



**Sol-Jel Yöntemi İle Kil Esaslı Altlık Üzerine $La_2O_3-Al_2O_3$
Solüsyon Kaplama ve Seramik Membran Üretimi**

Bahri ERSOY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh.Böl. Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

1996

SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KİL ESASLI ALTLIK ÜZERİNE $La_2O_3 - Al_2O_3$
SOLÜSYON KAPLAMA VE SERAMİK MEMBRAN ÜRETİMİ

Bahri ERSOY

Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca Maden Müh. Cevher Hazırlama Anabilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Volkan GÜNAY

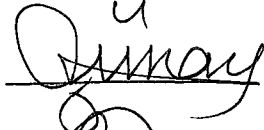
T-50035

1996

Bahri ERSOY'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KİL ESASLI ALTLIK ÜZERİNE La_2O_3 - Al_2O_3 SOLÜSYON KAPLAMA VE SERAMİK MEMBRAN ÜRETİMİ " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

12.10.1996

Üye : Doç.Dr.Volkan GÜNAY



Üye: Prof.Dr. Osman T. ÖZKAN



Üye : Prof.Dr.Leon ÇAPAN



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun24.09.1996.....
gün ve12..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç.Dr. Z. böktoy EDİZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



SOL-JEL YÖNTEMİ İLE KİL ESASLI ALTLIK ÜZERİNE La_2O_3 - Al_2O_3 SOLÜSYON KAPLAMA VE SERAMİK MEMBRAN ÜRETİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, sol-jel prosesi uygulanarak kil esaslı poroz altlık üzerine daldırarak kaplama yöntemi ile %4 La_2O_3 katkılı alümina (Al_2O_3) jel kaplanarak seramik membran üretilmiştir. Kaplama solüsyonu Böhmit (AlOOH , Keith Ceramicies Ltd.), $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma), PVA (72000gr/mol, Merck), distile su ve HNO_3 (Merck) kullanılarak hazırlanmıştır.

Katkılı (%2 La_2O_3 ve %4 La_2O_3) ve katkısız olarak hazırlanan alümina jeller 700 - 1200 °C'de kalsine edildikten sonra termal stabiliteleri incelenmiştir. Termal stabilitesi en iyi olan jelin %4 La_2O_3 katkılı olarak hazırlanan alümina jel olduğu tesbit edilmiştir. Katkısız alümina jelde 1200 °C'de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ faz dönüşümü meydana gelmiştir. Buna karşın %4 La_2O_3 katkısı ile bu faz dönüşümü engellenmiş ve böylece $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (γ + $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazındaki jel tabakasında yüksek sıcaklıklarda dar gözenek boyut dağılımlı (3- 15 nm) ve yüksek gözenek yüzey alanlı (113 m^2/g , 1000 °C'de) yapı korunmuştur.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ membran tabakasının 5-7 μm kalınlığında olduğu tesbit edilmiştir.

Anahtar kelimeler : Sol-jel kaplama, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Gözenek, Isısal kararlılık, SEM, Membran

La₂O₃ - Al₂O₃ SOLUTION COATING ON THE CLAY BASED SUBSTRATE BY THE SOL-GEL METHOD AND PRODUCTION OF CERAMIC MEMBRANE

SUMMARY

In this work, the sol-gel process was used for 4 wt % La₂O₃ + 96 wt % Al₂O₃ ceramic membran were prepared by dip-coating of a sol on the clay-based porous substrate . The coating solution was prepared by using Boehmite (ALOOH), La-nitrate (La₂(NO₃)₃.6H₂O), PVA (mw=72000), distilled water and HNO₃.

Thermal stabilities of the Al₂O₃ gels without and with La₂O₃ (2 and 4 wt%) additions were studied after calcining from 700 to 1200°C. The highest thermal stability was achieved with 4 wt % La₂O₃ addition. The γ - to α -Al₂O₃ phase transformation took place at 1200°C for the alümina gel without La₂O₃ addition. On the other hand, this phase transformation was inhibited by addition of 4 wt % La₂O₃. The resultant γ -Al₂O₃ (γ + θ - Al₂O₃) retained its narrow pore size distribution and small pore sizes (between 3 -15 nm) and high pore surface area (113 m²/g) at higher temperatures.

The thickness of the γ -Al₂O₃ membrane layer was between 5-7 μ m.

Key Words : Sol-gel coating, γ Al₂O₃, Porosity, SEM, Thermal stability, Membran

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması TÜBİTAK ile DÜMLUPINAR ÜNİVERSİTESİ arasında yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde, TÜBİTAK-MAM (Gebze/KOCAELİ) Malzeme Araştırma Bölümü' nde "Alümina Seramik Membranlar " projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Proje yaklaşık bir yıl sürmüştür.

Öncelikle bize bu imkanı sağlayan TÜBİTAK-MAM kurumu adına Malzeme Bölüm Başkanı syn. Doç.Dr.Tarık BAYKARA'ya ve değerli bilgilerini bizlere aktaran, proje direktörlüğünü ve aynı zamanda danışmanlığımı yürüten syn.Doç.Dr.Volkan GÜNAY'a çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca yine değerli bilgi ve yorumlarından faydalanma imkanı bulduğum syn Prof.Dr Osman T. ÖZKAN ile laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Dr.A.A.GÖKTAŞ, Müh.R. ÇEŞMECİ, Teknisyenler R.ERSOY, Y.EMRE ve E.KELEŞ'e (şekillendirme ve kalsinasyon) , Dr N.DURLU'ya (TG-DTA), Y.Müh.E.GÜNAY, Teknisyenler.M.BERK ve H.BODUR'a (X ışınları ve zetapotansiyel), Y.Müh.S.S.TARAR ve Tekn.F.BALLI'ya (yüzey alanı, tane boyut dağılımı ve yoğunluk), Y.Müh.Z.MISIRLI , Teknisyenler O.İPEK ve R.İŞİK'a (elektron mikroskop), Y.Müh.G.G.AVCI , Teknisyenler M.AKDAĞ ve C.PAK'a (kimyasal analiz), Y.Müh.Y.PALACI ve Tekn.Ö.GÜNEŞ'e (Hg-porozimetre) teşekkür ederim.

Bahri ERSOY

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	II
SUMMARY.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XI
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. SERAMİK VE SERAMİK MALZEMELER.....	3
2.1. Geleneksel Seramikler.....	3
2.1.1 Başlıca geleneksel seramik hammaddeleleri.....	3
2.1.1.1 <u>Kütahya yöresi seramik hammadde potansiyeli</u>	12
2.2. İleri Teknoloji Seramikleri.....	16
2.2.1. İleri teknoloji seramiklerinin özellikleri.....	16
2.2.2. İleri teknoloji seramiklerinin uygulama alanları.....	16
2.2.3. İleri teknoloji seramiklerinin sınıflandırılması.....	17
2.2.3.1. <u>Fonksiyonel seramikler</u>	17
2.2.3.2. <u>Yapısal seramikler</u>	18
2.2.4. Oksit seramikler.....	18
2.2.4.1. <u>Alümina (Al₂O₃) ve diğerleri</u>	19
2.2.5. Oksit olmayan seramikler.....	25
2.3. İleri Teknoloji Seramikleri Üretim Aşamaları.....	25
BÖLÜM 3. SOL-JEL PROSESİ.....	27
3.1. Sol-jel Tekniğinin Esasları.....	29

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2. Sol-jel Prosesinin Avantajları.....	38
3.3. Sol-jel Prosesinin Uygulama Alanları.....	39
BÖLÜM 4. MEMBRANLAR VE MEMBRAN AYIRIM PROSESLERİ.....	40
4.1. Ayırım Prosesinin Matematiksel İfadesi ve Por Tansport Modeli.....	40
4.2. Temel Esasları.....	43
4.2.1. Fiziksel yapı ve fonksiyonel özelliklerine göre membranlar....	43
4.2.1.1. <u>Mikroporoz yapıda olan membranlar</u>	43
4.2.1.2. <u>Homojen yapıda olan membranlar</u>	43
4.2.1.3. <u>Asimetrik yapıda olan membranlar</u>	43
4.2.1.4. <u>Elektriksel yüke sahip engeller</u>	44
4.2.1.5. <u>Selektif ayırım yapan sıvı filmi</u>	44
4.2.2. Membran ayırım proseslerinde etkin olan kuvvetler.....	44
4.2.3. Membran ayırım prosesleri.....	45
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
5.1. Malzemeler.....	47
5.2. Farklı Yörelere Ait Kaolinlerden Altlık Seçimi ve Altlık Hazırlama.....	54
5.3. Katkılı (%2 ve %4 La ₂ O ₃) ve Katkısız Alümina Jellerin Hazırlanması ve Kaplamaya Uygun Jel Kompozisyonunun Tesbiti.....	56
5.4. Kaplama İşlemi ve Membran Eldesi.....	60
5.5. Karakterizasyon	62
5.5.1. Yoğunluk	62
5.5.2. Yüzey alanı	62
5.5.3. Tane boyut dağılımı.....	63
5.5.4. Zetapotansiyel.....	63
5.5.5. Gözenek boyut dağılımı ve miktarı (Hg-Porozimetre).....	63
5.5.6. Mineralojik ve faz analizi (X ışınları).....	64

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.5.7. Mekanik mukavemet testi.....	64
5.5.8 Kimyasal analiz.....	64
5.5.9. TG-DTA analizi.....	65
5.5.10. Mikroyapı analizi (SEM).....	65
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE İRDELEMELER.....	66
6.1. Altlıklar.....	66
6.2. Al ₂ O ₃ Jeller.....	81
6.3. Sol - Jel Kaplama ve Membran	104
BÖLÜM 7. GENEL SONUÇLAR.....	107
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	108

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Kaolinit'in kristal yapısı.....	5
2.2: Kaolinit'in Hegzagonal yaprakçıları.....	6
2.3: Montmorillonit'in kristal yapısı	9
2.4: SiO ₂ modifikasyonları.....	11
2.5: M.Kemalpaşa-Emet-Altıntaş-Düvertepe havzasındaki birimlerin şematik sütun kesiti.....	14
2.6: Kütahya yöresi seramik hammadde yatakları.....	15
2.7: Alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimleri.....	19
2.8: Bazı alümina fazları ve minerallerinin kristalin yapıları.....	21
2.9: Bayer prosesi akım şeması (Seydişehir Alüminyum işl.).....	22
2.10: Bayer prosesi boksit ürünleri.....	23
2.11. İleri teknoloji yöntemleri kullanılarak üretilmiş bazı alümina esalı yapısal uygulaması olan seramikler.....	25
3.1: Kolloidal sistem, jel yapısı	27
3.2: Sol-jel prosesinde kullanılan elementler.....	28
3.3: Sol-jel prosesi (polimerik jelleşme).....	34
3.4: iyi peptize olmuş sistem, iyi peptize olmamış sistem.....	34
3.5: Sol-jel prosesinde oluşan yapı değişimleri.....	35
3.6: Jelleşme sırasında oluşan farklı jel yapıları.....	36
3.7: Sol-jel prosesindeki yapısal değişim safhalarının fotoğraf görüntüleri.....	36
3.8: Sol-jel prosesi uygulama alanları.....	39
4.1: Poroz bir membranda bir molekülün difüzyonu.....	40
4.2. Partikül boyutlarına göre sınıflandırılmış ayırım prosesleri.....	45
5.1: XRD ile Doğaköy kaolin altlığın mineralojik analizi.....	49
5.2: X-Ray spektrometresi ile Doğaköy kaolin altlığın elementer analizi.....	50
5.3: XRD ile Dümbüldek kaolin altlığın mineralojik analizi.....	51
5.4: X-Ray spektrometresi ile Dümbüldek kaolin altlığın elementer analizi.....	52
5.5: Kaolinlerin tane boyut dağılımları.....	53
5.6: Üç nokta eğme mukavemeti deney düzeni.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.7: Kaolin altlık seçimi ve altlık hazırlama.....	55
5.8.: Alümina jellerin hazırlanması ve kaplama yapılacak jelin tesbiti.....	57
5.9: Kolloidal sistemde suyun uzaklaştırılması ile kolloidal jel eldesi.....	59
5.10: Kaplama işlemi ve membran eldesi.....	61
5.11. Kaolin altlıklı alümina membran (kesit görünüş).....	62
6.1: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre 3 nokta eğme mukavemetleri.....	66
6.2: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre teorik yoğunlukları.....	67
6.3: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre porozite miktarları.....	67
6.4: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre su emme oranları.....	68
6.5: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre hacimce küçülme oranları.....	68
6.6: 950 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	70
6.7: 1000°C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	70
6.8: 1100°C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	71
6.9: 1150°C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	71
6.10: 1200°C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	72
6.11: 950°C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	72
6.12: 1000°C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	73
6.13: 1100°C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	73
6.14: 1150°C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	74
6.15: 1200°C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı.....	74
6.16: Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın XRD ile faz analizi....	76
6.17: Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın XRD ile faz analizi...77	77
6.18: Dümbüldek kaolin altlığın SEM'de çekilen mikroyapı fotoğrafları.....	79
6.19: Doğaköy kaolin altlığın SEM'de çekilen mikroyapı fotoğrafları.....	80
6.20: Böhmit'in PH'ya göre zetapotansiyel değerleri.....	82
6.21: Böhmit'in tane boyut dağılımı.....	83
6.22: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-0 jelinin X ışınları analizi.....	84
6.23: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-2 jelinin X ışınları analizi.....	85
6.24: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-4 jelinin X ışınları analizi.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.25: Katkısız (Al-0: %100 Al ₂ O ₃) ve katkılı (Al-2: %2 La ₂ O ₃ + %98 Al ₂ O ₃ , Al-4: %4 La ₂ O ₃ + %96 Al ₂ O ₃) alümina jellerin kalsinasyon sıcaklığına göre gözenek çaplarının değişimi.....	87
6.26: Al-0, Al-2 ve Al-4 alümina jellerin kalsinasyon sıcaklığına göre gözenek miktarlarının değişimi.....	88
6.27: Al-0, Al-2 ve Al-4 alümina jellerin kalsinasyon sıcaklığına göre gözenek yüzey alanlarının değişimi.....	88
6.28: 1000 °C'de 1 saat kalsine edilen alümina jellerin gözenek boyut dağılımı....	90
6.29: 1000 °C'de 48 saat kalsine edilen alümina jellerin gözenek boyut dağılımı..	90
6.30: 1000 °C'de 48 saat kalsine edilen alümina jellerin kümülatif gözenek boyut dağılımı.....	91
6.31: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-0 jelinin gözenek boyut dağılımları.....	91
6.32: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-2 jelinin gözenek boyut dağılımları.....	92
6.33: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-4 jelinin gözenek boyut dağılımları.....	92
6.34: 1000 °C'de Farklı sürelerde kalsine edilen Al-0 jelinin göz. boyut dağılımı.....	93
6.35: 1000 °C'de Farklı sürelerde kalsine edilen Al-2 jelinin göz. boyut dağılımı.....	93
6.36: 1000 °C'de Farklı sürelerde kalsine edilen Al-4 jelinin göz. boyut dağılımı.....	94
6.37: Al-0 jelinin kalsinasyon süresine göre gözenek çapı, göz. miktarı değişimi....	95
6.38: Al-2 jelinin kalsinasyon süresine göre gözenek çapı, göz. miktarı değişimi....	96
6.39: Al-4 jelinin kalsinasyon süresine göre gözenek çapı, göz. miktarı değişimi....	97
6.40: Alümina jellerin (Al-0, Al-2 ve Al-4) kalsinasyon süresine göre gözenek yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek miktarı değişimleri.....	98
6.41: Katkısız (Al-0) alümina jelin TG-DTA analizi.....	100
6.42: %2 La ₂ O ₃ Katkılı (Al-2) alümina jelin TG-DTA analizi.....	101
6.43: %4 La ₂ O ₃ Katkılı (Al-4) alümina jelin TG-DTA analizi.....	102
6.44: Alümina jellerin DTA eğrileri.....	103
6.45: A/B : 1/1 kompozisyonu ile yapılan sol-jel kaplamalı alümina (La ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃) membranların kırık yüzey SEM fotoğrafları.....	105
6.46: A/B : 2/1 kompozisyonu ile yapılan sol-jel kaplamalı alümina (La ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃) membranların kırık yüzey SEM fotoğrafları.....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.47: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş Doğaköy kaolin altlıkları ile elde edilen alümina membranların basınç altında su geçirgenliği	106
6.48: Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş Dümbüldek kaolin altlıkları ile elde edilen alümina membranların basınç altında su geçirgenliği	106

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: M.Kemalpaşa-Emet-Altıntaş-Düvertepe havzası kaolin yataklarının kimyasal bileşimi.....	14
2.2: Kütahya yöresi kaolin yatakları	15
2.3: İleri teknoloji seramikleri kullanım alanları.....	17
2.4: Alüminyum hidroksitlerin bazı mineralojik ve yapısal özellikleri.....	21
2.5: Tek ve çok kristalli alfa alüminanın özellikleri.....	24
3.1: Alüminyum hidroksitlerin farklı asitlerde peptizasyonu.....	37
3.2: Asit miktarının sol oluşumuna etkisi.....	38
4.1: Endüstriyel alanda uygulanan önemli membran ayırım prosesleri ve uygulama alanları.....	46
5.1: Kaolinlerin kimyasal analizi.....	48
5.2: Kaolinlerin piknometre'de ölçülen yoğunlukları.....	48
6.1: 1050 °C'de sinterlenmiş kaolinlerin pişme rengi ve ateş zayıflığı.....	69
6.2: Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kaolin altlıklarının Hg-porozimetre'de ölçülen gözenek miktarları.....	75

BÖLÜM 1. GİRİŞ

20. yüzyılın sonlarında yaşanan hızlı teknolojik gelişmelere paralel olarak malzeme biliminde de büyük gelişmeler olmuştur. Özellikle ileri teknoloji seramikleri olarak adlandırılan ve başlıca oksitler (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , SiO_2 vb.) ve oksit olmayan seramikler; karbürler (SiC , TiC , vb.), borürler (TiB_2 , LaB_2 , ZrB_2 vb.) ve nitrürler (AlN , Si_3N_4 vb.) den oluşan bu malzemeler yüksek mukavemet, aşınmaya, kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık gibi üstün özellikleri nedeniyle uçak, uzay, tekstil, makina ve savunma sanayiilerinde, ayrıca piezoelektrik ($BaTiO_3$) özellikleri nedeniyle elektronik ve iletişim sanayiinde kullanılmaktadır.

