibi farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Numunelerin faz kompozisyonu, yoğunluğu ve özgül yüzey alanları belirlenmiştir.

## 2. ZEOLİTLER

Zeolitler, kafes yapılı silikatlar grubundadır. Kristal yapıları ile dikkat çekerek adsorbant ve iyon değiştirici olarak kullanılmak istenmişlerdir. Yapılan çalışmalarda zeolitlerin kanal çaplarında daha küçük boyutlu molekülleri adsorbantabilecekleri saptanmıştır (Breck, 1974). Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO<sub>4</sub> veya AlO<sub>4</sub> ün tetraederleridir (dörtüzlüleridir). Zeolitler bu dörtüzlülerin üç boyutta sonsuz bağlanmaları ile oluşan temel silikat yapısına sahiptirler. Bunlar sıcaklık arttıkça (başlangıç 100°C) suyunu kaybedip gözenekli bal peteği yapısına dönüşürler.

Zeolit mineralinin en önemli özelliği boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı veya gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen molekül eleği olmalarıdır. Sıcaklık arttıkça kuvars ve kendi bünyesinden ileri gelen Si<sup>4+</sup> zeolit kanal açıklığındaki diğer (+) yüklü iyonların (daha büyük çaptaki) yerini alarak açıklığın artmasına sebebiyet verir. Yani zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar içerdikleri katyonlara bağlıdır. (Meier, 1968). Zeolitler 100°C - 350°C de ısıtıldıklarında yapıdaki su molekülleri, zeolit kristal yapısını bozmaksızın uzaklaşırlar. (Breck 1974).

Kristal yapılarında belirgin bir değişiklik göstermeyen, buna karşılık sıcaklığa bağlı olarak devamlı bir ağırlık kaybına sahip olan zeolitler; şabazit, mordenit, eriyonit ve

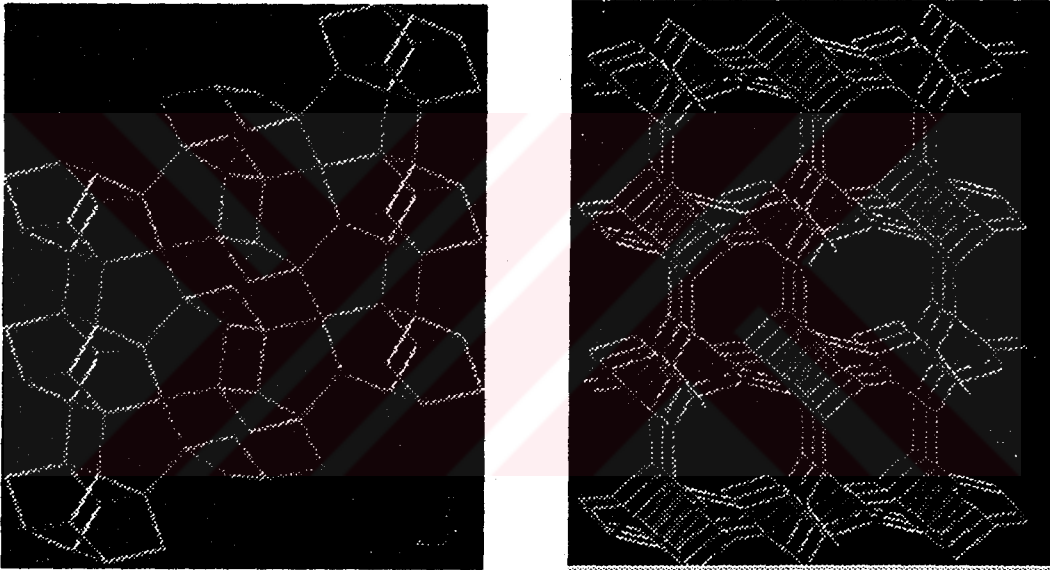
klinoptilolit' dir. Bunlar 700° C-800° C ye kadar olan sıcaklıklarda dehidratasyon-rehidratasyon özelliklerini koruyabilmektedirler. ( Breck, 1974).

Klinoptilolit doğal zeolitin bir türüdür. Klinoptilolit, kimyasal elek, gaz absorplayıcı, yem katkı maddesi, koku kontrol malzemesi ve su filtresi olarak içme ve akvaryum sularında kullanılmaktadır. Klinoptilolit, büyük gözenek hacmi, uçtaki sıcaklıklara dayanıklılığı, kimyasal olarak nötral ana yapısı nedeni ile yukarıdaki uygulama alanlarına uymaktadır. Klinoptilolit uzun yıllardan beri yem katkısı olarak, büyükbaş, domuz, at ve kümes hayvanlarında kullanılmaktadır. Yem içindeki mikroplar, küller ve mikroskopik parazitler tarafından üretilen toksinleri adsoplayarak yemlerin daha verimli olmasını sağlar. Aynı şekilde gerçek yiyeceklerde de denenmektedir. Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler Çizelge 2.1'de verilmektedir. (Esenli ve Özpeker,1992 ).

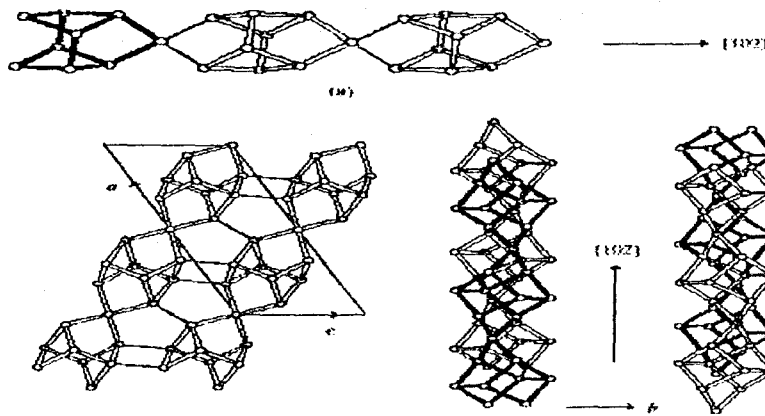
Çizelge 2.1. Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler

Kimyası	$(Na,K,Ca)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$ Hidrate, sodyum, potasyum, kalsiyum aluminosilikat
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Tekno silikat
Grubu	Zeolit (Heulandite)
Renk	renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam
Kristal sistemi	monoklinik 2 / m
Sertliği	3.5 – 4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2.2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvarts apofilite, opal, kil, pirit, halit, mordenit, heulandit, şabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardite, filipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu yerler	Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan

Klinoptilolit, amonyak ve diğerk toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplamaktadır. Bu nedenle sağılık nedenleri veya kokudan kurtulmak amacıyla filtre görevi görmektedir. Klinoptilolit, camsı maddelerin kristal malzemelere dönüşmesi (devitrifikasyon) şeklinde, volkanik cam ve tüflerden oluşmaktadır. Tüfler volkanik küllerdir. Camsı yapılar, sıcakta tuzlu sularla reaksiyona girince devitrifikasyon oluşumu gerçekleşir. Klinoptilolit volkanik kayalar içinde de basalt, rilyolit ve andesit şeklinde oluşmaktadır. Derin denizlerde değişik bir şekli olan filipsit şeklinde, çökelti halinde borat mineralleri ile birlikte oluşmaktadır. Klinoptilolit'in latince anlamı eğik hafif taşıdır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir. ( Göktekin, 1995).