Yer kürede en yaygın ve bol miktarda bulunan boksit yataklarından genellikle Bayer prosesi ile elde edilen alümina (Al_2O_3) yüksek ısısal kararlılık, yüksek erimezlik ($2050\text{ }^\circ C$), yüksek sertlik, yüksek aşınma dayanımı, kimyasallara dayanıklılık ve düşük yoğunluk gibi üstün özellikleri ve hammadde kolaylığı avantajı ile diğer oksit esaslı seramikler arasında kullanım alanı en yaygın ve tüketimi en fazla olanıdır [1]. Bayer prosesinde kalsine alümina ve alüminyum hidroksitli bileşikler halinde elde edilen alümina ürünlerinin çok çeşitli kullanım alanları vardır. Kalsine edilmiş alüminalar başlıca refrakterler, kesici takımlar, parlaticılar, aşındırıcılar, tekstil sektöründe iplik klavuzları, mekanik bağlantı pulları, ateşleme sistemlerinde buji olarak, püskürtme sistemlerinde nozül olarak ve askeri alanda balistik amaçlı zırh plakaları olarak kullanılabilirler. Alüminyum hidroksitlerin kontrollü ısı işlem görmesiyle elde edilen ince taneli ve yüksek yüzey alanlı aktifleştirilmiş alüminalar ise gaz ve sıvılar için adsorbant, nem alıcılar ve katalizör olarak kullanılır. Bunlardan başka bir diğer önemli uygulama sahası ise iki fazın (gaz-katı, katı-sıvı, sıvı-gaz) birbirinden ayırt edilmesinde, bir faz(sıvı,gaz) içerisinde mevcut çok küçük boyutlu empüritelerin filtrasyonunda ve gaz karışımlarının (H_2 , N_2 , CO_2 vb.) ayırt edilmesinde kullanılan seramik membranlardır [2]. Membran olarak genelde organik esaslı polimerik malzemeler kullanılmaktadır. Fakat bu polimerik malzemelerin sınırlı sıcaklık dayanıklılığı ($< 250\text{ }^\circ C$), sınırlı kimyasal dayanıklılık ve sınırlı mekanik dayanıklılık gibi dezavantajlarından dolayı yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanıklılık gerektiren yerlerde kullanılamamaktadır. Bu sebeplerden dolayı polimer yerine inorganik tür (seramik) malzemelerden membran üretimi çalışmaları başlatılmış olup bu çalışmaların ilki 1950'li yıllarda yapılmıştır [3]. Ve halen özellikle gaz karışımlarının ayırt edilmesine yönelik seramik membran üretimi ile ilgili inceleme ve araştırmalar devam etmektedir. Bu

hususla ilgili olarak ülkemizde ilk çalışmalar TÜBİTAK-MAM Malzeme Araştırma Bölümünde yapılmıştır [4]. Yapılan bu çalışmada altlık olarak ticari Alcoa alüminası kullanılmıştır.

Bu tezdeki çalışmalarda ise altlık olarak kullanmak için Kütahya (Doğaköy ve Dümbüldek) ve Balıkesir (Mumcu ve Düvertepe) yöresinden alınan kaolinler incelenmiş ve yapılan analizler (mukavemet testi ve porozite) neticesinde Kütahya yöresi kaolinleri altlık olarak kullanılmıştır. Yapılan deneysel çalışmaları sırasıyla 3 adımda vermek mümkündür. Bunlar;

1) Farklı yörelerden alınan kaolin numunelerinin özelliklerinin incelenmesi, altlık için uygun olanların tesbiti ve altlık hazırlama.

2) Sol-jel prosesi ile katkılı (Al-2:%2 La_2O_3 +%98 Al_2O_3 , Al-4:%4 La_2O_3 + %96 Al_2O_3) ve katkısız (Al-0: %100 Al_2O_3) alümina jellerin hazırlanması, farklı süre (1, 12, 24 ve 48 saat) ve sıcaklıklarda (700, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C) kalsinasyonundan sonra karakterize edilerek kaplama için uygun jel kompozisyonunun belirlenmesi.

3) Kaolin altlıkların A/B: 1/1 ve 2/1 oranlarında hazırlanmış olan böhmit solüsyonu ile kaplanması (A: 18 gr böhmit tozu + 1.7 gr $La_2(NO_3)_3.6H_2O$ + 250 ml destile su + 1.5 ml 14.4 M'lık HNO_3 , B:%2'lik PVA çözeltisi). Kaplama işlemi daldırma yöntemiyle gerçekleştirilmiş olup daldırma süresi 5 sn'dir. Kaplama yapılan altlıkların nem dolabında %70 nemde 35 °C'de 12 saat, %60 nemde 45 °C'de 12 saat ve %50 nemde 55 °C'de 6 saat kurutulması ve kontrollü fırında 1°C/dak. ısıtma hızında ve 600 °C'de 3 saat kalsine edilerek kaolin altlıklı alümina ($\gamma-Al_2O_3$) membran sisteminin elde edilmesi. Membranın kırık yüzey SEM fotoğraflarında yapılan kaplamanın homojen ve iyi bir kaplama olduğu görülmüştür.

BÖLÜM 2. SERAMİK VE SERAMİK MALZEMELER

Seramikler genellikle metal ve metal olmayan elemanların iyonik bileşiklerinden oluşan inorganik malzemelerdir [5]. Bazı seramiklerde kısmen iyonik, kısmen kovalent bağ bulunabilir. Değişik türde eleman içeren seramiklerin yapıları ve özellikleri de çok farklıdır. Çoğunlukla çok sert ve gevrekler. Bir çok seramik malzemedeki atomlar arası bağlanmadan dolayı elektronlar lokalize olarak ısı ve elektriği yapı içerisinde iletmezler. Bu özelliğiyle bazı seramikler ısı yalıtımında ve elektrik izolasyonunda yaygın olarak kullanılırlar, ancak bir diğer seramik malzeme grubunda (Galyum - Arsenit gibi) yarı iletken ve (Yitrium - Bakır oksit gibi) sıvı azot ortamında süperiletken nitelikler görülmektedir. Ergime sıcaklıkları yüksek, kimyasal yönden kararlı ve dış etkilere karşı dayanıklıdır. Kristalin yapılarına ve üretim şekillerine bağlı olarak bünyelerinde değişik oranlarda porozite bulunur.

Seramikler genellikle iki ayrı grupta ele alınırlar . Bunlar ;

- 1) Geleneksel Seramikler
- 2) İleri Teknoloji Seramikleri

2.1. Geleneksel Seramikler

Bunlar kil, kuvars ve feldispat gibi doğal hammaddelerin yüksek sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilirler. Bileşimlerinde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bunların yanında bir miktar metal oksitleri bulunur. Cam, tuğla, kiremit, aşındırma tozları, porselen, refrakterler ve beton gibi uzun yıllardır kullanılan malzemeler bu gruba girerler.

2.1.1 Başlıca geleneksel seramik hammaddeleri

1) KİL :

Tanımı :

Kil ifadesi belirli bir minerali ve bir kristalografik yapıyı ifade etmeyip bir çok mineral grubunu ve dolayısıyla mineralleri temsilen verilen genel bir isimdir. Kil minerallerinin oluşumu bir çok yolla ifade edilmektedir. Kimyasal bozuşma yöntemi bunlardan birisidir ve çoğu kilin en yakın kaynağını teşkil etmektedir. Kil minerallerinin yüzeylerinin çok geniş olması nedeniyle oldukça reaktiftirler. Çevrelerindeki iyonlar ile dengeye ulaşmaya değin tepkimeyi sürdürürler. Bozuşma ortamındaki iyonların varlığı ise iki koşula bağlıdır: a) kaynak kaynağı tarafından hangi iyonların sağlanmış olduğu ve b)

bozuşma zonunda tutulan iyonların neler olduğu, başka bir deyimle iyonları yıkanma (leaching) ile (ılık, nemli iklimlerde) ortamdan uzaklaştırıldığıdır. Yıkanmanın tümüyle gerçekleşmemesi durumunda K^+ ve Mg^{+2} iyonları ortamda kalır. Eğer bazik kayalar bozuşmuş ise bol miktarda Mg^{+2} serbestleyeceğinden montmorillonitik Mg-kili, bazende klorit ve vermikülit oluşur. Eğer asidik kayalar bozuşmuş ise K^+ ve Mg^{+2} iyonları süzülen yeraltı suları ile ortamdan uzaklaştırılır ve kaolin oluşur. Sıcaklık oluşumu ise bu kaolin oluşumunu yakından etkiler. Örneğin soğuk ortamlarda kaolin oluşmaz. Nemli tropikal koşullarda uzun sürede Si^{+4} bile kaolinden uzaklaşır ve salt hidratlı alüminyum (Gibbsit $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) geriye kalır. [10]

Kil minerallerini kristalin yapıları gözönüne alınarak üç gruba ayırmak mümkündür [8].

a) KAOLEN grubu kil mineralleri

- Nakrit, Dickit, Kaolinit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)
- Anoksit ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$)
- Halloysit ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$)
- Allofan ($Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$)

b) MONTMORİLLONİT grubu kil mineralleri

- Pyrophyllit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)
- Montmorillonit ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + nH_2O$)
- Beidellit ($Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$)
- Nontronit ($(Al,Fe)_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O \cdot nH_2O$)
- Saponit ($2MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$)

c) İLLİT grubu kil mineralleri:

İllit grubu kil mineralleri muskovit ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) ve biotit ($K_2O \cdot 4MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$) gibi tabakalı yapıda olan kil minerallerin bozuşması ile oluşmuştur ve üç tabakalı kristalin yapıya sahip minerallerdir. Ancak burada kil mineralleri grubu olarak seramik sektöründe en çok kullanılan Kaolen grubuna ait kaolinit mineralinden ve Montmorillonit grubuna ait montmorillonit mineralinden bahsedilecektir.

a) KAOLİNİT (Kaolin) :

Tanımı:

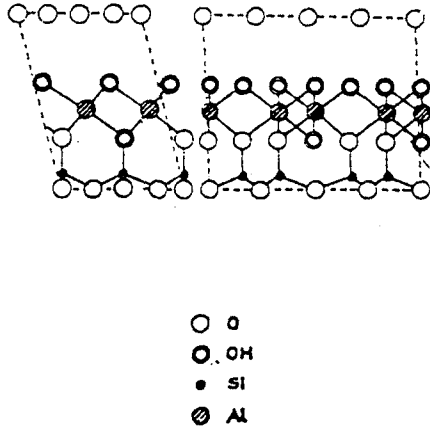
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ bileşimine sahip olup kaolen grubu kil minerallerindendir. K-Feldispat türü kompleks alümina silikatların ortam şartlarına (su, sıcaklık, pH, asitlik vb.)

bağlı olarak aşağıda verilen hidroliz, desilikasyon ve hidrasyon reaksiyonları sonucu oluşmuştur [6].

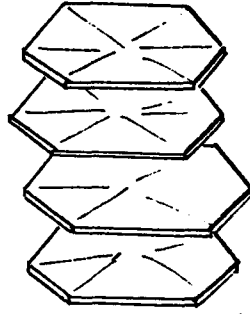
- (1) $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O + 2KOH$ (Hidroliz)
(Feldispat)
- (2) $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + 2SiO_2$ (Desilikasyon)
- (3) $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 4SiO_2$ (Desilikasyon)
- (4) $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (Hidrasyon)
Kaolinit
- (5) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot H_2O + 2SiO_2$ (Desilikasyon)
Diaspor
- (6) $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 2H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (Hidrasyon)
Gibsit

Özellikleri:

Kaolinitin mineral yapısı **Şekil 2.1**'de görüldüğü gibi iki tabakalı olup, bu tabakalar tetrahedral ve oktahedral tabakalardır. Tabakalar içinde elektriksel nötrlük sağlanmıştır. Tabakalar arasında ise zayıf Van der waals bağı vardır [7]. %41.2 Al_2O_3 , %48 SiO_2 , %10.8 H_2O kimyasal bileşimindedir. Diğer tür kil minerallerine oranla daha az plastiki özelliğe sahiptirler. Mohs'a göre sertlikleri 2-3 dolayındadır. C:7.2 A° 'dur ($1A^\circ = 10^{-8}cm$). Kaolinit kristalleri genellikle hegzagonal lameller şeklindedir (**Şekil 2.2**) [8].



Şekil 2.1 : Kaolinitin kristal yapısı [7].

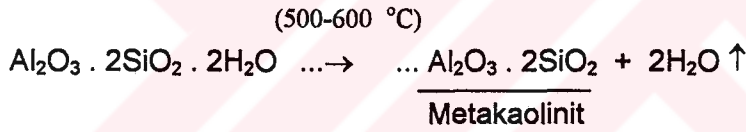


Şekil 2.2 : Kaolinitin hegzagonal (altıgen) yaprakçıları [8].

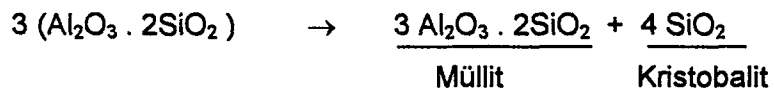
Isıl İşlem sırasında meydana gelen değişimler :

a) kristal yapı değişikliği

Kaolinit 500-600 °C'de metakaolinite dönüşür. Bu sırada 2 molen oluşan kristal suyu uçar ve %14 civarında bir kızdırma kaybı (ateş zayıyatı) ortaya çıkar [8].



Plastikliğin kaybolması ile ilgili olarak, bu reaksiyon endotermik (ısı alan) bir reaksiyondur. Oluşan metakaolinit, reaksiyonlara karşı ilgili bir bileşik olduğundan 850 °C'nin üzerinde kuvvetli egzotermik (ısı veren) reaksiyon sonucu Müllit ve Kristobalite dönüşür.



Metakaolinit ile mullit arasında geçişi oluşturan bir reaksiyon daha vardır ve bu geçişde silimanit oluşur.



Reaksiyonlar sonucu oluşan serbest SiO_2 , diğer reaksiyonlarda da rol oynar. Silimanit ve özellikle müllitin aracılığı ile seramik malzemede yoğunlaşma ortaya çıkar. Müllit kristalleri sert olup iğne şeklindedir.

b) cam fazının oluşumu :

Silikattan oluşan erimelerin soğumaları sırasında akışkanlık o kadar çabuk azalır ki iskelet oluşumunu sağlayan tanecik hareketleri gerçekleşemez. İskelet oluşturma düzenine girmişken aniden donan tanecikler camsı oluşumlara dönüşürler. "Cam fazı" denen bu oluşumlar seramik hammadde karışımının içindeki erimemiş mineralleri birbirine bağlayarak pekişmeyi sağlarlar. Cam fazı oluşumunun artmasıyla orantılı olarak, porların azalması ve yoğunlaşma hızlanır.

Kullanım alanları :

Kaolin, yeryüzünün en başta gelen endüstriyel hammaddelerindendir. Kullanıldığı alanların başında kağıt, boya, lastik, seramik, kauçuk, çimento ve kozmetik sanayiileri gelir [9].

Tarihte kaolin ilk defa seramikte kullanılmıştır. Seramikte kullanılan kaolinin, pişme renginin beyaz olması, suda dağılması, plastik olması, pişme küçülmesinin fazla olmaması gibi özellikler taşınması istenir. Kaolin, porselen, duvar fayansı, izolatör, yer karosu, refrakter ve kaplama tuğlalarında da kullanılır.

Seramik kaolinin özellikleri:

Al_2O_3	:	%30
SiO_2	:	%70'den az
$\text{CaO} + \text{MgO}$:	%2'den az
Fe_2O_3	:	%0-0.5

Geleneksel seramik ürünlerinin kompozisyonu içerisinde kullanılan kaolin miktarları :

	<u>Kaolin miktarı (%)</u>
Duvar karosu , poröz süs eşyası	25
Porselen	50
Sağlık gereçleri ve vitrikiye malzemeler	25 - 35
Elektroporselen	25 - 35
Stone -ware	50

Ülkemizde kaolin üretimi 1986'da 150000 ton/yıl olmuştur [9].

Rezervi .