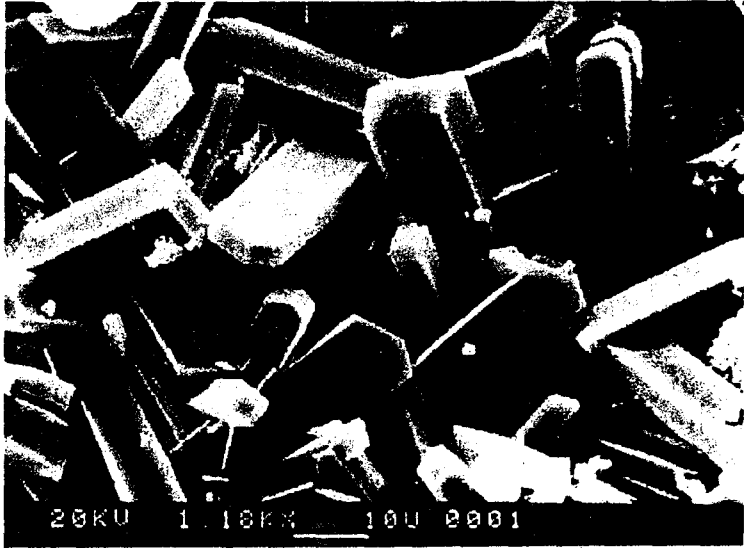
Şekil 2.1.a. Klinoptilolit'in Şematik Görünümü



Şekil 2.1.b. Klinoptilolit Mineralinin Şematik Görünümü

Klinoptilolit, heulandit ile çok yakın iki minarel türüdür ve birbirlerine karıştırılmaktadır. Farklılıkları, klinoptilolitin potasyum miktarının bir miktar daha yüksek, silis miktarının ise biraz daha fazla olmasıdır. Bazı mineraloglar bu ikisini aynı mineral olarak değerlendirilmesi gerektiğini savunurlar. Bu minerallere ait şematik görünümür Şekil 2.1.a. ve Şekil 2.1.b 'de verilmektedir.

Klinoptilolitin yapısı heulandite çok benzemekte ve tabakalı yapıdadır. Her ikisi de tektosilikat yapısındadır ve her oksijen ya silis veya alüminyum iyonu ile çevrilmiştir.  $[Al+Si]/O = \frac{1}{2}$  'dir. Tabakalı yapı gösterir.



Şekil 2.2. Klinoptilolit Mineralinin SEM Görüntüleri

Tabakalar birbirlerine birkaç yerinden bağlıdır ve araları oldukça açıktır. Tabakalar 8-10 kenarlı açık halkalardan oluşmaktadır. Bu halkalar, istiflenerek tabakalar oluşturur, tabakalar da istiflenerek kristal içinde kanal ve boşluklar oluşturur. Kanalların boyutları, bazı molekülleri geçirip bazılarını geçirmediği için kimyasal elek görevi görmektedir. Zeolitin yapısı bir çvin yapısı gibidir. Evin yapısındaki gibi zeolitin yapısında da kapılar, pencereler, duvarlar ve tavan vardır. Evin içindeki eşyalar ve insanların yerini de su ve iyonlar almıştır. Bunlar zaman zaman yapıdan çıkar ve tekrar yapıya girerler.

### 2.1.Doğal Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Yapıları

Zeolitler 1756 yılında İsveç’li mineralog Frederich Cronstedt tarafından bulunmuştur. İlk bulunan zeolit numuneleri volkanik (igneous zeolite) orijinli olanlardır. Daha sonra hidrotermal ve çökerme yolu ile “sedimenter zeolit” oluşumlar da bulunmuştur. Ülkemizde ise varlıkları ilk defa 1971 yılında tespit edilmiştir. Zeolitler dünyada ancak, 1960’lı yıllardan sonra ticari olarak üretilip pazarlanmaya başlanmıştır.

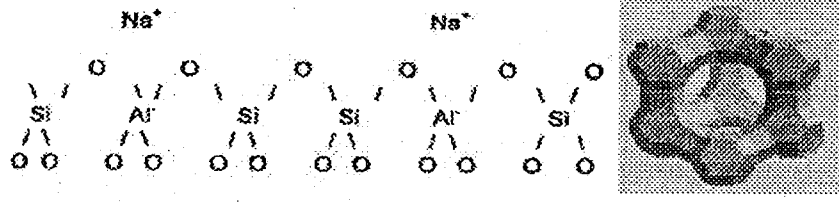
Belli bir kristalinitede, saf ve düzgün yapılı sentetik zeolitler ilk defa 1930 yılında sentezlenmiştir. Üretimleri ise 1948 yılında gerçekleştirilmiştir. Bunların doğal zeolitlerle eş değerleri yoktur. Sentetik zeolitlerin 150’den fazla türü vardır. ( Industrial Minerals, December 2000).

Zeolitler çerçeve yapılı, (Al-O-Si) kristal silikatlar grubundandır. Zeolitlerin yapıları boşluklar içermekte olup, bal peteği veya kafes görünümündedirler. Bu boşluklarda çeşitli kationlar ve su bulunabilmektedir. Kationlar genellikle alkali ve toprak alkali metallerdir. Zeolitlerin bal peteği veya kafes yapısı, 2-12 Å arasında kanal veya boşluk boyutuna sahiptir. Kationlar zeolitlere zayıf bağlarla bağlı olduklarından iyonlarını kolaylıkla değiştirebilmektedirler. Bu nedenle zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılabilirler. Gözeneklerinin içindeki su molekülleri de ısıtılarak kolaylıkla zeolitik yapıyı terk etmekte veya tekrar adsorblanabilmektedir.

Araştırma grupları tarafından belirlenen doğal zeolit minerali sayısı 48 olarak bildirilmiştir. Bunların içinde en bilinenleri: analsim, şabazit, klinoptilolit, eriyonit, ferrierite, heulandite, mordenit, stilbit ve filipsit’dir.

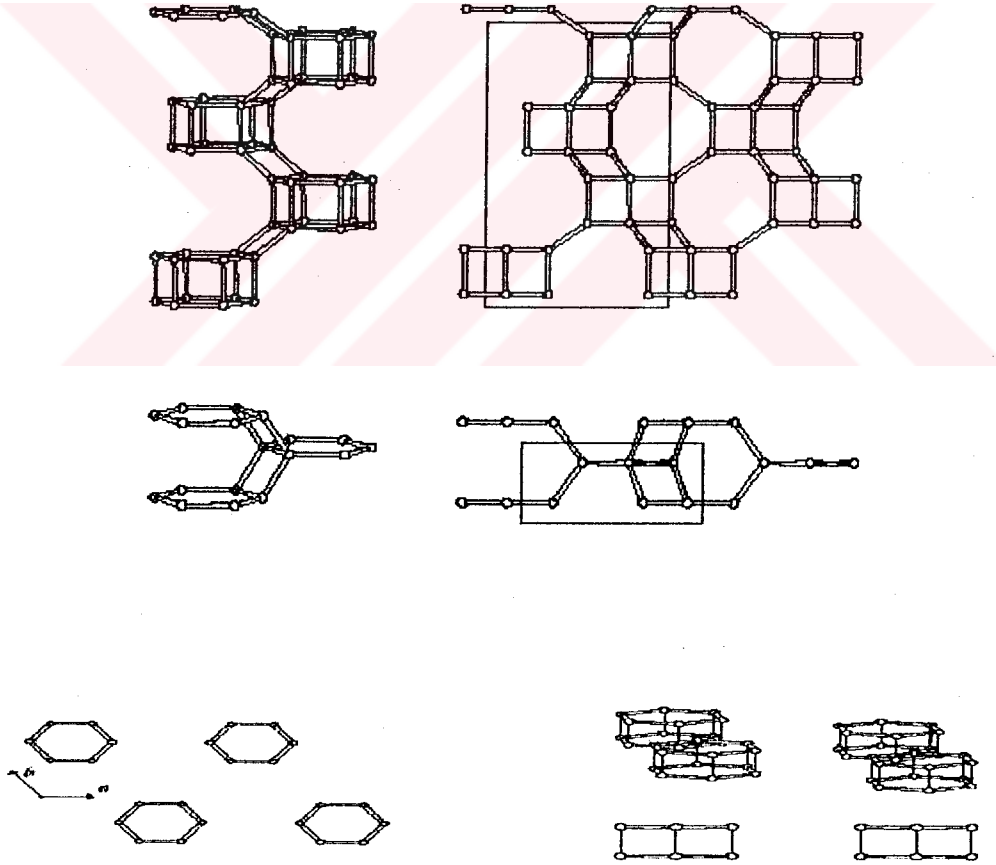
Zeolit yapısında “temel yapı birimi”  $SiO_4$  veya  $AlO_4$  dörtyüzlüdür. Bu birimde merkezde Si veya onunla yer değiştirebilen Al atomları, köşelerde ise oksijen atomları vardır.





Şekil 2.1.1. SiO<sub>4</sub> veya AlO<sub>4</sub> Dörtüzlülerinin Kimyasal Formülleri ve Zeolit Yapısında Temel Yapı Birimi

Bu dörtüzlülerin çeşitli şekillerde bir araya gelmeleri ve düzleşmeleri sonucu “ikincil yapı birimi” denilen tek veya çift-dörtlü, beşli ve altılı dörtüzlülerden meydana gelmiş birimler oluşur. İkincil yapı birimlerinin bir araya gelmesi ile çeşitli çokyüzlüler (polihedr) ve sonuçta bu çok yüzlülerin bileşimi ile, zeolitlerin üç boyutlu boşluklu, iskelet yapıları ortaya (Şekil 2.1.2.) çıkar.



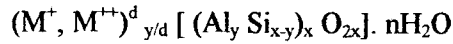
Şekil 2.1.2. Zeolit iskelet yapılar

Zeolitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine temel oluşturan kanal ve boşluklar çok yüzlülerin arasındaki boşluklardır. Yapı içinde tek tip kanal olabileceği gibi, farklı boyutlu



birkaç tip kanal da bulunabilir. Zeolit yapısındaki boşluk ve kanallarda katyonlar ve su molekülleri bulunur. Katyonların zeolit yapısındaki yerleri bellidir. Ancak, zeolit mineral türleri arasında farklılık gösterirler. Bazı katyonlar ise kolay değiştirilemeyen yerlerde, yani çok yüzlü yapı içindedir ve bunlar iyon değişiminde rol almazlar. Yapıdaki su molekülleri ise genellikle 100-400 °C arasındaki dehidrasyon sonucunda yapıyı terk ederler. Ancak, bu sıcaklıkta suyunu kaybeden zeolitik yapı iskeleti bozulmaz. Su moleküllerinin yapıdan uzaklaştırılması sonucu tüm hacmin yarısına varan oranlarda boşluk elde edilmesi mümkündür.

Dörtüzlülerin oluşturduğu iskelet, katyonlar ve su molekülleri hep birlikte aşağıdaki formülde görüldüğü şekilde bir genel zeolit birim hücresi kimyasal formülünü oluştururlar.



Burada  $M^+$  genellikle Na, K, Li,  $M^{++}$  ise genellikle Ca, Mg, Fe, Ba, Sr'dir. Si ile değişebilen Al kadar eşdeğeri katyon bulunur. İskelet yapıda genellikle Al'nin 2-5 katı değişebilen Si vardır. Si ve Al'nin toplamının iki katı kadar oksijen atomu yer alır. Dolayısı ile Si/Al oranları farklı olan ve değişik katyonlar içeren doğal zeolit mineralleri vardır. Bu farklı oluşumların nedenleri yüzeysel ayrışma, diyajenez, düşük derece metamorfizması, hidrotermal ve magnetik (analsim için) koşullardır ( Sheppard and Gude, 1973).

Zeolitleşmeyi denetleyen faktörler; temel yapı birimini oluşturan kimyasal bileşikler ve düzenlenişi, yapının minerolojik bileşimi, porozitesi, permeabilitesi, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, temas halinde bulunduğu sıvıların özellikleridir (pH, tuzluluk, v.b.). Volkanik camların çözünmesi ile oluşan çözümlerden, çeşitli faz dönüşümleri ile zeolitler oluşmaktadır. Örneğin, killerin ve küllerin zeolite dönüşmesi ile çeşitli türler oluşabilmektedir. Özellikle volkanik küllerin zeolit içerdikleri gelişen analiz teknikleri ile 1950'den sonra anlaşılmıştır. Alkali göllerde ve sıcak yeraltı sularında da çökelti şeklinde zeolit oluşumlarına rastlanmıştır. Zeolit yataklarının oluşumları, ortamlarına göre şu gruplarda toplanabilir. ( Köktürk ve Yılmaz, 1994).