MTA Genel Müdürlüğünün yaptığı çalışmalara göre kaolin potansiyeli 90 milyon ton civarındadır [9]. Bu potansiyelin 63 milyon ton'luk bölümü Balıkesir- Sındırgı- Düvertepe 'de bulunmaktadır. Diğer kaolin yatakları Kütahya - Çanakkale - Bolu - Nevşehir - Niğde ve Doğu Karadeniz kuşağında (Giresun - Ordu - Trabzon - Rize) bulunmaktadır.

b) MONTMORİLLONİT

Tanımı ve özellikleri :

Montmorillonit mineralinin kristalin yapısı aşağıda Şekil 2.3'de görülmektedir. Kuru haldeki montmorillonit bünyesine su alarak ilk hacminin 16 katına kadar kristal iskeletini genişletebilir. Plastisite ve absorpsiyon (su emme) özelliği diğer tür kil minerallerine göre çok yüksektir. Mohs skalasına göre sertliği 1'dir. Kaolinitin iki tabakalı mineral yapısına karşın, montmorillonit kil minerallerinin özelliği üç tabakalı mineral yapısında olmalarıdır. Montmorillonitin ideal formülü $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ kabul edilirse bunun %28 Al_2O_3 , %67 SiO_2 ve %5 H_2O bileşiminde olduğu saptanır. Montmorillonit doğada hiçbir zaman saf olarak bulunmaz. Yüksek oranda Al_2O_3 ve MgO ile oluşan formuna Bediellit ve yüksek oranda Fe_2O_3 içeren formuna da Nontronit denir. İnce tane (< 0.06 mikron) içeriği bentonitik (Montmorillonit grubuna dahil) killerde %40'dır. Bu sayı kaolinlerde %0.5-1.5 arasındadır.

Kullanım alanı :

Montmorillonit tür killerin en büyük tüketim alanı alüminyum silikat bazlı refrakter seramik sanayiidir. Refrakter sanayiinde kullanılan killerde refrakterlik, %2'den az Fe_2O_3 (pişmişte) içeriği, bağlama amacıyla kullanılan killerde kuru bağlama dayanımında yükseklik istenmektedir. Seramik sanayiinde kullanılan killerde ise;

- Düşük demir ve titan içeriği
- Kuru bağlama dayanımı
- Dökülebilme özelliği
- İnce tane miktarının fazla olması

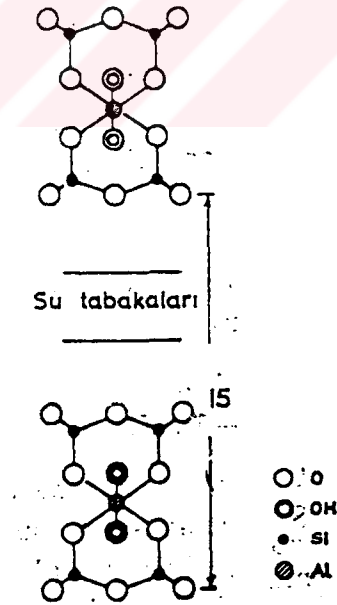
gibi özellikler aranmaktadır. Seramik sanayiinde tüketilen kil miktarı 1986 yılında 140.000 ton olmuştur [9].

İnce seramik sanayiinde ürünlerin kompozisyonu içerisinde yer alan kil miktarları aşağıda verilmiştir

	% Kil
Duvar karosu, poröz süs eşyası	25
Porselen	50
Sağlık gereçleri	30
Elektro porselen	30
Stone-ware	20
Tuğla-kiremit	100

Rezerv durumu :

Ülkemiz iki büyük kil havzasına sahiptir. Bunlar Söğüt ve İstanbul havzalarıdır. Ayrıca Zonguldak şiferton sahası da önemli bir refrakter hammadde kaynağıdır. Bu sahalardaki potansiyel kil miktarı şöyledir [9]. Zonguldak şiferton 25.000.000 ton, İstanbul havzası 338.500.000 ton ve Söğüt havzası 5.600.000 ton.



Şekil 2.3 : Montmorillonit'in kristal yapısı [7].

II) FELDSPAT :

Tanımı , özellikleri ve kullanım alanları :

Genellikle her kayada muhtelif şekil ve oranlarda bulunan feldispat mineralleri, mağmanın soğuyarak kristallenmeye başladığı devrede oluşmuştur. Alkali içeriklerine göre Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Ortoklas (KAlSi_3O_8) ve Anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) olarak adlandırılmaktadır. Bunlardan başka Li, Ba, gibi diğer alkaliler de bünyelerinde bulunabilmekte ve isimleri de buna göre değişmektedir. Hava, su veya hidrotermal etmenlerle ayrışarak kaolin, zeolit, kalsit vb. gibi minerallere dönüşürler [7] .

Spoduman ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) dışında tüm feldspatlar üç boyutlu bir Si - Al doku iskeletine sahiptir. Sertlikleri 6-6.5 mohs civarındadır, yoğunluğu ise $2.56 - 2.63 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişmektedir. Saf potasyum feldspatın (ortoklas) erime sıcaklığı $1170 \text{ }^\circ\text{C}$, sodyum feldspatın (albit) ise $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Ancak ortoklasın tam ergime sıcaklığı yaklaşık $1280 \text{ }^\circ\text{C}$ dolayına ulaşmaktadır. Bu durum özellikle porselen sanayiinde iyi bir sır oluşumu için önemlidir.

Feldispat eritici olarak seramik sanayiinde ve eritici özelliği yanında Na, K, Al kaynağı olarak cam sanayiinde kullanılmaktadır. Her iki sanayii kolunda da ; yüksek alkali içeriği, renk verici (TiO_2 , Fe_2O_3 , vb) olmaması ve beyaz renkte pişmesi aranılan özelliklerdir. İnce seramik sanayiinde ürünlerin kompozisyonu içerisinde yer alan feldispat miktarları aşağıda verilmiştir.

	<u>% Feldispat</u>
Duvar karosu	15
Porselen	25
Sağlık gereçleri (vitrikiye)	15-25
Elektro porselen	30
Stone ware	20

Rezervi.

Ülkemizde seramik sanayiinin ihtiyacı şimdiye kadar selektif madencilik yapılarak Kütahya-Simav, Manisa-Demirci, Aydın-Çine ve Muğla-Milas 'da bulunan yataklardan karşılanmıştır. Bu yataklarla ilgili detaylı ve kesin bir rezerv tesbit çalışması henüz yapılmamıştır. Fakat özellikle ülkemizdeki K-Feldspat'a olan ihtiyacın , seramik ve cam sanayiindeki üretim ve ihracaatın artmasına paralel olarak hızla arttığı ifade edilmektedir [A.İ.Şahin, kişisel görüşme, 1995].1986 yılında ülkemiz feldspat üretimi 100.000 ton/yıl olarak gerçekleşmiştir [9] .

Rezervi:

Kuarsit (kuvars taneciklerinin silisli çimento ile çimentolaşması sonucu oluşur) olarak ; Antalya'da 3.750.000, Zonguldak'da 755.000.000, Yozgat'ta 4.016.925, Kastamonu'da 301.000.000, Adana'da 1.220.000.000 ve İstanbul'da 60.000 ton'dur.

Kuvars kumu (0.075 - 2 mm arasında tane boyutuna sahip silis tanecikleri) olarak;

	<u>ton</u>	<u>%SiO₂</u>
İstanbul Şile (Görünür + Muhtemel)	435.000.000	80 - 96
İstanbul-İhsaniye (")	3.220.000	91 - 98
Tekirdağ-Safaalan (")	6.338.000	90 - 91
Sinop-Sarkum (Muhtemel)	37.000	90 - 91

Ülkemizde 1985 yılı kuarsit üretimi 315.846 ton, kuvars kumu üretimi ise 491.027 ton olarak gerçekleşmiştir [11].

2.1.1.1. Kütahya yöresi geleneksel seramik hammadde potansiyeli

Bu tezdeki deneysel çalışmalarda altlık olarak kullanılan kaolinler Kütahya yöresine aittir. Bu sebeple aşağıda, Kütahya yöresinin geleneksel seramik hammadde potansiyeline ilişkin bilgiler verilmektedir.

Kütahya yöresine ait seramik hammadde potansiyelinin tesbitine ilişkin ilk çalışmalar MTA tarafından 1974 yılında başlatılmıştır ("Kırka- borat yataklarındaki kil mineralleri üzerine inceleme" [44]). Daha sonra bu çalışmalar farklı yerlerde yine MTA Bölge Müdürlüğü tarafından 1978, 1980, ve 1982 yıllarında belirli sürelerde devam ettirilmiştir.

Aşağıda anlatılmakta olan Kütahya yöresi kaolin ve feldspat kaynaklarına ilişkin tespitler ve analizlerde, MTA bölge müdürlüğüne hazırlanan jeolojik etüd ve raporlardan [43] ve DPT Madencilik Ana Planı ve Özel İhtisas Komisyonu çalışma raporlarından yararlanılmıştır [9]. Ayrıca bu tez çalışması kapsamında TÜBİTAK-MAM Malzeme Araştırma Bölümündeki X-ışınları ve Kimyasal analiz laboratuvarlarında yapılan analizlerde Kütahya yöresine ait dört ayrı hammadde (kaolin ve montmorillonit tür kil) numunesinin mineralojik ve kimyasal bileşimleri tesbit edilmiştir.

M.KEMALPAŞA - EMET - ALTINTAŞ - DÜVERTEPE HAVZASI (Şekil 2.6):

Tavşanlı-Tunçbilek, Gediz-Göklar ve Sazköy linyit yatakları ile birlikte oluşan birinci safha kil yataklarının ticari açıdan pek önemi yoktur [12].

İkinci safha kil yatakları .

Kütahya-Gevrekseydi köy, dere, Kızılcukur Emet-Ulaşlar, Kurtdere ve Saklar köyleri Altıntaş-Yüylük ve Allıören köyleri, M.Kemalpaşa Kayabaşı köyü, Sındırgı-Düvertepe, Devletlibaba ve Mumcu köyleri Kaolin yataklarından oluşur. Bu yataklar esas itibariyle Kaolinit mineralinden meydana gelmekte, buna kaynak kayadan artakalan ince feldspat ve kuvars kırıntıları ile, kaolinle birlikte oluşmuş bir miktar alünit refakat etmektedir. Alünit tavan ve taban kesimlerinde ortalama %1-7 orta kesimlerde %1'den azdır. Allıörende alünitin %18'e çıktığı kısımları bulunmaktadır. Düvertepe ve Kayabaşı yataklarında yer yer bir kaç m kalınlıkta yeşil renkli dikit damarcıklarına rastlanmaktadır. Emet civarındaki kaolin yatakları, bentonitik killeşmiş proklastik çökeller içinde mercek halinde bulunmaktadır. Bu yataklardaki kil numunelerinin kimyasal analizleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir (Çizelge 2.1).

Kütahya-Merkez-Çaydere, Bursa - Harmanlık-Çamoluk köyü Sepiolit oluşumları:

Buralarda neojen tabanındaki, peridotit çakıllarının oluşturduğu konglomeralar içindeki sepiolit yumruları bulunmaktadır.

Üçüncü safha kil yatakları(Sekil 2.5):

Kütahya-Seyitömer, M.Kemalpaşa-Kestelek Emet -Hisarcık ve Çatak köylerinde, bu safhada linyit yatakları oluşmuştur. Linyit yataklarının tabanında ve tavanında bentonitik killeşmiş proklast tabakaları bulunmakla birlikte buralarda ticari değeri olan kil bulunamamıştır.

Dördüncü safha kil yatakları (Sekil 2.5) :

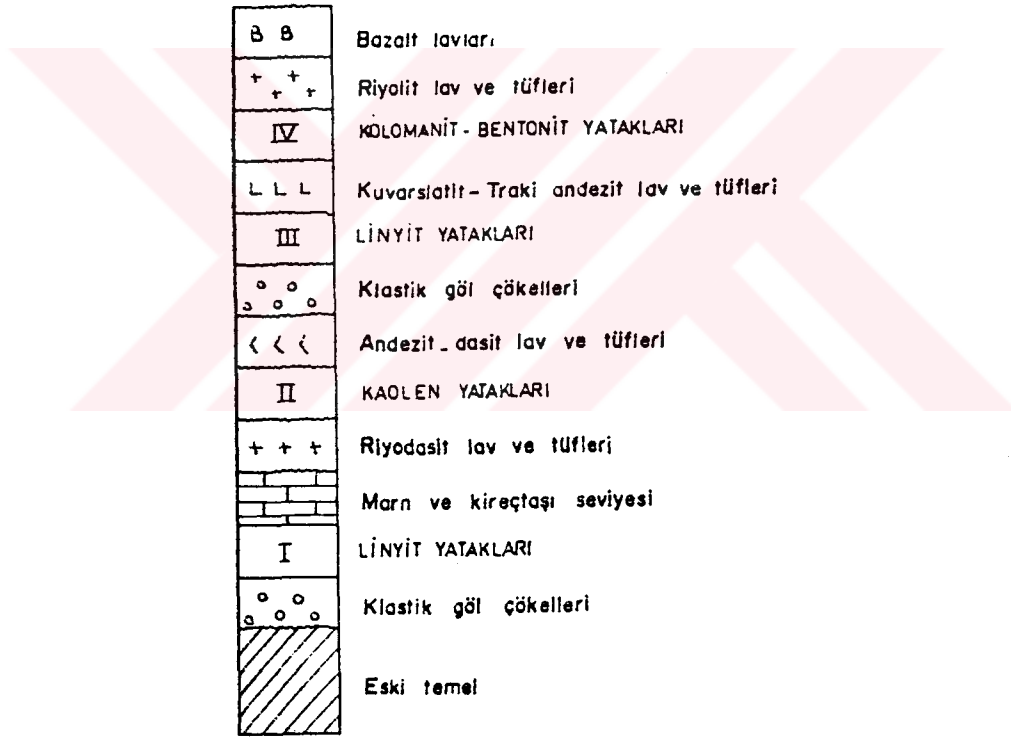
M.Kemalpaşa -Kestelek, Emet ve Hisarcık Kolemanit yatakları bu safhada oluşmuştur. Kolemanit ile birlikte alüminyum ve magnezyum montmorillonitten oluşan büyük kil yatakları teşekkül etmiştir. Ancak bunlardan endüstride faydalanılıp faydalanılamayacağı araştırılmamıştır.

Simav - Yağmurlar köyü kil yatağı :

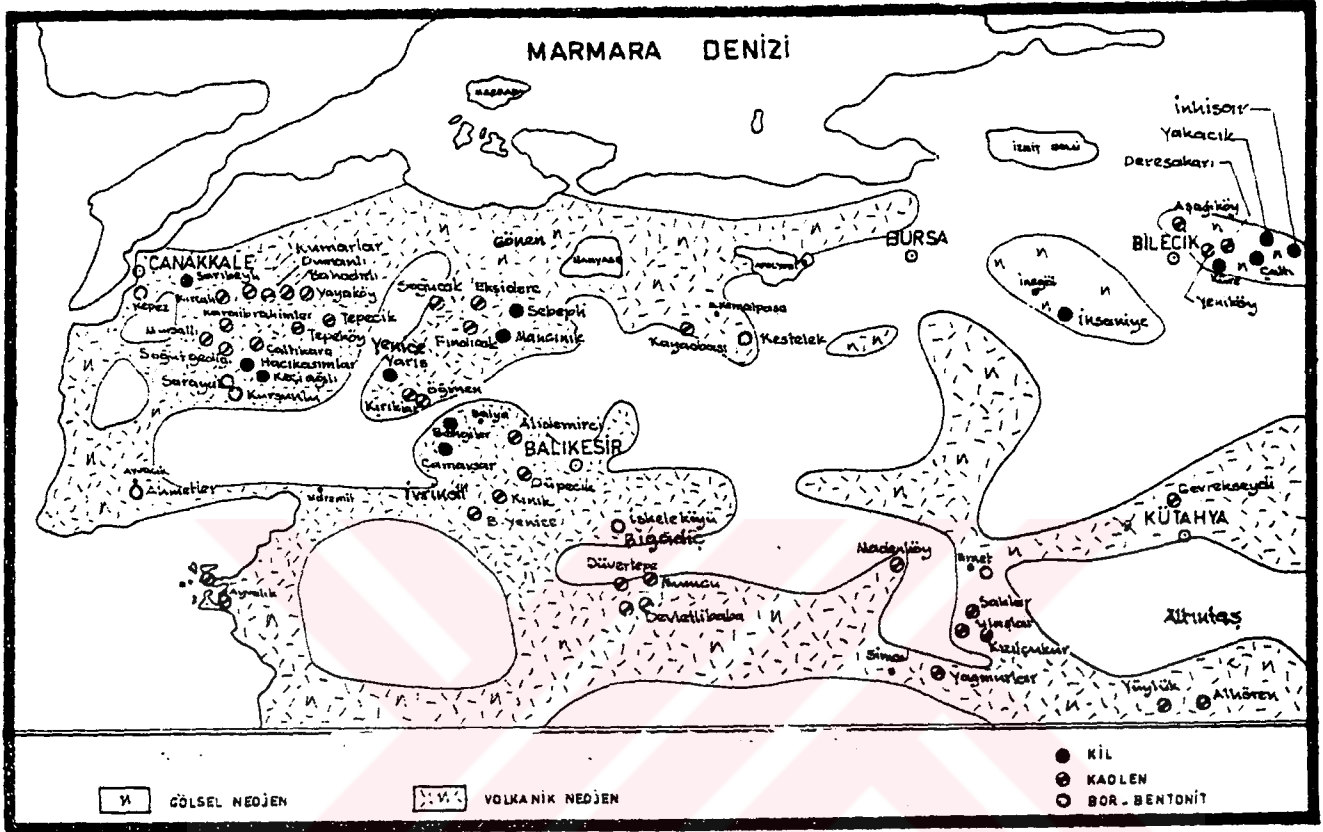
İstifin en üzerinde yer alan bu yatak illit ve kaolinit gibi kil mineralleri ile proklast kırıntılarından oluşmuştur.