- a) Suyu tuzlu göllerde, volkanik malzemenin birikip göl suyu ile reaksiyonu sonucu oluşan yataklar.
- b) Tatlı veya tuzlu göllerde volkanik malzemenin birikip, göl içindeki kimyasallarla reaksiyona girmesi sonucu oluşan yataklar.
- c) Kıyıda veya deniz derinliklerinde volkanik malzemenin reaksiyonu ile oluşan yataklar.
- d) Gömülme metamorfizması ile Al-Si'li malzemelerden çökeltme yolu ile oluşan zeolitler.

Doğal zeolitler sıvı taşıyıcı, atık su ürünleri, oksijen eldesi, kağıtçılık, tarım ve besicilik alanlarında adsorban ve iyon değiştirici olarak kullanılmaktadır. Doğal zeolitlerin kullanımında mineral tipi, kimyası, iç yüzey alanı, boşluk hacmi ve boyutu, tane boyutu ve bunlara bağlı olarak iyon değişimi ve adsorbsiyon kapasiteleri gibi nitelikler önemlidir. Doğal zeolitlerin bazılarının fiziksel özellikleri Çizelge 2.1.1.'de verilmektedir. ( DPT: 2421-OIK 480, 1996).

Çizelge 2.1.1. Zeolit Minerallerinden Başlıcalarının Fiziksel Özellikleri

İsim	Formül	Boşluk kısmı (%)	Özgül ağırlık (gr/cm <sup>3</sup> )
Analsim	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> ).16H <sub>2</sub> O	18	2.24-2.29
Şabazit	Ca <sub>2</sub> [(AlO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> ].18H <sub>2</sub> O	47	2.05-2.10
Klinoptilolit	(Na <sub>3</sub> .K <sub>3</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O	34	2.16
Erionit	(Na,Ca,K) <sub>9</sub> (Al <sub>9</sub> Si <sub>27</sub> O <sub>72</sub> ).27H <sub>2</sub> O	35	2.02-2.08
Fojasit	Na <sub>58</sub> (Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>384</sub> ).24H <sub>2</sub> O	47	-
Ferrierit	(Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> )(Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> ).18H <sub>2</sub> O	28	-
Hölandit	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> ).24H <sub>2</sub> O	39	2.18-2.20
Lamontit	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> ).16H <sub>2</sub> O	34	2.20-2.30
Mordenit	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>40</sub> O <sub>96</sub> ).24H <sub>2</sub> O	28	2.12-2.15
Filipsit	(NaK) <sub>10</sub> (Al <sub>10</sub> Si <sub>22</sub> O <sub>64</sub> ).20H <sub>2</sub> O	31	2.15-2.20

### 3. KUVARS VE FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Kuars, bir silisyum ve oksijen bileşiği olan silisin kristal yapılı özel bir biçimdir. Kimyasal formülü SiO<sub>2</sub>'dir. Yapısında %46.75 Si, %53.25 oranında O<sub>2</sub> bulunur. Özgül ağırlığı 2.65, mol ağırlığı 60, sertliği mosh'a göre 7'dir. Hegzagonal sistemde kristalleşir. Eridiği ortamda genleşme katsayısını düşürücü etki yapar. Çoğu asit ve bazlardan etkilenmez. İskelet yapısını oluşturarak malzemeyi deformasyona karşı korur.

**Çizelge 3.1.** Kuvarın yüksek sıcaklıklarda dönüşümleri (Arcasoy, 1983)

Dönüşüm	Sıcaklık (°C)
$\alpha$ -kuvars $\rightarrow$ $\beta$ -kuvars	573°C
$\alpha$ -kuvars $\rightarrow$ $\alpha$ -tridimit	870°C
$\beta$ -kuvars $\rightarrow$ $\beta$ -kristobalit	1470°C
$\beta$ -kristobalit $\rightarrow$ $\alpha$ -kristobalit	230°C

#### 4. MALZEME VE YÖNTEM

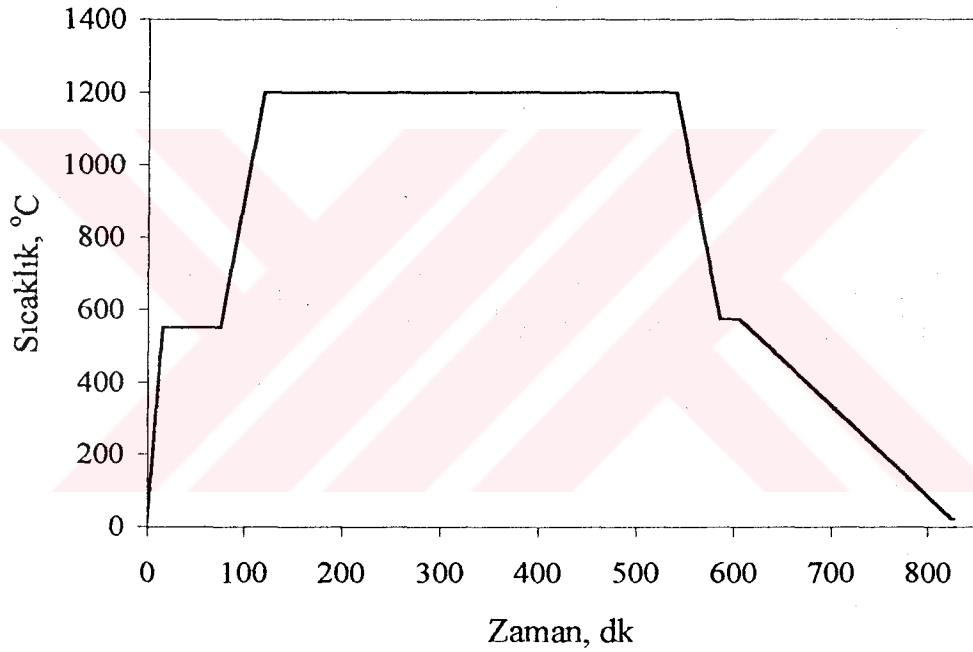
Bu çalışma kapsamında kullanılan oksitler kuvars ve zeolit olup, kuvars Çanakkale-Ezine bölgesinden temin edilmiştir. Bu malzeme oldukça saf özelliktedir (99.09% SiO<sub>2</sub>). Diğer hammadde doğal zeolit olup Manisa-Göğdes yöresinden temin edilmiş olup klinoptilolit türü bir zeolit'tir. Bu iki oksit ağırlıkça %25 oranında zeolit olacak şekilde karıştırılmış ve alumina bilyalı değirmende yaş olarak 80 saat süre ile öğütülmüştür. Değirmenden alınan karışım susuzlaştırılmış, kurutulmuş ve 90  $\mu$ m'luk elekten elenerek 1000°C, 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarda kamara fırında sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası topaklanan tozlar havanda 30 dakika süre ile öğütülerek dağıtılmıştır.

Hammaddelerin kimyasal analizi XRF (XRD-Rigaku) cihazı ile yapılmıştır. Değirmende öğütülmüş karışımın ve daha sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve havanda 30 dakika süre ile tekrar öğütülmüş malzemelerin tane boyut dağılımı analizleri lazer yöntemiyle ölçülmüştür (Malvern). Aynı malzemelerin özgül yüzey alanları azot adsorpsiyonu tekniği (BET analizi) ile Micromeritics flowsorb II-2300 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Aynı malzemelerin yoğunlukları ise piknometre yardımı ile belirlenmiştir.

Yüksek sıcaklıkta sinterlenerek üretilen seramik tozundan gözenekli seramik malzeme üretilmiştir. Bu amaçla presle kuru şekillendirme yapılmıştır. Şekillendirme basıncı 225 MPa olup, şekillenen malzemenin boyutları dikdörtgen formundadır (120mm x 50mm x 9mm). Şekillendirilen malzeme kamara fırında 1200°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Buradan elde edilen malzemenin mekanik dayanımı, açık porozitesi, gözenek boyut dağılımı ve yoğunluğu tespit edilmiştir. Sinter malzemenin mekanik mukavemeti Ceramic Instruments Mor-3E cihazı ile

ölçülmüştür. Sinter bünyenin açık porozitesi Arşimet prensibine göre belirlenmiştir. Aynı malzemenin gözenek boyutu ve boyut dağılımı civalı porozimetre (Micromeritix Autopore II 9220) ile tespit edilmiştir.

Toz sinterleme ve daha sonra şekillendirilmiş tozun sinterlenmesi kamara fırında Şekil 4.1.'de görülen ısıtma/soğutma oranlarına göre yapılmıştır. Kuvarsın 573°C'deki termal genişmesi ( $\alpha$ -kuvarstan  $\beta$ -kuvars'a dönüşmektedir) dikkate alınarak bu sıcaklıklarda fırın kısa süreli sabit sıcaklıkta bekletilmiştir. Fırının ısıtılması ve soğutulması süreleri dışında malzemelerin fırın içinde bekleme süreleri 7 saat olarak alınmıştır.



**Şekil 4.1.** Toz sinterleme ve şekillenmiş malzemenin sinterlemesinin yapıldığı fırın rejimi (örnek: 1200°C).

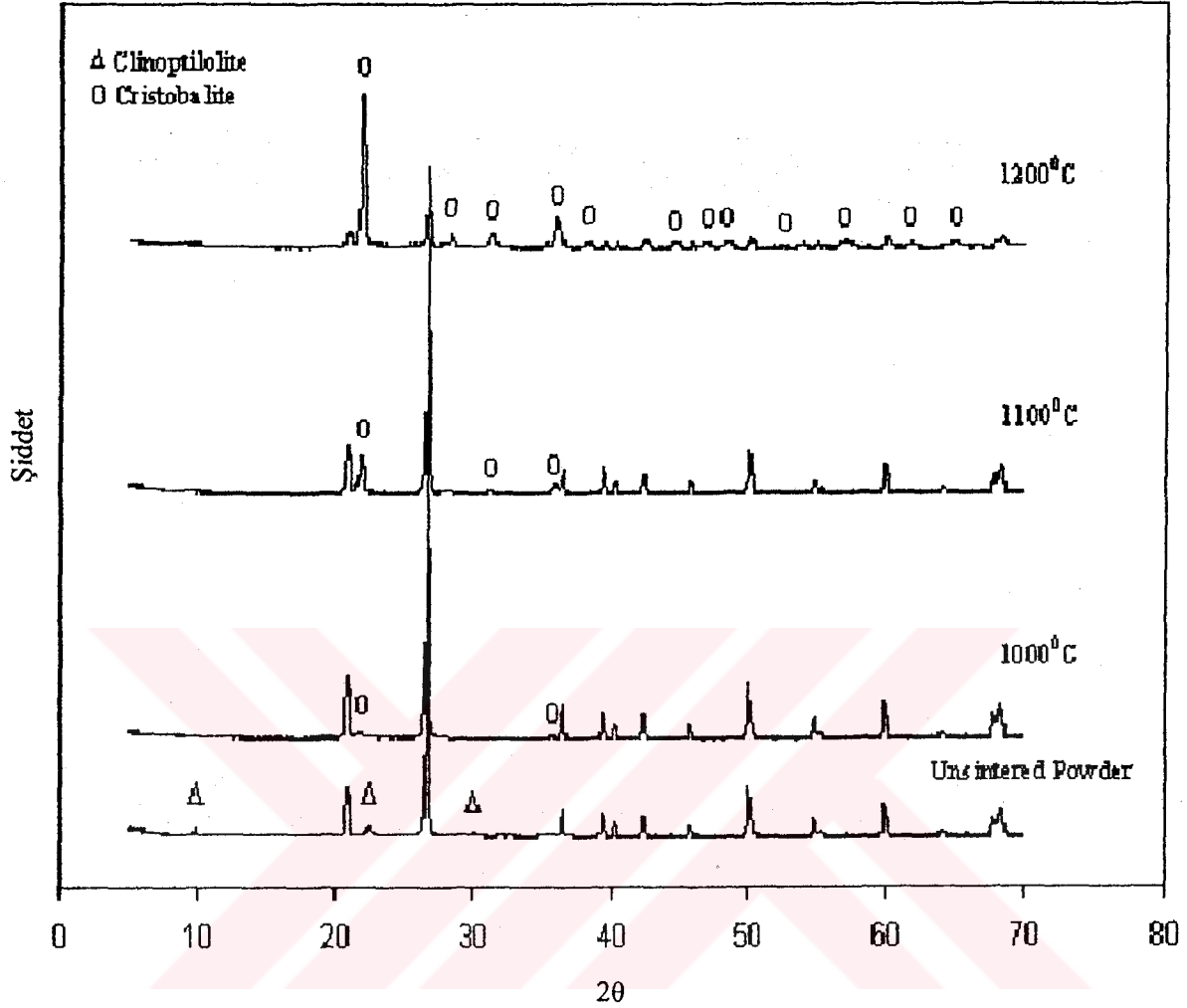
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ham malzemenin kimyasal kompozisyonu, boyut ve özgül yüzey alanı ölçüm sonuçları Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Kuvars yüksek saflıktadır (%99.09 SiO<sub>2</sub>), kullanılan zeolit'inde silika oranı yüksektir (67.42% SiO<sub>2</sub>), ayrıca zeolit alkali oksitler içermektedir. Kuvars ve zeolit karışımı bilyalı değirmende yaş olarak öğütülmüş ve numuneler daha sonra farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir (1000°, 1100° ve 1200°C).