Yatağın Adı	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% SO ₃	% A.Z.
Ulaşlar	26.5	58	0.5	4.25	12.74
Gevrekseydi	24	64	0.71	2.47	10.46
Kızılcukur	28.5	53	0.75	1.76	11.16
Alliören	39.05	22.48	0.24	18.75	21.28
Yüylük	27.21	62.23	0.72	1.58	9.2
Düvertepe	19.56	63.18	.91	5.2	12.67
Kayabaşı	39.15	41.07	0.5	1.71	16.48
Mumcu	20.64	71.19	0.1	-	7.53
Devletlibaba	14.57	79.56	0.04	-	5.43

Çizelge 2.1: M.Kemalpaşa-Emet-Altıntaş-Düvertepe havzası kaolin yataklarının kimyasal bileşimi [12].



Şekil 2.5 : M.Kemalpaşa-Emet-Altıntaş-Düvertepe havzasındaki birimlerin şematik sütun kesiti [12].



Şekil 2.6 :Kütahya yöresi geleneksel seramik hammadde yatakları [12].

Kütahya Kaolin Yatakları	Miktar (ton)
Gevrekseydi	727.924
Altıntaş-Alliören	1.210.477
Altıntaş-Balotluğu-Meşetepe	2.500.000
Altıntaş-Oysu-Çamlitepe	10.904
Emet- (Ulaşlar,Kızılçukur,Kurtdere,Saklar)	1.070.286
Simav-Yağmurlar,Madenköy	87.300

Çizelge 2.2 .Kütahya yöresi kaolin yatakları [9].

2.2. İleri teknoloji Seramikleri

Bunlara yeni, ince veya mühendislik seramikleri de denir. Bu tür seramikler genellikle arı bileşikler olup başlıca oksitler, karbürler ve nitrürlerden oluşurlar. Bunların iyonik ve kovalent bağ nitelikleri bileşimlerindeki elemanların elektronegatiflik dereceleri arasında farka bağlıdır. Örneğin MgO % 73 iyonik ve % 27 kovalent, SiC ise % 11 iyonik ve % 89 kovalent eğilimlidir. İleri Teknoloji seramiklerinin bileşim ve mikroyapı olarak kontrol edilebilme özellikleri, uygulama açısından istenen kimyasal, fiziksel, ısıl, mekanik ve elektriksel ihtiyaçlara göre tasarımlarını mümkün kılar. Özellikle gelişen teknolojilerin getirdiği tasarım kolaylığıyla arzu edilen niteliklere sahip kritik seramik malzeme oluşturulması pek çok yeni teknolojilerin süratle gelişmesine ve önemli atılımlar yapmasına yol açmıştır ki bunlardan en önemli olanları uçak, uzay, iletişim, bilgisayar ve mikro elektronik teknolojileridir [13].

2.2.1. İleri teknoloji seramiklerinin özellikleri

İleri teknoloji seramiklerinin genel özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz;

- Yüksek aşınma dayanımı
- Yüksek dielektrik direnci
- Isısal şoklara dayanıklılık
- Yüksek ısı dayanımı
- Kimyasallara dayanıklılık
- Yüksek sertlik ve aşındırıcılık
- Metallerden hafif olmaları
- Hammadde olarak bol miktarda bulunması ve genellikle metallere kıyasla ucuz olması
- Pahalı ve stratejik metallere ihtiyaç göstermemesi
- Oksitlenmeye karşı dirençlerinin yüksek olması
- Yüksek basma mukavemeti

Bu üstünlüklerinin yanında seramik malzemelerinin en önemli dezavantajı gevrek karakterde olmaları ve dolayısıyla kırılma tokluklarının çok düşük olmasıdır.

2.2.2. İleri teknoloji seramiklerinin uygulama alanları

İleri teknoloji seramiklerinin kullanım alanları aşağıda çizelge halinde gösterilmektedir.

Uzay ve Havacılık	Roket nozulları, uçak jurnalleri, bilyeli yataklar
Otomotiv	Katalizör ve ateşleme elemanları, benzin ayar sensörleri, piston çeperleri
Savunma	Balistik amaçlı uygulamalar (Tank, helikopter ve kurşun geçirmez zırhlar)
Elektrik-elektronik	Termokupl, fırın termostat elemanları, ateşleme elektrotları vb. gibi yalıtıcı, taşıyıcı ve koruyucu parçalar
Tekstil sanayii	İplik rehberleri, halkaları ve makaraları
Tıp	Suni kemik, biyo aktif camları, dolgu malzemesi, diş-kemik protezi
Diğer endüstriyel alanlar	Kesici takım uçları, tel çekme kalıpları, Pompa salmastra pulları, matbaa ve boya sanayii bilyaları

Çizelge 2.3 : İleri teknoloji seramikleri kullanım alanları [14].

2.2.3. İleri teknoloji seramiklerinin sınıflandırılması

İleri teknoloji seramikleri işlevleri açısından 1)Fonksiyonel Seramikler ve 2)Yapısal Seramikler olmak üzere iki gruba ayrılırlar [13].

2.2.3.1. Fonksiyonel seramikler

Fonksiyonel seramikler terimi, elektronik, elektromekanik, optik, opto-elektronik veya manyetik fonksiyonları olan seramikleri içermektedir.

Geleneksel seramiklerin iyi bir refrakter malzeme olduğu bilinmesine rağmen, çok yüksek sıcaklık ve yükler altında kullanımları sınırlıdır. Oysa, ileri teknoloji seramikleri saflık dereceleri ve yapılarının çok kontrollü olması nedeniyle kullanım alanları çok geniştir. İnce seramiklerin % 60'dan fazlası elektro manyetik parçalarda, % 25'i makina parçası olarak ve % 6-7'si biyokimyasal amaçla üretilmektedir.

Fonksiyonel seramikler, tasarım ve proses yönünden cazip malzemelerdir. Seramiklerdeki temel araştırmaların önemli bir bölümü bu alandadır. Bunlara ilaveten, ergimiş fazın katılaştırılması, tozların şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro ışın teknolojisi gibi yeni teknolojiler fonksiyonel seramiklerin kullanımı için yeni kapılar açmaktadır. Örneğin hızlı soğutulmuş LiNbO_3 ve PbTiO_3 çok yüksek dielektrik katsayısına sahiptir. Katı elektrolitler, gaz sensörü, iyon sensörü, elektronik bellek parçaları, pil ve iyon pompası olarak kullanılabilen ve genellikle polikristal seramiklerden üretilmektedirler. Halen β - alümina, sodyum sülfür pilleri için önemli bir

adaydır. Kısmen stabilize zirkonya (PSZ) demir-çelik endüstrisinde ve oksijen pompalarında başarı ile kullanılmaktadır. Saydam alümina halen sodyum lambalarında kullanılmaktadır. Diğer taraftan nitrür camları, yüksek sıcaklık pencereleri için en cazip malzemelerdir. Bunlara ilaveten çeşitli termistörler, varistörler, gaz sensörleri, elektrik resistans ısıtıcıları ve CdS-Cu₂S çifti gibi lineer olmayan yarı-iletkenler Japonya'da geliştirilmiş bulunmaktadır. Ülkemizde de özellikle ZnO varistörü ile ilgili üretim çalışmaları TÜBİTAK-MAM bünyesindeki Malzeme Araştırma Bölümünde gerçekleştirilmiş olup bire bir ölçekte ZnO varistörler üretilmiştir [15].

2.2.3.2. Yapısal seramikler

Yapısal seramikler daha karmaşık bir yapıya sahip olup özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklı makina (veya konstrüksiyon) parçalarını içermektedirler. Yüksek sıcaklığa dayanıklı yapısal seramiklerin çeşitli ısı motorlarında ve enerji santrallerinde kullanılması önemli ölçüde enerji tasarrufu sağlamaktadır. İnce seramikler ayrıca kesici takım olarak kullanıldığında hızlı bir üretim yapma imkanı doğmakta ve sorunsuz bir üretim gerçekleştirilebilmektedir.

Alümina (Al₂O₃), zirkonya (ZrO₂), müllit (3Al₂O₃.2SiO₂.) gibi bazı oksit seramikler, yapısal seramikler olarak kullanılmakta ve buji, valf, kesici takım ve mekanik bağlantı pulu olarak üretilmektedir. Bu tür malzemelerin mekanik özellikleri, yapının çok inceltmesi ile veya ince partiküllerin dispersiyonu ile gerçekleşmektedir. Kısmen stabilize zirkonya, otomobillerdeki egsoz gaz temizleme sistemlerinde kullanılan katalitik oksijen sensöründe ve ayrıca demir-çelik endüstrisinde kullanılan oksijen sensöründe, yumuşak metallerin soğuk çekme kalıplarında, manyetik kayıt bantlarının kesilebilmesi için manyetik olmayan kesici olarak kullanılmaktadır.

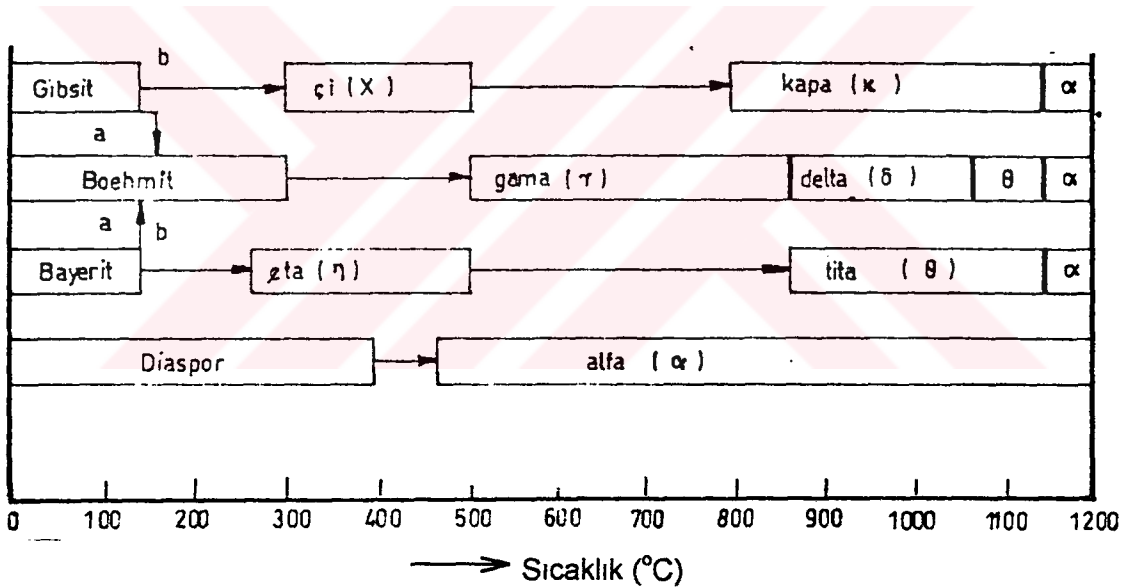
Silisyum nitrür (Si₃N₄), silisyum karbür (SiC) ve sialon (SiAlON) yapısal amaçla kullanılan en önemli oksit olmayan seramiklerdir. SiC başlıca aşındırıcı toz olarak ve çelik üretiminde refrakter tuğla olarak kullanılmaktadır. Karbon-karbon kompozitler ise özellikle grafitin kristal yapısındaki özellikli hali (farklı yönlerde farklı manyetik ve elektriksel bir yapıya sahip olabilmesi) nedeniyle nükleer ve füzyon reaktörlerinde, biyo malzeme olarak, uzay teknolojisinde, uçak fren sistemlerinde ve daha birçok alanda kullanılmaktadır.

2.2.4. Oksit seramikler

İleri teknoloji seramiklerinin işlevleri açısından fonksiyonel seramikler ve yapısal seramikler olmak üzere iki gruba ayrıldığı yukarıda ifade edilmişti. Bundan başka kimyasal yapılarına göre de oksit ve oksit olmayan seramikler olarak bir sınıflandırma yapmak mümkündür. Oksit seramikler içerisinde en fazla kullanım alanına sahip olanı ise alümina (Al_2O_3) seramikleridir. Bu nedenle sadece alümina seramik konusu ele alınmıştır.

2.2.4.1. Alümina (Al_2O_3) ve diğerleri

Alümina sözcüğü alüminyum hidroksitlerin termal işlemleri (Şekil 2.7) sırasında oluşan fazların genel adıdır. Eğer $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında bir ısıl işlem neticesinde elde edilmiş ise "aktifleştirilmiş alümina", $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki işlemde ise "kalsine edilmiş α - Al_2O_3 (korundum)" olarak ifade edilmektedir (Şekil 2.10) [16].



Şekil 2.7: Alüminyum hidroksitlerin termal ve hidrotermal değişimi [16].

Oksit esaslı seramikler arasında tüketimi en fazla olanıdır. Yüksek sertlik, düşük yoğunluk, ısıl kararlılık ve korozyon dayanımı gibi üstün özelliklerinin yanında düşük birim maliyeti ve hammadde kaynağı olan boksit yataklarının yaygın olması alümina tüketiminin diğerlerine göre en fazla olmasını sağlamaktadır.

Alümina ve metal alüminyum üretimi için en büyük ve kullanılabilir yataklar Boksit

yataklarıdır. Boksit bir cins mineral değil, en az bir cins alüminyum hidroksit içeren amorf bir kayacı anlatır [17]. Alüminyum hidroksitler; gipsit veya hidrarjilit ($Al_2 O_3 \cdot 3H_2 O$), böhmit ($Al_2 O_3 \cdot H_2 O$) ve diaspor ($Al_2 O_3 \cdot H_2 O$) mineralleridir. Boksitler bunlardan sadece birinden oluştuğu gibi çoğu kez ikili karışımdan oluşur. Boksitler genel anlamda bünyesinde % 40 civarında Al_2O_3 , % 30'dan fazla Fe_2O_3 ve bir miktarda SiO_2 içermektedir. Alüminyum hidroksitlerin bazı mineralojik ve yapısal özellikleri aşağıda Çizelge 2.4'de verilmiştir [18]. Yer kürede doğal olarak bulunan bu minerallerden hariç nadiren korund (Kristalin Al_2O_3) minerali de bulunmaktadır. (Şekil 2.8) .

Genel olarak boksitin işlenmesin için ;

- a) Yaş alkali yöntem (Bayer Prosesi)
- b) Yaş asidik yöntem (düşük pH'lı yöntem)
- c) Alkali fırınlama yöntemi
- d) Karbotermik fırınlama yöntemi
- e) Elektrolitik yöntem

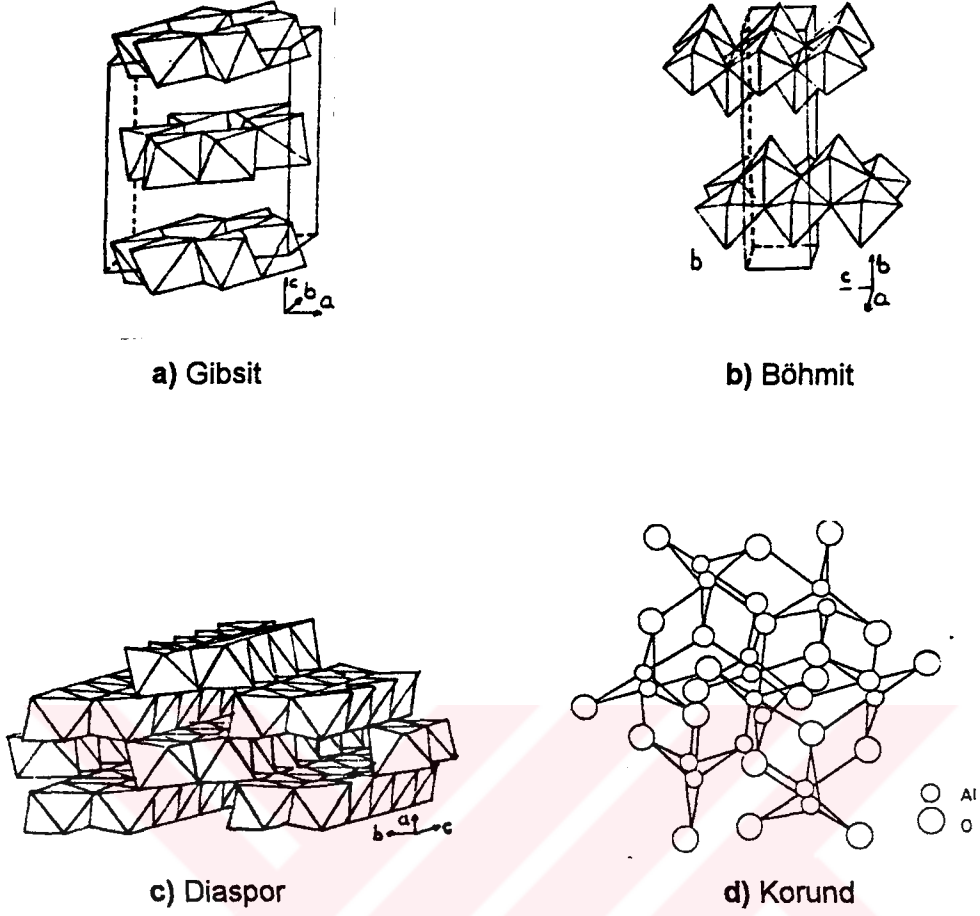
geliştirilmiş olmasına rağmen, dünyadaki uygulamanın % 95'lik payını Bayer Prosesi oluşturmaktadır (Şekil 2.9).