**Çizelge 5.1.** Ham tozun kimyasal kompozisyonu, boyut ve özgül yüzey alanı sonuçları.

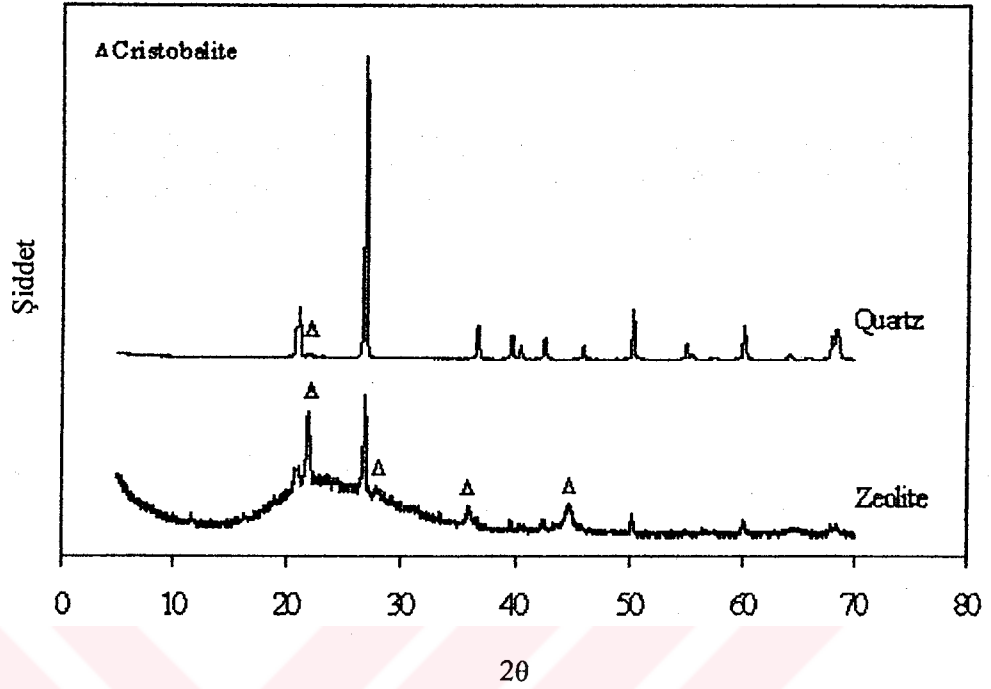
Kimyasal kompozisyon		
Oksit, %	Zeolit	Kuvars
SiO <sub>2</sub>	67.42	99.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.89	0.14
CaO	2.92	0.02
K <sub>2</sub> O	2.34	0.02
MgO	1.20	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.99	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.05
Ateş zaiyatı	9.55	0.32
Özgül yüzey alanı	2.5 m <sup>2</sup> /gr	41.7 m <sup>2</sup> /gr
Boyut	<43 µm	<145 µm

Öğütme işlemi sonrası (sinterleme öncesi) kuvars-zeolit karışımının ve aynı malzemenin farklı sıcaklıklarda (1000°, 1100° ve 1200°C) sinterlendikten sonraki faz kompozisyonları Şekil 5.1.'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Ham ve sinterlenmiş tozların faz kompozisyonları.

Öğütme işlemi sonrası kuvars-zeolit karışımının faz bileşimi  $\text{SiO}_2$  ve klinoptilolit olarak belirlenmiştir. Elde edilen XRD sonuçlarına göre  $\text{SiO}_2$  pikleri hem zeolite hem de kuvars'a aittir, klinoptilolit piki ise zeolit'e aittir. Aynı malzemenin 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi sonucu ortamda kristobalite oluşumu başlamıştır, kristobalite oldukça küçük bir XRD piki olarak görülmektedir. Sinterleme sıcaklığı 1100°C'ye çıkartıldığında kristobalite oluşumu artmaktadır. Kristobalite fazının oluşumu büyük oranda 1200°C sıcaklıkta meydana gelmiştir. Bu sıcaklıkta üretilen seramik tozu içerik itibarıyla yüksek kristobalitle olarak sınıflandırılabilir. Bu tür malzemeler endüstriyel olarak yüksek-kristobalite- $\text{SiO}_2$  seramik tozu (tekto-silikat) olarak bilinmektedir. Bu seramik tozu gözenekli seramik malzeme (filtrasyon uygulamaları) için uygun bileşimdedir. Seramik tozunun fiziksel özellikleri daha sonraki bölümlerde sunulacaktır.



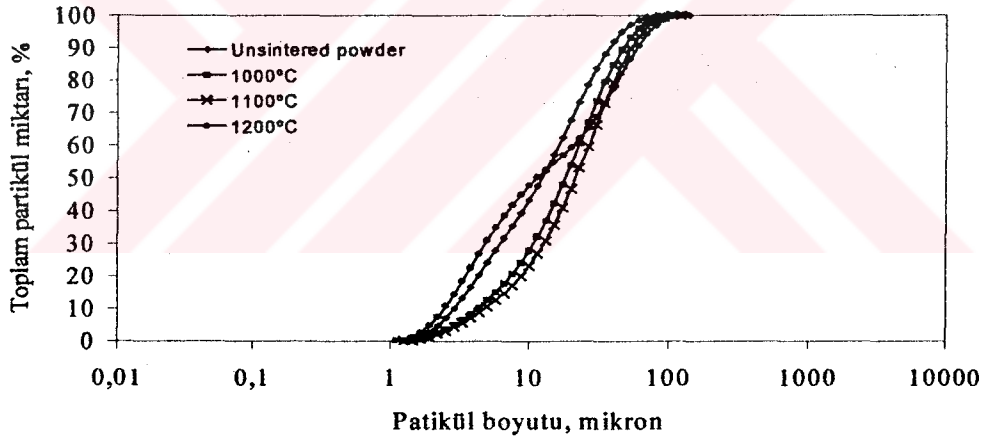
Şekil 5.2. Kuvars ve zeolit tozlarının 1200°C’de sinterlenmesi sonrası faz bileşimleri.

Kuvars-zeolit seramik tozunun 1200°C’de sinterlenmesi ile elde edilen yüksek kristobalit içeriğinin, hammaddelerin kristal yapılarının doğal bir sonucu mu yoksa karışım özelliklerinden mi kaynaklandığının ortaya konulması amacıyla, kuvars ve zeolit tozları ayrı ayrı üretilmiş ve 1200°C’ye sinterlenmiştir. Kuvars ve zeolit tozlarının faz kompozisyonları Şekil 5.2.’de görülmektedir. Her iki tozda da SiO<sub>2</sub>’in β-kristobalit formu görülmektedir. Kuvars numunesinin kristobalit piki çok küçük, zeolit ise büyük ölçüde amorf faza dönüşmüştür. Bu özellikleri ile her iki tozun yüksek-kristobalit seramik tozu sınıfında tanımlanması mümkün gözükmemektedir. Karışım halindeki kuvars ve zeolit tozunun aynı sıcaklıkta yüksek-kristobalit içerikli bir seramik tozuna dönüşmesi bu faz dönüşümünün karışım özelliklerine bağlı olduğu sonucunu vermektedir.

Karışım şeklinde sinterlemenin avantajları yalnızca kuvarsın kristobalite dönüşümünde sağlanan başarı olarak kalmamıştır. Sinterleme işlemi sonrası elde edilen numune özellikleri de önem taşımaktadır. Karışım şeklinde sinterleme seramik tozunun toz formunu dikkate değer ölçüde etkilememiştir. Sinterleme işlemi sonrası topaklanan tozlar kolayca dağıtılabilmektedir. Aynı şartlarda zeolit tozunun sinterlenmesi sonucu ortaya çıkan malzeme ise toz formunu tamamen kaybetmektedir. Buradan üretilecek toz ilave öğütme işlemi gerektirecektir. Zaten zeolit tek başına yüksek kristobalit tozu üretimi için uygun özelliklere de sahip değildir. Zeolit yalnız başına sinterlendiğinde düşük sıcaklıklarda oluşan amorf fazın kristallenmeyi önlediği

tahmin edilmektedir. Zeolit'in %75 oranında kuvars ile karıştırılması sonucu amorf yapı ortama dağıtılmış ve kuvars parçalarının etrafında ergime bölgeleri oluşturarak kristallenmeyi hızlandırmıştır. Bu yöntem ile kuvars'ın kristobalit dönüşüm sıcaklığı oldukça düşük dereceye indirilmiştir (1200°C).

Sinterleme sıcaklığının kuvars-zeolit seramik tozu karışımı fiziksel özelliklerine etkisini ortaya koymak amacı ile sinterleme sonrası agat'ta öğütülen numunelerin boyut dağılımları, yoğunlukları ve özgül yüzey alanları belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar ya ham karışım (sinterlenmemiş) yada düşük derece sinterleme (800°C sıcaklıkta; ilave deney) sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Boyut dağılımlarının karşılaştırmalı sonuçları Şekil 5.3.'de verilmiştir. 1200°C sıcaklıkta sinterlenmiş numunenin tane boyut dağılımına bakıldığında ince tanelerin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bunun sebebi tozların daha fazla kristallenmelerine bağlanmaktadır. Bu tane boyut dağılımına sahip malzemenin şekillendirme süreçlerinde daha iyi paketlenmeye imkan vereceği tahmin edilmektedir.



Şekil 5.3. Ham ve sinter tozların tane boyut dağılımları

Sinterleme sıcaklığının seramik tozu özgül yüzey alanı ve yoğunluğuna etkisi Çizelge 5.2.'de görülmektedir. Toz sinterleme işlemi 800°C'de yapıldığında seramik tozunun yüksek özgül yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Yüksek yüzey alanı zeolit'in bu sıcaklık değerinde mikroyapısını koruduğunu göstermektedir. Yüksek sinterleme sıcaklığında (1200°C) yüzey alanının 0.44 m<sup>2</sup>/g gibi oldukça düşük değere inmesi ise her bir kuvars parçasının iyi sinterlendiğini göstermektedir. Sinterleme sırasında zeolit'in oluşturduğu amorf faz ortamda iyi dağılmış ve kuvars parçalarının sinterlenmesini daha sonrada kristallenmesini ( $\beta$ -kristobalit)



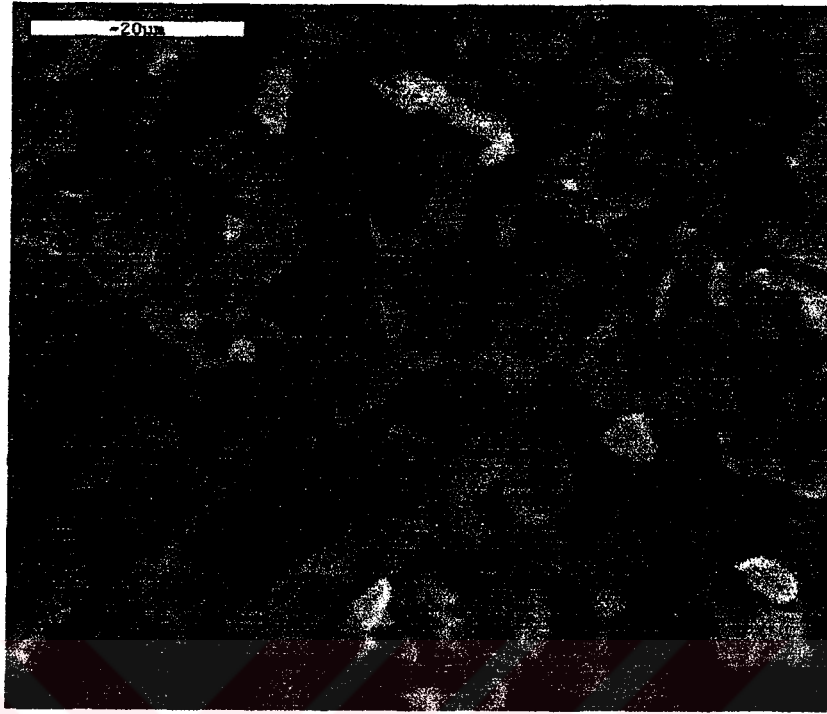
sağlamıştır. Bu kristallenmeye bağlı olarak seramik tozun yoğunluğu da azalmıştır. Bilindiği gibi kristobalit'in yoğunluğu düşüktür.