Boksit Bayer Prosesi ile en fazla emprütesi Na_2O (%0.01-0.6) olarak genelde % 99,5 Al_2O_3 içerecek şekilde saflaştırılabilir (Şekil 2.10).Dünya alümina üretiminin yaklaşık % 90'ı alüminyum metal üretiminde kullanılırken, geriye kalan %10'luk kısım ise ısıya dirençli dolgu malzemeleri, pigment, katalist, refrakterler, aşındırıcılar ve diğer teknolojik malzemelerin üretiminde kullanılır [19]. Seramik sektöründe kullanılan alüminanın dünya yıllık üretiminin 4 milyon ton civarında olduğu ileri sürülmektedir [1].

Özellikleri :

Bayer yöntemi neticesinde oluşan alüminyum hidroksitler, yapıdaki kristal suyunu uçurmak için yapılan kalsinasyon işlemleri sırasında birçok ara fazlardan geçtikten sonra alfa (α) formu olarak kararlı nihai kristal yapıya ulaşırlar. Yapısal amaçlı seramiklerin (Şekil 2.11) üretiminde kullanılan temel alümina girdisi kalsine edilmiş alfa alümina ($\alpha-Al_2 O_3$) 'dan oluşurken, katalist,membran gibi soğurma ve geçirgenlik özellikleri istenen uygulamalarda alüminanın ara geçiş fazları kullanılır (Bkz Şekil 2.7).

Bayer yöntemiyle elde edilen, az miktarda kalsine olmuş ve aynı zamanda bir miktar safsızlık içeren alfa alümina, yüksek miktarda ara geçiş fazları gösterdiğinden teknik seramik sektöründe doğrudan kullanılamaz. Ülkemizde de Seydişehir Alüminyum



Şekil 2.8: Bazı alümina fazları ve minerallerinin kristalin yapıları [18].

İsim	Kimyasal Formül	Kristal Yapı	Birim Hücredeki Mol Sayısı	Yoğunluk gr/cm ³	Mosh Sertliği
Gibsit (Torrey 1982)	Al(OH) ₃	Monoklinik	4	2.42	2.5- 3.5
Gibsit	Al(OH) ₃	Monoklinik	16	-	-
Hidrarjilit (Cleavend 1992)	Al(OH) ₃	Triklinik	-	-	-
Bayarit	Al(OH) ₃	Monoklinik	2	2.53	-
Böhmit (Delipparent 1927)	AlOOH	Ortorombik	2	3.01	3.5-4.0
Diaspor (Haüy 1801)	AlOOH	Ortorombik	2	3.44	6.5-7.0

Çizelge 2.4 : Alüminyum hidroksitlerin bazı mineralojik ve yapısal özellikleri [18].

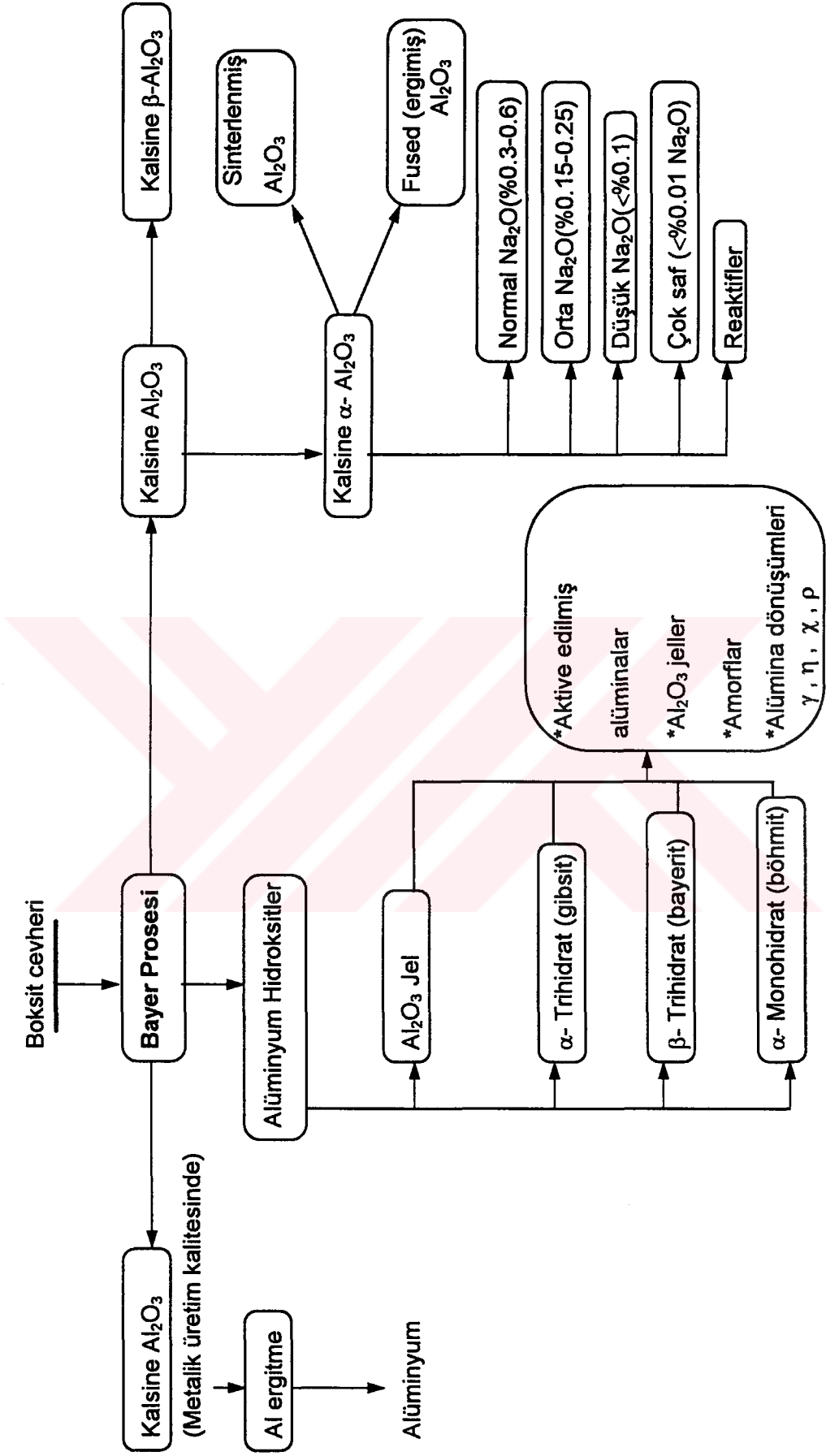
İşletmeleri'nde özellikle elek altı olarak tabir edilen alümina tam olarak α fazına dönüşmemiş olduğundan, doğrudan yapısal seramik uygulamasında kullanılamamaktadır. Elek altı alüminanın çeşitli kalsinasyon ve temizleme işlemleri ile yapısal seramiklerde de kullanılabilirliği TÜBİTAK-MAM, Malzeme Bölümü bünyesinde yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur [22]. Ergime noktası 2050 °C olan alüminyum oksit, yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir (Çizelge 2.5)

Özellik	Tek Kristalli	Çok Kristalli
Yoğunluk (gr/cm^3)	3.97	3.9
Sertlik (GPa)	22.5	15-22
Young Modülü (GPa)	470	250-380
Eğme Mukavemeti (MPa)	686	150-350
Basma Mukavemeti (MPa)	2940	2100-2500
Isısal Genleşme Katsayısı	5.3×10^{-6} (C ekseninde)	7.8×10^{-6}

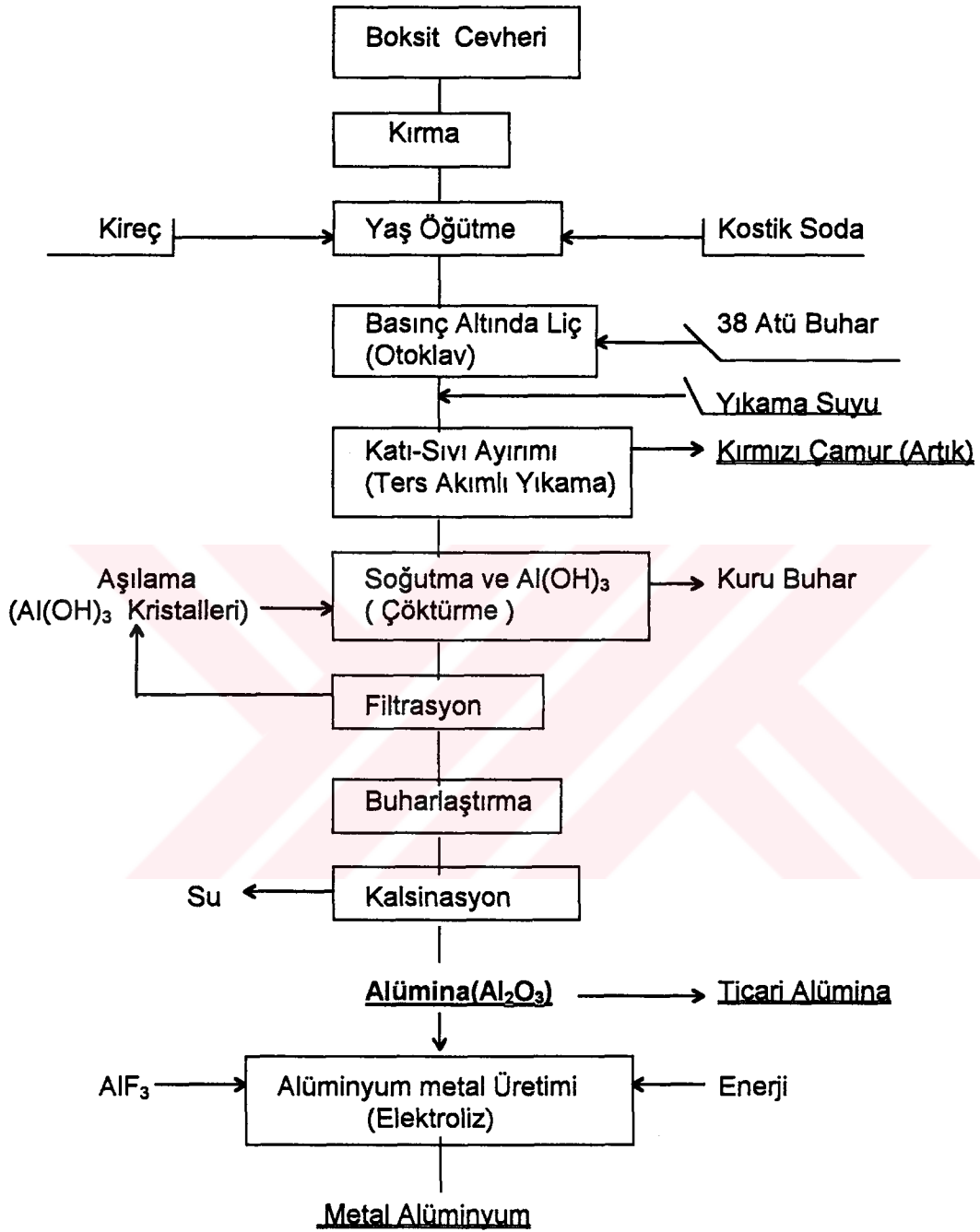
Çizelge 2.5 : Tek ve çok kristalli alfa alüminanın özellikleri [22].

Uygulama Alanları :

Poroz (gözenekli) olmayan alümina yüksek sertliği ve aşınmaya karşı direnci nedeniyle, iplik mekiklerinde, sprej nozullarında kullanılmakta, ayrıca bilyalı değirmenlerde öğütme bilyası ve laboratuvar malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yoğun alümina , buji üretiminde de kullanılmaktadır. Poroziteye ve yüksek yüzey alanına sahip γ -alümina ve yine ince taneli yüksek yüzey alanına sahip saf alüminyum hidroksitler ise özellikle gaz ve sıvılar için adsorbant , nem alıcılar ve katalizör olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.10: Bayer Prosesi boksit ürünleri [16, 21].



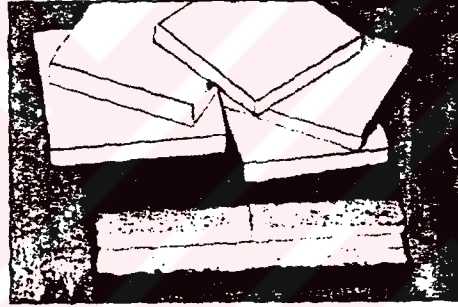
Şekil 2.9: Bayer Prosesi akım şeması (Seydişehir Alüminyum İşletmeleri) [20].



a) Tekstil iplik kılavuzları



b) Pompa, salmastra ve vana contaları



c) Balistik amaçlı kullanılan alümina zırh seramikleri

Şekil 2.11: İleri teknoloji yöntemleri kullanılarak üretilmiş bazı alümina esaslı yapısal uygulamaları olan seramikler [22].

Diğer bazı oksit seramikler :

Alümina (Al_2O_3) dışında diğer oksit seramikler; MgO , BaO , ZrO_2 , Y_2O_3 vb..

2.2.5. Oksit olmayan seramikler

İleri teknoloji seramiklerinin oksit harici önemli bir bölümünü de bor karbür, silisyum nitrid, sialon, silisyum karbür gibi oksit olmayan seramikler teşkil etmektedir.

2.3. İleri Teknoloji Seramikleri Üretim Aşamaları

Yüksek teknoloji seramik ve kompozit malzemelerin üretim aşamaları basit olarak şu şekilde sıralanabilir [23].

1. Toz sentez ve hazırlama
2. Şekil verme (yaş, yarı yaş veya kuru)
3. Sinterleme
4. Test, analiz ve kontrol

İleri teknoloji seramik tozları son derece ince boyutlarda olması arzu edilir. Seramik tozlarının özellikleri, seramik üretiminin en kritik faktörlerinden birisidir. Mükemmel tozun saf, homojen, boyutunun ise mikronun altında ve dar bir dağılım aralığına sahip olması gerekir. Bu nitelikteki tozlarla yapısal ve elektronik seramikler kusursuz olarak üretilebilir. Üstün kalitedeki ürünler için araştırmacılar çeşitli prosesler üzerine çalışmaktadırlar. Bu prosesler arasında, düşük sıcaklık yöntemleri (bunlar kimyasal ve kolloidal yaklaşıma dayanır) ve yüksek sıcaklık yöntemleri (buhar fazı veya egzotermik reaksiyon içeren) mevcuttur. Kolloidal veya kimyasal yöntemler, düşük sıcaklıkta toz üretimine imkan verir. Bu yöntemler Sol-Jel yönteminden katıların uçurularak parçalanmasına kadar değişir.

Yüksek teknoloji seramiği olacak kalitede hazırlanan tozlar daha sonra yaş, yarı yaş veya kuru olarak şekillendirilirler. Bu şekillendirme yöntemleri şunlardır;

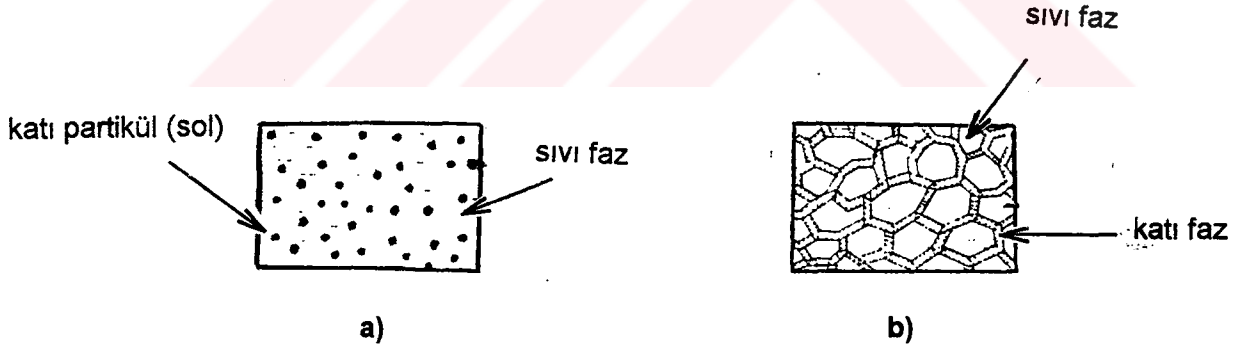
- Soğuk izostatik presleme (CIP)
- Sıcak izostatik presleme (HIP)
- Enjeksiyon kalıplama
- Ekstrüzyon presleme
- Slip döküm
- Sol-jel teknikleri

Yaş şekil verilen malzemeler daha sonra yüksek sıcaklıklarda sinterlenir. Sinterleme işleminden sonra bir dizi deneylerle iç yapı, yüzey ve mekanik özellikleri muayene edilir. En son işlem olarak da uygulamalı performans testine tabi tutularak verimleri ve kullanım ömürleri tesbit edilir.

BÖLÜM 3. SOL- JEL PROSESİ

Sol-jel prosesinin esası metal alkoksit ($M-OR$; M : Al, Ti, Si, Zr vb. , R : Alkil grubu (CH_3, C_2H_5 vb.)) çözeltileri veya metal tuzları ($Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ vb.), nitratlar ($Ti(NO_3)_2$, $La_2(NO_3)_3$, $Na(NO_3)_2$ vb.), hidroksitler ($AlO(OH)$, $Zr(OH)_4$ vb.) ve oksitler (SiO_2 , TiO_2 vb.) gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıkta ($90\text{ }^\circ\text{C}$ civarında) karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirine izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon (hidroliz, kondensasyon) ve taneciklerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektro kimyasal etkileşimleri ile bir ağ(network) meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüüp (polimerleşme) sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (Jel) meydana getirmesidir.

Sol(Solution) - Jel(Gelation) prosesi camlar, cam-seramikler fiberler, seramikler ve kompozitler gibi yüksek teknoloji malzemelerinin üretiminde , aynı zamanda bu üretimin en önemli safhasını oluşturan mikronaltı, çok saf ve homojen tozların elde edilmesinde ve elektrik, optik, kimyasal ve fiziksel dayanımın sağlanması gibi farklı amaçlı kaplama işlemlerinde uygulanan bir yöntemdir. Burada sol sözcüğü bir sıvı faz(sürekli faz) içerisinde dağılmış katı tanecikleri, jel ise katı faz ile sıvı faz arasındaki bir yapıyı (sürekli faz katı fazıdır) ifade eder (Şekil 3.1 a, b).



Şekil 3.1: a) Kolloidal sistem , b) Jel yapı [13].

Sol-jel ile ilgili çalışmalar ilk defa geçen yüzyılın sonlarında " su içerisindeki silis asidi esterlerinin alkol ile dekompoze edilmesi ve böylece silisik asit jelinin elde edilmesi " konulu bir araştırma ile başladığı ileri sürülmektedir [24]. Daha sonra ilk kez 1939 yılında sol-jel kaplamalarla ilgili olarak patent başvurusu yapılmış [25]. Ve bunu takiben 60'lı yıllara kadar da oksit kaplama çalışmaları yapılmıştır. 1970'li yılların başında çok bileşenli

Ayrıca sol-jel prosesi inorganik kimya, organik kimya, kolloid kimyası, fiziksel kimya, polimer kimyası ve mühendislik kimyası olarak çok geniş bir kimyasal alan bilgisini kapsamaktadır.

3.1. Sol-jel Tekniğinin Esasları

Sol-jel prosesini solüsyon halinden jel'e geçişteki kimyasal reaksiyonlar, elektrokimyasal etkileşimler ve kullanılan başlangıç malzemeleri gözönüne alınarak iki grupta incelemek mümkündür.

- I) Kolloidal jelleşmenin meydana geldiği sol-jel prosesleri
- II) Polimerik jelleşmenin meydana geldiği sol-jel prosesleri

I) Kolloidal jelleşmenin meydana geldiği sol-jel prosesleri :

Başlangıç malzemesi olarak genelde inorganik tuzlar ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, AlCl_3 , FeCl_2 vb.), nitratlar ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vb.), hidroksitler ($\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ vb.) ve oksitler (SiO_2 , TiO_2 vb.) veyahutta çok bileşenli sistemler ($\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ vb.) gibi alkoksit olmayan kimyasal malzemeler kullanılır [30]. Kolloidal sistemler partikül boyutu 500 nm'den küçük tozları ve bu tozların içerisinde disperse olduğu sıvı (katı ya da gaz da olabilir.)bir fazdan meydana gelen sistemlerdir (Bkz. Şekil 3.1 a). Kolloidal disperse sistemlerde sıvı faz içerisinde bulunan partiküller elektrostatik bir yüke sahiptirler, bu yük partikülün sahip olduğu kristalin yapıdan veya sıvı (su) içerisinde iyonize halde bulunan OH^- ve H^+ iyonlarının partikül yüzeyine adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı tür yüzey yüküne sahip partiküller birbirlerini iterek sıvı faz içerisinde çökmeden disperse halde bulunabilmektedir (Şekil 3.4. a). Burada stabil bir dispersiyon yani sol(katı partikül)lerin peptizasyonunu sağlamak için sistemin sahip olduğu zeta potansiyel değerine bakmak gerekir. Eğer negatif bir zetapotansiyel değerine sahip bir sistem ise buna uygun olarak , solüsyona negatifliği artıracak yani ortama OH^- iyonları verecek elektrolitler katmak gerekir. Sistemin sahip olduğu yük eğer pozitif bir zeta potansiyel değerini gösteriyor ise o zaman bu değeri artıracak yönde ortama H^+ iyonları verecek asidik elektrolitler katmak gerekmektedir. Ayrıca sistemin sahip olduğu zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bir nokta (Isoelectric point) vardır ki eğer pH değeri zetapotansiyelin sıfır olduğu bu noktaya ayarlanırsa sistem içerisindeki partiküller birleşerek çökmeye başlar, fakat bu oluşması istenmeyen bir durumdur. Sol-Jel prosesini etkileyen diğer hususlar su miktarı (Polimerik jeller için çok önemlidir) , asit cinsi

(Çizelge 3.1), asit miktarı(Çizelge 3.2) ve proses sıcaklığıdır. Sıcaklığın jel oluşumuna etkisini Yoldaş(1975) incelemiştir [31]. Alüminyum hidroksitler için 80 °C'den yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında amorf $AlO(OH)$ kristal $AlO(OH)$ 'e dönüşmekte ve yaşlandırma ile böhmit yapısı görülmektedir. Eğer düşük sıcaklıklarda (< 80 °C) çalışılırsa yaşlandırılan jel bayerite($Al(OH)_3$)'e dönüşmektedir.

Kolloidal jel oluşumunda bir diğer önemli husus da her oksit veya hidroksitlerin (aynı katyona sahip olsalar dahi) sol oluşturmamasıdır. Örneğin alüminyum nitratların hidrolizi ile elde edilen böhmit sol oluştururken bayerit sol oluşturmaz [32].

Prosesin asitle muamele edilip , belirli bir sıcaklık da karıştırılarak peptizasyonunun yani partiküllerin solüsyon içerisinde dispersiyonunun sağlanması esnasında ısı etkisiyle sistemden belirli miktarda su uzaklaşır. Bu arada elektrostatik olarak aslında birbirlerini itmekte olan yüklü partiküller ortamdan suyun uzaklaşmasıyla birbirlerine yakınlaşırlar. Ve gitgide partiküller arası mesafenin daralmasıyla partiküller birbirine değmeye başlar ve bir ağ (Şekil 3.6 c) meydana gelir. Bu andan itibaren solden jele geçiş yani jelleşme başlamış olmaktadır. Bu ağ taneciklerin birbirine temas etmesi ve sistem hacminin de daralmasıyla(suyun uzaklaşmasından dolayı) bütün bir sistemi kaplamakta ve böylece sistem tamamen jel haline gelmektedir (Şekil 3.7b).

Sol'den jel'e geçişde suyun uzaklaştırılması yönteminden başka Dell'e göre iki ayrı yöntem daha vardır. Bunlar dengeyi sağlayan anyonun nötralizasyonu ve asitin uzaklaştırılmasıdır [41].

II) Polimerik jelleşmenin meydana geldiği sol-jel prosesleri :

Başlangıç malzemesi olarak genellikle metal alkoksitler (Alüminyumtrisekbutoksit ($C_{12}H_{24}AlO_3$), Metilpolisilaxon ($CH_3Si(OR)_3$), Tetraetilortosilikat ($Si(OC_2H_5)_4$) vb.) gibi reaktif malzemeler kullanılır. Sol-jel çalışmalarının büyük çoğunluğu metal alkoksitler kullanılarak yapılmıştır. Alkoksitlerin en fazla kullanılmasını sağlayan sebepler;

- a) Alkoksitler değişik tür çözücülerde ve özellikle alkollerde çözünebilmesi
- b) Sistemden kolayca ayrılabilen uçucu bileşikler olması
- c) Meydana gelen reaksiyonlar (hidroliz ve kondenzasyon)ın kontrol edilebilir olması
- d) Hidroliz veya ısıtma ile oksitlenebilir olmasıdır.

Polimerik jelleşme prosesini üç temel adımda ifade etmek mümkündür [33].

1) Başlangıç Maddeleri:

$M(OR)_n$: Metal alkoksitlerin genel formülü

M: Metal (Al, Ti, Si, Zr, P vb.)

n: M'nin valans değeri

R: Alkil grubu (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 vb.)

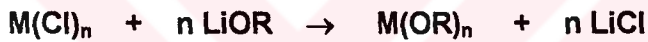
Başlangıç malzemesi olarak n valans değerine sahip M metalinden oluşan ve genel formülü $M(OR)_n$ olan metal alkoksitler kullanılmaktadır. Burada R C_kH_{2k+1} genel formülüne sahip alkil grubunu ifade etmektedir ve bunlar alkol ($R(OH)$)lerin bir türevi olarak kabul edilebilir.

Metal alkoksitlerin üretiminde iki yöntem kullanılır;

a) Metal ve alkol kullanarak



b) Metal tuzu ve lityum alkoksit kullanarak



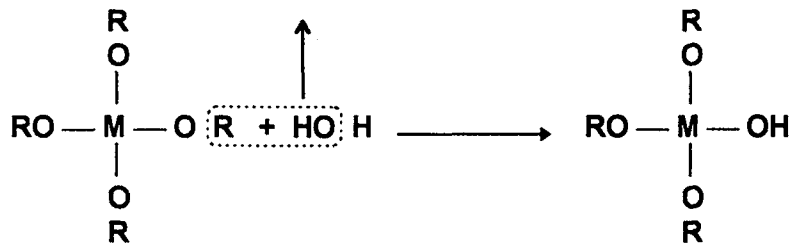
Sol-jel prosesinde kullanılacak metal alkoksitler su / metal alkoksit molar oranı ayarlanarak sıcak su içerisine konur ve sürekli bir şekilde karıştırılır. Bu sırada ilk adım olarak hidroliz reaksiyonu başlar.

2) Hidroliz Reaksiyonu :

Bol sıcak su içerisindeki metal alkoksitler karıştırma esnasında aşağıda verilen hidroliz reaksiyonunu gerçekleştirirler



Bu reaksiyonu daha açık olarak ifade edersek :



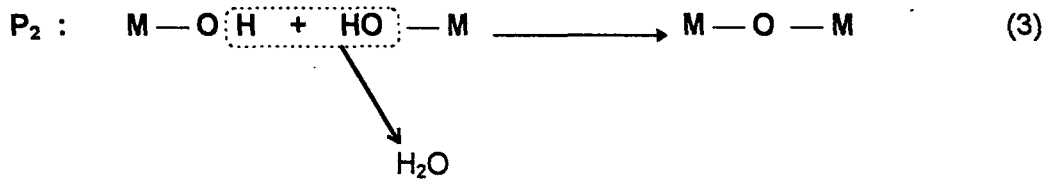
Metal alkoksitteki alkiler sudaki OH iyonları ile bağ kurup ısı etkisiyle ortamdan uzaklaşır ve bunun yerine metal hidroksit ($M - OH$) bağı teşkil eder. Böylece polimerleşmeyi sağlayacak olan monomerler meydana gelir (Şekil 3.3). Daha sonra bu monomerler kondensasyon reaksiyonları ile polimerleşerek jel oluşumunu sağlarlar.

Hidroliz reaksiyonunu etkileyen önemli parametreler su miktarı, solvent cinsi, sıcaklık ve pH değerleridir. Örneğin alüminyum alkoksitler için optimum Su/Alkoksit molar oranı 100, proses sıcaklığı ($> 80 \text{ }^\circ\text{C}$) olarak tesbit edilmiştir [31]. Ayrıca yine yapılan çalışmalar asit cinsinin pH değerinden daha önemli olduğunu göstermiştir [31].

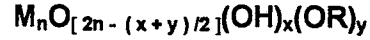
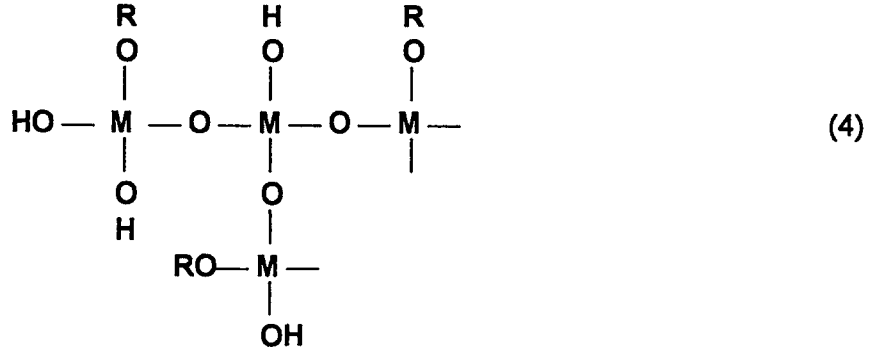
Hidroliz reaksiyon hızı sol ve jel özelliklerini meydana getiren en önemli adımlardan birisidir [33]. Ve bu reaksiyonların hemen ardından kondensasyon reaksiyonları başlamaktadır.

3) Kondensasyon Reaksiyonları :

Kondensasyon işlemi hidrolizden ayrı düşünülemez. Çünkü hidroliz reaksiyonu ile oluşan yüksek aktif özellikteki monomerlerin kondensasyon reaksiyonları (2, 3) ile polimer hale gelmesi ile hidroliz reaksiyonu (1) oluşum hızı da dengelenmektedir [33]. Kondensasyon reaksiyonları ile polimerlerin oluşumu:

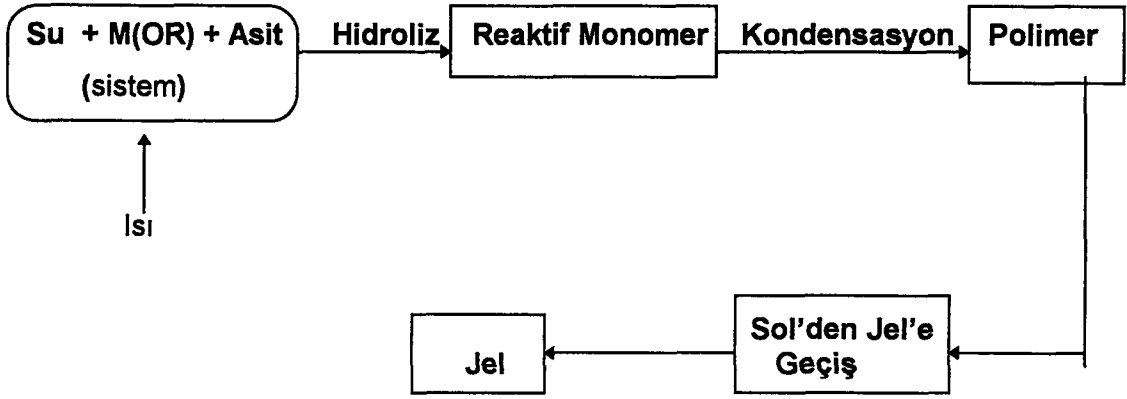


Oluşan bu polimerlerin gelişmesiyle ürün (Jel) elde edilmesi :

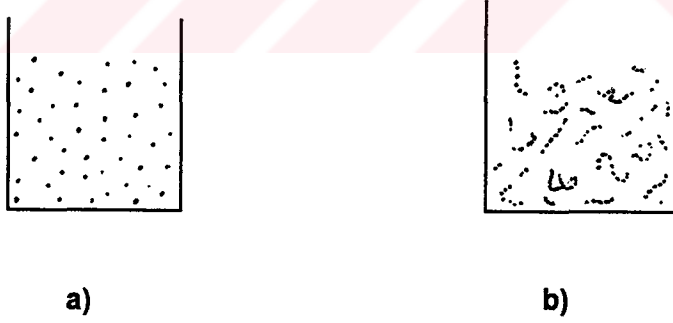


Kondensasyon reaksiyonlarının (2,3 ve 4) oluşumunda en önemli husus bu reaksiyonlar başlamadan önce sistemin çok iyi peptize edilmesidir. Solüsyon içerisinde homojen ve iyi bir peptizasyonun sağlanması yani solların biraraya gelerek yığılmalarının önlenmesi belirli bazı parametrelere bağlıdır [31]. Bunların başında asit cinsi ve asit miktarı gelmektedir (Çizelge 3.1 ve 3.4). Örneğin IO_4^- ve F^- gibi asit anyonları peptizasyon için gerekli özelliklere sahip olmamasına karşın NO_3^- ve ClO_4^- anyonları oluşan yapıyı kırıp peptizasyonu sağlama özelliğine sahiptir. Çizelge 3.2'den de görüleceği gibi asit miktarı asit/alkoksit molar oranı 0.03-0.1 değerleri arasında olduğunda iyi disperse olmuş berrak bir solüsyon elde etmek mümkündür. Diğer parametreler su miktarı ve ısı işlem sıcaklığıdır. Yoldaş (31) alüminyum alkoksitler üzerine yaptığı çalışmada su/alkoksit molar oranı optimum 100 olarak tesbit etmiş ve aynı zamanda işlem sıcaklığının ve karıştırma işleminin de çok önemli olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin alüminyum alkoksitler için 80°C 'nin altında yapılan çalışmada peptizasyon aniden düşmekte, buna karşın 80°C 'den yüksek sıcaklıklarda ve kuvvetli karıştırma ile birlikte peptizasyon hızlanmaktadır.