**Çizelge 5.2.** Farklı sıcaklıklara sinterlenmiş karışım seramik tozunun spesifik yüzey alanı ve yoğunluk değerleri.

Toz sinterleme sıcaklığı, °C	800	1000	1100	1200
Spesifik yüzey alan, m <sup>2</sup> / gr	8.64	1.17	1.22	0.44
Spesifik yoğunluk, g /cm <sup>3</sup>	2.56	2.50	2.42	2.27

Yukarıda sunulan deney sonuçları, gözenekli seramik malzeme üretimi için en uygun tozun 1200°C sıcaklıkta sinterlenmiş kuvars-zeolit karışımından elde edildiğini göstermektedir. Bu seramik tozunun kristobalit oranı yüksek, özgül yüzey alanı ve yoğunluğu düşüktür. Bu yeni seramik tozu gözenekli seramik malzeme üretimi için araştırılmıştır. Bu amaçla 225 MPa basınç altında şekillendirilmiş ve bu şekillenen malzeme 1200°C sıcaklıkta sinterlenmiştir. Arşimet tekniği ile açık porozite değerleri ölçülmüş ve ölçüm sonucu %48.47 olarak bulunmuştur. Aynı malzemenin mukavemet değeri 142.44 kg/ cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Malzeme tekrar öğütülerek piknometre yardımı ile yoğunluğu belirlenmiştir. Bu değer 2.17 g/cm<sup>3</sup> olarak ölçülmüştür. İkinci sinterleme sonrası malzeme toz formundan daha düşük değerde yoğunluğa sahip olmuştur (Bkz. Çizelge 5.2.). Bu sonuç ikinci defa yapılan bu sinterleme ile malzemenin daha fazla kristallendiğini göstermektedir.

Şekillenmiş malzemenin mikroyapısı Şekil 5.4.'den görülmektedir. Kırık yüzeyden alınan bu fotoğraf düzenli gözenek yapısına sahip bir mikroyapının elde edildiğini göstermektedir. Aynı malzemenin gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı Hg-porozimetresi ile ölçülmüştür. Malzemenin ortalama gözenek boyutu 1.37 µm, bu gözeneklerin en küçük ve en büyük boyutları 0.5-3 µm gibi dar bir aralıkta oluşmuştur. Bu bulgular kuvars-zeolit birlikte öğütülüp, toz şeklinde 1200°C'de sinterlendiğinde elde edilen seramik tozunun, mikrogözenekli seramik malzeme üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılmasının mümkün olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. Toz sinterlemesi 1200°C'de yapılmış kuvars-zeolit karışımından üretilen gözenekli seramik malzemenin kırık yüzey SEM fotoğrafı.

## 6. SONUÇLAR

Kuvars-zeolit tozu karışımından kristobalit içeriği yüksek seramik tozu üretimi düşük sıcaklıkta (1200°C) gerçekleştirilmiştir. Kuvars veya zeolit tozları ayrı ayrı sinterlendiğinde ekonomik değer ifade etmeyen bir oranda kristallenme meydana gelmiştir, ancak iki malzemenin karışımı sinterlendiğinde yüksek oranda kristallenme oluşmuştur. Buradaki faz dönüşüm mekanizmasının şu şekilde olduğu tahmin edilmektedir: düşük sıcaklıkta amorf faza geçen zeolit'in ortamda yayılarak kuvars parçaları kenar zonlarında ergime bölgeleri oluşturması ve meydana gelen kristobalit'in daha yüksek sıcaklıklarda kristallenmeyi arttırmaktadır.

Kristobalit içeriği fazla olan seramik tozunun yoğunluğu  $2.27 \text{ gr/cm}^3$  ve özgül yüzey alanı  $0.44 \text{ m}^2/\text{gr}$  olarak ölçülmüştür. Bu malzeme gözenekli seramik üretiminde kullanılmış ve elde edilen ürünün mikrofiltre olarak değerlendirilebileceği görülmüştür. Gözenekli malzemenin porozite, mekanik mukavemet, gözenek boyut aralığı ve yoğunluğu araştırılmış olup değerlerin sırasıyla %48.47,  $142.44 \text{ kg/cm}^2$ ,  $0.5-3 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $2.17 \text{ gr/cm}^3$  şeklinde ölçülmüştür.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Arcasoy, A., 1983, Seramik Teknolojisi, 48-50 s.
- Breck, D.W., 1974, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, 771 p.
- Chrintensen, A.N., Luntoft, B. and Ian, C., 2001, Investigation of the Formation of Cristobalite from the Diatomaceous Clay Moler Using Powder X-ray Diffractometry Data and Profile Refinement Methods, J. Am. Ceramic Soc., 84 (4) 878-80
- DPT Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel İhtisas Komisyonu Raporu, "Diğer Endüstri Mineralleri", Cilt 19, Yayın No. DPT: 2421-OIK 480, Ankara, 1996
- Esenli, F., Özpeker, I., "Gördes Çevresinde Neojen Havzanın Zeolitik Diyajenezi ve Holandit Klinoptilolitlerin Mineralojisi", Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni
- Göktekin, A., "Bigadiç Tülü Ovası Zeolitlerin Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi", İTÜ, Yerbilimleri ve Yeraltı Kaynakları, UYG-AK Merkezi, Proje No. 89
- Hernandez-Velez, M; Raymond-Herrera, O; Alvarado-Martin, A; Jacas-Rodriguez, A; Rogue-Malherbe, R., 1995, New materials obtained from high temperature phase transformation of natural zeolites , Journal of Materials Science Letters, Volume 14, Issue 23, 1653-1656 p.
- Katsuki, H. and Furuta, S., 2000, Formation of Nowel ZSM-5/ Porous Mullite Composite from Sintered Kaolin Honeycomb by Hydrothermal Reaction, Journal of the American Ceramic Society, Vol.83, No.5
- Köktürk, U., Yılmaz, H., "Ege Bölgesi Zeolit Oluşumları ve Çevre Sağlığına Etkileri", Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, DEÜ, Jeoloji Müh. Böl., 8-14 Mart 1994, İzmir.
- Patel, N., Gibson, I. R. and Ke, S., 2001, Calcining Influence on the Powder Properties of Hydroxyapatite, Journal of Materials Science: Materials in Medicine (H. W. Wilson-AST), Vol. 12, Issue 2, 181-8 p.
- Sathy C., Pramada, N., 2002, Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, Ceramics International 28, 177-186
- Shoval, S., Champagnon, B. and Pranczer, G., 1997, 'The Quartz-Cristobalite Transformation in Heating Chert Rock Composed of Micro and FT-IR Spectroscopy Methods', J. Therm. Anal., 50, 203-13.