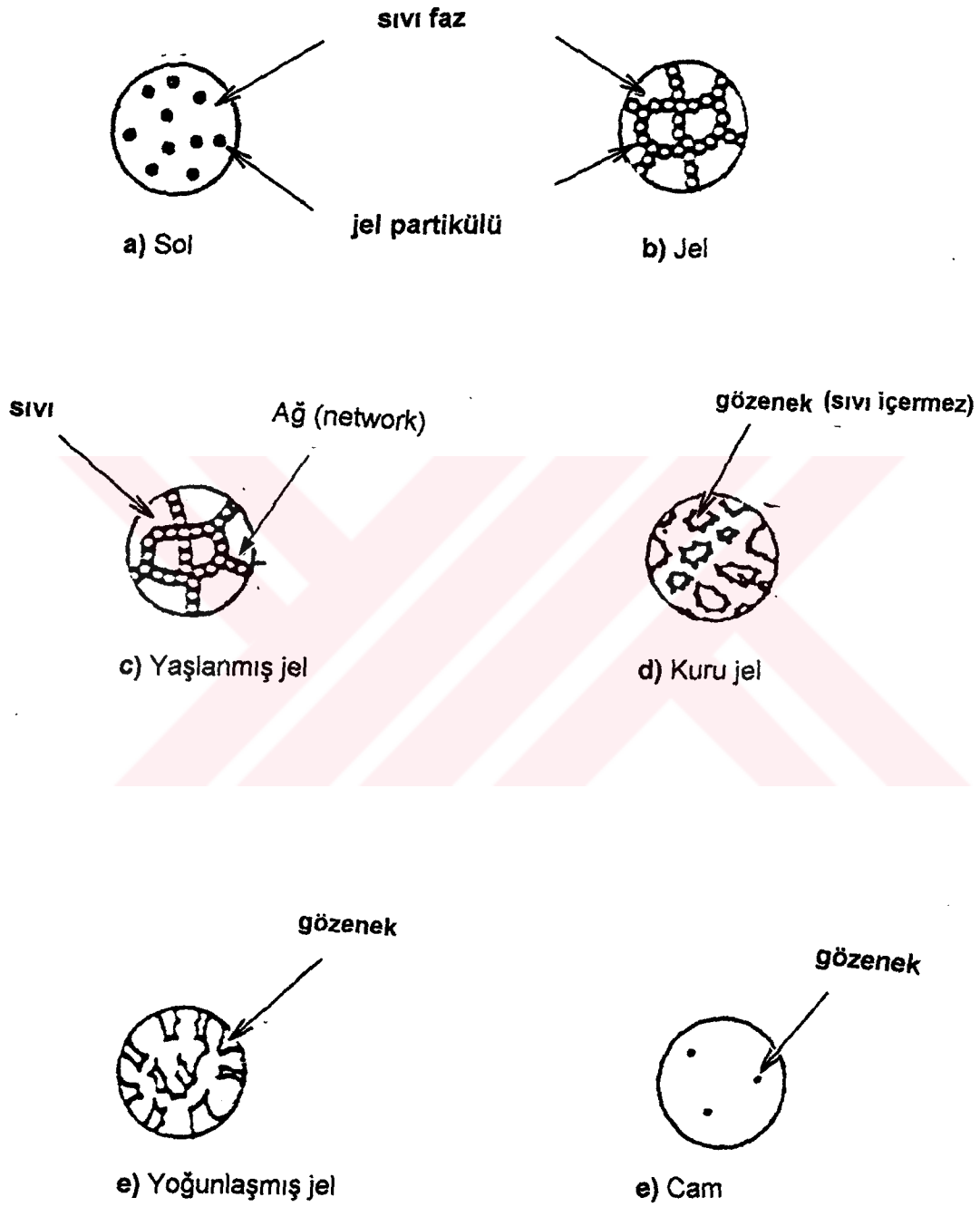
Aşağıda polimerik jelleşmenin meydana geldiği sol-jel prosesinin şematik resmi görülmektedir.



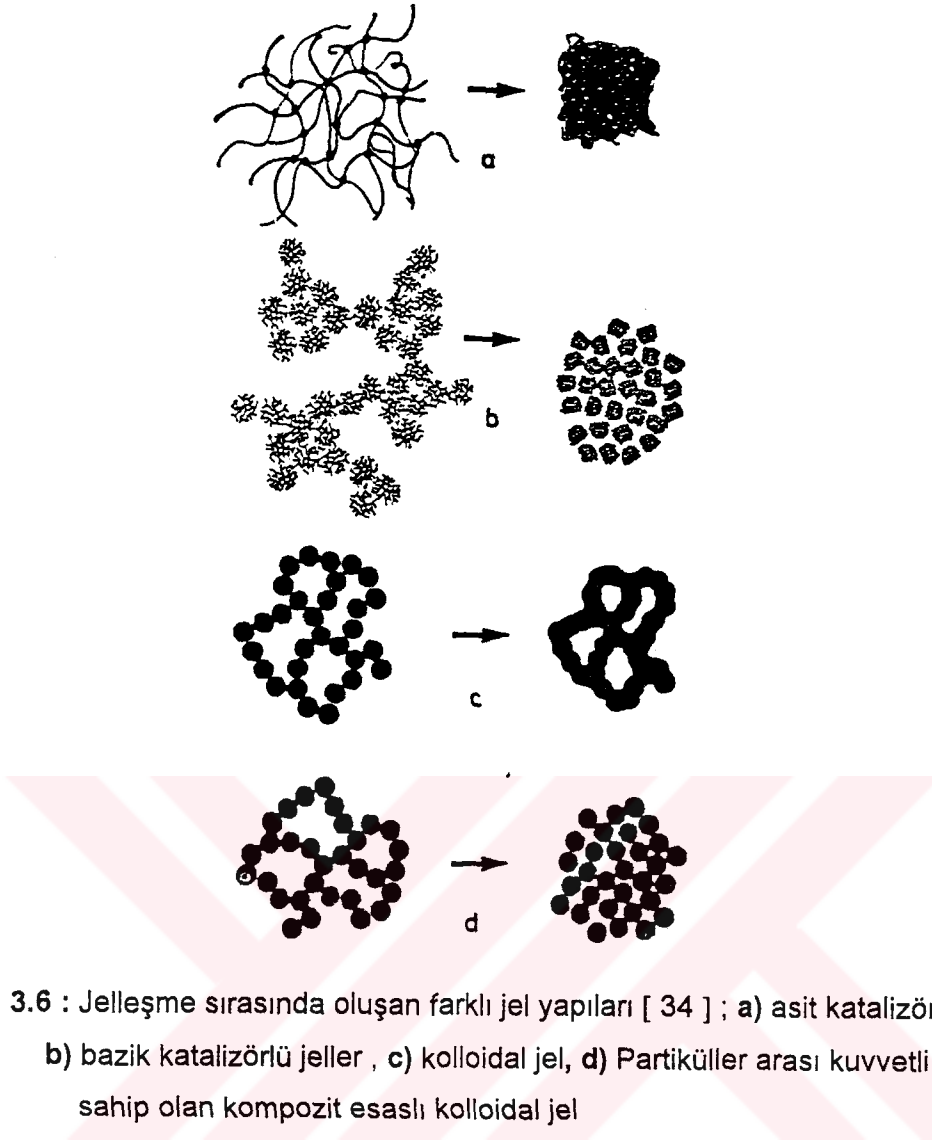
Şekil 3.3 : Sol-jel prosesi (Polimerik jelleşme)



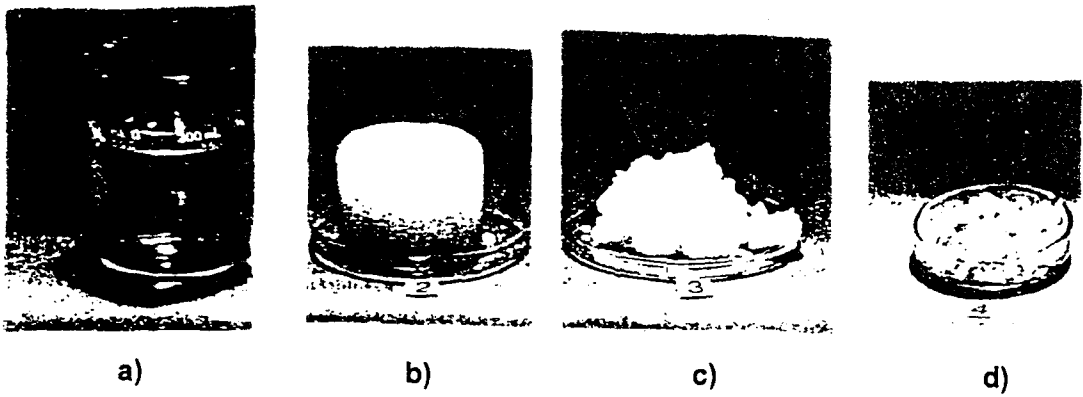
Şekil 3.4 : a) İy peptize olmuş sistem , b) İy peptize olmamış sistem



Şekil 3.5 : Sol-jel prosesinde oluşan yapı değişimleri [28].



Şekil 3.6 : Jelleşme sırasında oluşan farklı jel yapıları [34] ; a) asit katalizörlü jeller, b) bazik katalizörlü jeller , c) koloidal jel, d) Partiküller arası kuvvetli bağlara sahip olan kompozit esaslı koloidal jel



Şekil 3.7 :Sol-jel prosesindeki yapısal değişim safhalarının fotoğraf görüntüleri [34]

a) Sol, b) Jel, c) Yaşlanmış jel d) Kuru jel

Asit	Formül	7 gün 95°C'de tutulan karışımın durumu
Nitrik	HNO ₃	Berrak
Hidroklorik	HCl	"
Perklorik	HClO ₄	"
Hidroflorik	HF	Bulanık
Sülfürik	H ₂ SO ₄	"
Fosforik	H ₃ PO ₄	"
Borik	H ₃ BO ₃	"
Asetik	CH ₃ COOH	Berrak
Triklorasetik	CCl ₃ COOH	Yarıberrak
Monoklorasetik	CH ₂ ClCOOH	"
Formik	HCOOH	Bulanık
Sitrik	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ - H ₂ O	"
Karbolik	C ₆ H ₅ OH	"
Pitalik	C ₈ H ₄ O ₃	"

Çizelge 3.1 : Alüminyum hidroksitin farklı asitlerde peptizasyonu [31].

Numune	Mol _{Asit} /Mol _{Hidroksit}	4 gün 95 °C'de tutulan durumu
1	0.0154	Bulanık
2	0.0231	"
3	0.0384	Berrak
4	0.0467	"
5	0.0537	"
6	0.0691	"
7	0.1075	"
8	0.154	"
9	0.207	"
10	0.246	"

Çizelge 3.2 . Asit miktarının sol oluşumuna etkisi [31].

3.2. Sol - Jel Tekniğinin Avantajları

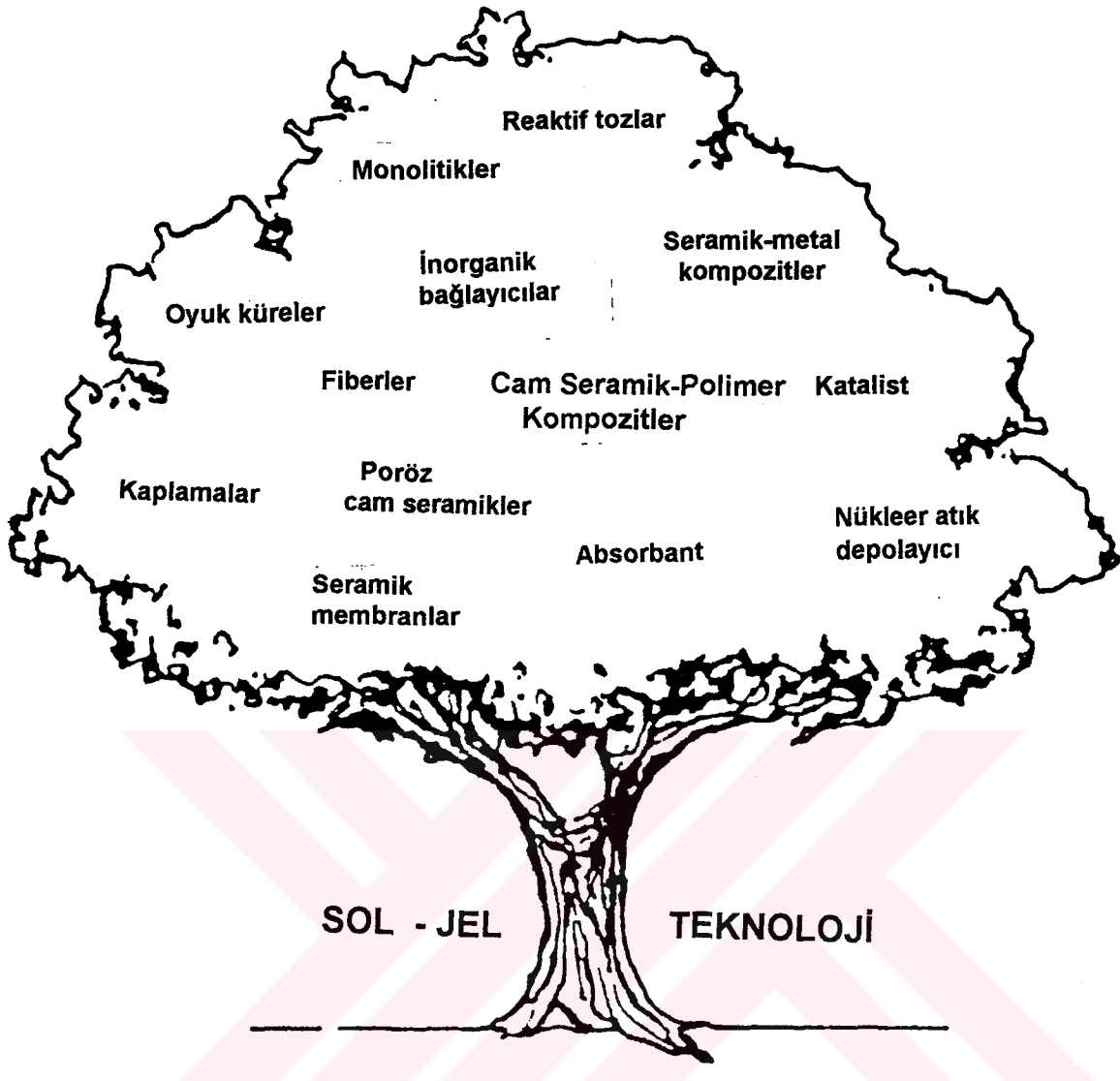
Sol-jel tekniğinin avantajları şu şekilde özetlenebilir [30] ;

- Kullanılan başlangıç malzemelerinin sistem içerisinde homojen dağılımını sağlar.
- İleri teknoloji malzemelerinin üretiminde kullanılan ve öğütme ile çok zor elde edilebilecek çok ince ($< 1\mu\text{m}$), saf ve homojen tozların elde edilmesi mümkündür.
- Kimyasal kontrol reaksiyonlarının kullanılması mümkündür.
- Solüsyon içerisinde ön inorganik ağırlık(network) şekillenmesini sağlar
- Kaplamalar için istenen oranda uygun viskozite elde edilmesini sağlar
- Düşük sıcaklık prosesi olmasından dolayı yüksek kristalizasyon hızını engelleyerek yeni cam kompozitlerin hazırlanmasını sağlar.
- Şekil olarak Kompleks yapıda ürünlerin elde edilmesi mümkündür
- Ayrıca yine düşük sıcaklık prosesi olması nedeniyle enerji tasarrufu sağlar

3.3. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

- Aşınmaya dayanıklı kaplamalar
- Optik amaçlı kaplamalar (anti reflektif TiO_2 - SiO_2 , lenslerde vb uygulamalarda)
- Fiber optik malzeme üretiminde (Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2)
- Yüksek mukavemetli fiber üretiminde (Na_2O - SiO_2 - ZrO_2 vb.)
- Elektronik ve manyetik malzemelerin üretimi (V_2O_5 , WO_3 , Fe_2O_3)
- Katalizör taşıyıcı amaçlı SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 kaplamalarda
- Küresel şekilli ve dar boyut aralığında , düşük sıcaklıkta sinterlenebilen PbTiO_3 ,
ZnO, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mullit), Kordierit vb. tozlarının üretiminde
- Komplike ve şekilli malzemelerin slip-casting yöntemiyle üretiminde

ve daha birçok alanda sol - jel prosesi uygulamalarını görmek mümkündür (Şekil 3.8)



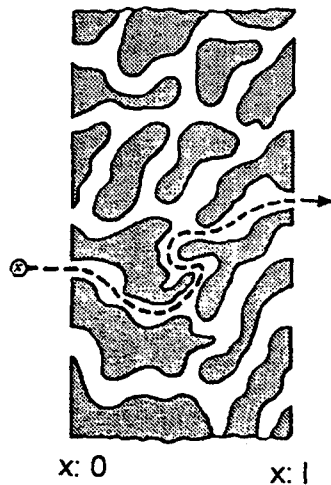
Şekil 3.8 . Sol-Jel prosesi uygulama alanları [29]

BÖLÜM 4. MEMBRANLAR VE MEMBRAN AYIRIM PROSESLERİ

4.1. Ayırım prosesinin Matematiksel İfadesi ve Por Transport Modeli

Bir membran, statik yapıda ve por çapı şekilde modelleme olarak gösterilen "Ø" molekülünün boyutlarından daha büyük ise transport işlemi membranın sahip olduğu fiziksel ve kimyasal yapıdan fazla etkilenmeden gerçekleşmektedir. Fakat bununla birlikte por içerisinde akışkan fazına uygun olarak çevresel engeller meydana gelmekte ve bu ortamda gerçekleşen transport işlemi konsantrasyon, basınç veya elektriksel potansiyel miktarına bağlı olarak izah edilmektedir [35].

Şekil 4.1 en fazla kullanılan membran yapısı olan düzensiz (irregular) por yapısını göstermektedir. Söz konusu şekilde görülen "Ø" molekülü katettiği düzensiz yol faktörü (τ)'ne bağlı olarak membran kalınlığından daha uzun bir yol takip edecektir. Ayrıca bu molekül membranın porozite hacmi (ϵ) ve boyutları içerisinde girmekte zorlanacaktır. Basınç etkisinin söz konusu olmadığı yerde serbest bir molekül, por çapının molekül boyutuna göre daha büyük olmasına bağlı olarak membran içerisinde difüze olarak sistemden geçecektir.



Şekil 4.1 : Poroz bir membranda bir molekülün difüzyonu [35]

Permabilite (geçirgenlik) [35, 36] ;

1) Basınç etkisi olmadığı zaman :

$$P_s = D^L \cdot \epsilon / \tau$$

P_s : Permabilite

D^L Akışkan faza bağlı difüzyon katsayısı

ϵ : Porozite

τ : Yol düzensizlik faktörü

2) Basınç etkisi altında :

a) sıvılarda:

$$J = n \cdot \rho \cdot \pi \cdot r^4 / 8 \cdot \mu \cdot l (P_0 - P_1) \quad \text{“Düzenli por yapısına sahip membranlar”}$$

J : Permabilite

r : Por yarıçapı

n : Birim alanda bulunan üniform por sayısı

ρ : Akışkan yoğunluğu

μ : Akışkanın viskozitesi

l : Membran kalınlığı

P_0 : Membrana giren akışkanın basıncı

P_1 : Membrandan çıkan akışkanın basıncı

$$J = K \cdot (P_0 - P) / \mu \cdot l \quad \text{“Kompleks por yapısına sahip membranlar”}$$

$(K = \epsilon \cdot r^2 / 8 \cdot \mu)$ K : Viskoziteye bağlı katsayı

b) gazlarda :

$$\text{gaz akımı (mol) / akım geçen por alanı} = G / (2\pi \cdot R \cdot M \cdot T) \cdot (P_0 - P) / l$$

G : Por geometrisine bağlı faktör

M : Gaz molekül ağırlığı

T : Kelvin

R : Sabit sayı

3) Elektrokimyasal potansiyel güç sözkonusu olduğunda:

$$\mu_a / \mu = (1 - 8 \cdot \beta \cdot Z (1-G) F / K \cdot r)^{-1}$$

μ : Membrana giren akışkanın viskozitesi

μ_a : Kılcal porlar içine girmiş akışkanın viskozitesi

β : Akışkanın elektrolitik özelliklerine bağlı parametre

Z : Zeta potansiyele bağlı boyutsuz değer

r : Por yarıçapı

K : Debye-Hückel parametresi

G : Porun sahip olduğu elektrostatik potansiyelin zeta potansiyele oranı

F : Zeta potansiyele ve ince kapiler miktarına bağlı faktör

$$Z = e \cdot z / k \cdot T$$

$$\beta = \zeta^2 \cdot k^2 \cdot T^2 \cdot K^2 / 16\pi^2 \cdot \mu \cdot \lambda \cdot e^2$$

T : Sıcaklık

k : Boltzman sabiti

e : Proton yükü

λ : Elektrolitik iletkenlik

ζ : Dielektrik sabiti

4) Konsantrasyon miktarı, pH ve İyonik etkenler sözkonusu ise :

$$J = \Delta p / \mu \cdot (R_m + R_c + R_{cp})$$

J : Permabilite

Δp : Uygulanan basınç farkı

μ : Akışkan viskozitesi

R_m : Membran direnci

R_c : Kek tabakasının direnci

R_{cp} : Zamana bağlı konsantrasyon direnci (ihmal edilebilir, $R_{cp} \ll R_c$)

$$R_m = 8 \cdot \tau \cdot l / f \cdot r^2$$

τ : Yol düzensizlik faktörü

l : Membran kalınlığı

f : Membran yüzeyindeki açık por alanı

r : Por yarı çapı

4.2. Temel Esaslar

H.Strahtman membranların yapısını ve ayırma proseslerindeki kullanımının daha iyi anlaşılabilmesi için iki ana grupta inceleme yapmıştır [2].

- 1) Fiziksel yapı ve fonksiyonel özelliklerine göre membranlar
- 2) Ayırma işlemini gerçekleştiren kuvvetler ve akışkanlar.

4.2.1. Fiziksel yapı ve fonksiyonel özelliklerine göre membranlar

Membranları fiziksel yapı ve fonksiyonlarına göre beş gruba ayrılabilir. Bunlar ;

- a) Mikroporoz yapıda olan membranlar
- b) Homojen yapıda olan membranlar
- c) Asimetrik yapıda olan membranlar
- d) Elektriksel yüke sahip engeller
- e) Selektif ayırım yapan sıvı filmi

4.2.1.1. Mikroporoz yapıda olan membranlar

Mikroporoz membranlar seramik, grafit, metaller, metal oksitler ve polimer gibi malzemelerden yapılabilir. Yapıları simetrik (membran por çapları farklı olmayan) veya asimetrik (por çapları bir kenardan diğer yöne artan) olabilir. Mikroporoz membranların por çapları 0.1 – 10 µm arasındadır. Mikro ve ultra filtrasyon (Şekil 4.2) proseslerinde ve aralarında belirli bir boyut farkı olan moleküller kütlelerin ayırt edilmesinde kullanılır.

4.2.1.2. Homojen yapıda olan membranlar

Homojen membranlar basınç, konsantrasyon ve elektriksel potansiyel güçlerinin etkisiyle, farklı moleküllerden meydana gelen bir karışımın ayırt edilmesinde kullanılan sıkı bir zar tabakasıdır. Moleküllerin membran fazı içerisinde farklı difüzyon hızlarına sahip olması ile ayırım işlemi gerçekleşir. Homojen membranlar polimerler, metaller veya metal alaşımlarından zar şekillendirme tekniği ile hazırlanmaktadır. Permabiliteleri çok düşüktür. Homojen membranlar esas itibarıyla aynı boyutta fakat farklı kimyasal özelliklere sahip komponentlerin reverse osmosis, gaz ve buhar ayırım prosesleri gibi sistemlerde kullanılmaktadır.

4.2.1.3. Asimetrik yapıda olan membranlar

Membranların çoğu belirli bileşenler için yüksek kütle transferi ve iyi mekanik özelliklerin arandığı asimetrik yapıdaki fiziksel ayırım proseslerinde kullanılır. Bir asimetrik membran 100 - 200 μm kalınlığında yüksek poroziteye sahip bir altlık üzerinde çok ince (0.1 - 10 μm) bir tabakaya sahiptir. Asimetrik poröz yapı üzerinde bulunan bu ince tabaka gerçek manada selektif membranı oluşturur. Asimetrik membranlar basınç kuvvetinin etkin olduğu reverse osmosis, ultrafiltrasyon veya gaz filtrasyonu gibi yüksek kütle transferi hızı ve iyi mekanik stabilite istenen ayırım proseslerinde kullanılır. Mikroporöz altlık üzerine çok ince bir polimer filmi kaplanarak üretilir.

4.2.1.4. Elektriksel yüke sahip engeller

Elektriksel yüke sahip engeller iyon değişimi esasına dayanan membranlardır. Organik polimerlerden veya inorganik (zeolit, bentonit vb.) malzemelerden üretilir.

Kasyon - değişimli (cation - exchange) membranlarda polimer matriks içerisine negatif grublar yerleştirilmiştir. Anyon - değişimli (anion - exchange) membranlarda ise polimer matriks içerisine pozitif yüke sahip grublar yerleştirilmiştir. Yakıt hücrelerinde, bataryalarda ve elektrodializlerde kullanılmaktadır.

4.2.1.5. Selektif ayırım yapan sıvı filmi

Sıvı membranların son zamanlarda özellikle endüstriyel atıklardaki organik solventlerin ve ağır metal iyonlarının selektif olarak ayırt edilmesi proseslerindeki kullanımı gittikçe artmaktadır. Sıvı membranların üretiminde iki teknik kullanılmaktadır.

Birinci yöntemde selektif ayırım yapacak olan sıvı bariyer malzemesi ince bir film tabakası şeklinde bir emülsiyon içerisinde dengede tutularak sıvı membran meydana getirilir. İkinci yöntemde ise bir mikroporöz polimer yapı bir sıvı membran fazı ile doldurulması suretiyle sıvı membran elde edilmiş olur.

4.2.2. Membran ayırım proseslerinde etkin olan kuvvetler

Teknik ve ticari açıdan membran ayırım prosesleri ve uygulama alanlarında etkin olan başlıca üç önemli kuvvet sözkonusudur. Bunlar ;

1) Hidrostatik basınç :

Eğer membranın hidrodinamik permabilitesi farklı komponentlere karşı farklı değerde olursa o zaman ayırt edilecek olan iki faz arasındaki oluşabilecek herhangi bir

hidrostatik basınç farklı kimyasal komponentlerin ayrılmasını ve akımın meydana gelmesini sağlar.

II) Konsantrasyon :

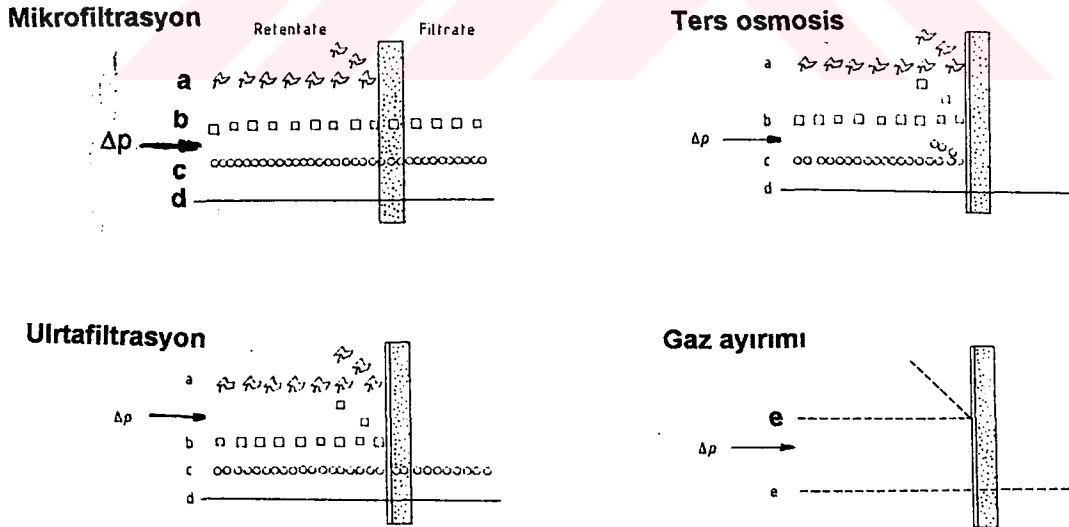
Eğer ayırt edilecek olan komponentlerin difüzyonu veya konsantrasyonları membran ortamında farklı değerlerde iseler o zaman fazlar içerisinde bulunan bu komponentlerin aralarındaki bir konsantrasyon farkı ayırım işleminin gerçekleşmesini sağlar.

III) Elektriksel potansiyel :

Eğer farklı yüke sahip partiküller membran ortamında farklı hareket ediyor ise o zaman ayırt edilecek olan iki faz arasında varolabilecek bir elektro potansiyel farkı bu partiküllerin (komponentlerin) ayırt edilmesini sağlar.

4.2.3. Membran ayırım prosesleri

Aşağıda Çizelge 4.1'de membran ayırım proseslerinin endüstriyel uygulama alanları, ayırım işleminde etkin olan kuvvetler ve kullanılan membran tipleri verilmiştir. Ayrıca yine Şekil 4.1'de ayırt edilecek olan materyal boyutları gözönüne alınarak ayırım proseslerinin şematik bir resmi görülmektedir.



Şekil 4.2 : Partikül boyutlarına göre sınıflandırılmış ayırım prosesleri [2]

- a) Partiküller (0.1-1µm) b) Makromoleküller (veya 0.1µm'den küçük partiküller)
c) Düşük molekül ağırlıklı maddeler , d) Solvent e) Gaz

Ayrırma Prosesi	Membran Tipi	Etkin Kuvvet	Ayrırma Metodu	Uygulama Alanları
Mikro filtrasyon	Simetrik, mikro poröz (0.1-10µm)	Hidrostatik basınç (10-100 KPa)	Por çapına bağlı eleme ve adsorbsiyon	Steril filtrasyon, arıtma
Ultra filtrasyon	Asimetrik, mikro poröz (1-10 nm)	Hidrostatik basınç (0.1-1 MPa)	Eleme mekanizması	makro moleküllü solüsyonları ayırımı
Ters osmosis	Asimetrik, skin-tip	Hidrostatik basınç (2-10 Mpa)	Sıvı difüzyon mekanizması	Solüsyondaki iyonların ayırımı
Dializ	Simetrik, mikro poröz (0.01-1 µm)	Konsantrasyon	Boş- dolu katmanlarda difüzyon	Makro moleküllü solüsyonlardan tuzların ayırımı
Elektrodializ	Katyon-anyon değişim esasına dayalı membran	Elektro potansiyel	Partiküllerin elektriksel yükleri	iyonik solüsyonların tuzsuzlaştırılması
Gaz ayırımı	Asimetrik, homojen polimer	Hidrostatik basınç ve konsantrasyon	Çözünürlük, difüzyon	Gaz karışımlarının ayırımı
Ön buharlaştırma	Asimetrik, homojen polimer	Buhar basıncı	Çözünürlük, difüzyon	Sıcak karışımların ayırımı
Bağıl transport	Taşıyıcı, sıvı membran	Konsantrasyon	Sıvıda çözünürlük ve difüzyon	iyonların selektif ayırımı ve gaz ayırımı
Membranla süzme	Simetrik, hidrofobik poröz	Buhar basıncı	Buhar basıncı farkı	Sulu solüsyonların tuzsuzlaştırılması

Çizelge 4.1: Endüstriyel alanda uygulanan önemli membran ayırma prosesleri ve uygulama alanları [2]

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Malzemeler

1) Malzeme : Böhmit
 Formül : AlO(OH)
 Marka : Keith Ceramics Ltd. (İngiltere)
 Mol ağı. : 60 gr/mol

2) Malzeme : PVA (Polivinilalkol)
 Marka : Merck (Almanya)
 Mol ağı. : 72000 gr/mol

3) Malzeme : Nitrikasit
 Formül : HNO_3
 Marka : Merck
 Mol ağı. : 63 gr/mol
 Molarite : 14.4 M
 Yoğunluk : 1.4 g/cm^3

4) Malzeme : Lantanyum nitrat
 Formül : $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Marka : Sigma (USA)
 Mol ağı. : 433 gr/mol

5) Malzeme : Kaolin

Deneysel çalışmalarda kullanılan kaolinler şunlardır:

- Doğaköy kaolini (Kütahya yöresi)
- Dömbüldek kaolini (Kütahya yöresi)
- Mumcu kaolini (Balıkesir yöresi)
- Düvertepe kaolini (Balıkesir yöresi)

Kaolinlerin kimyasal analizleri aşağıdadır. Kütahya yöresine ait killerin kimyasal ve mineralojik analizleri TÜBİTAK-MAM malzeme bölümünün atomik adsorpsiyon, gravimetrik analiz ve X ışınları laboratuvarlarında yapılmış olup diğer yöreye ait kaolinlerin kimyasal analizleri daha önce bu yörede MTA 'nın yürüttüğü çalışmalardan alınmıştır [42].

%	<i>Doğaköy kaolini</i>	<i>Dümbüldek kaolini</i>	<i>Mumcu Kaolini</i>	<i>Düvertepe kaolini</i>
Al ₂ O ₃	64.35	8.8	20.64	16.12
SiO ₂	26.3	80	71.19	73.16
TiO ₂	0.57	0.38	-	-
CaO	0.73	4.4	-	-
MgO	1.26	1.96	-	-
Fe ₂ O ₃	1.36	0.31	0.10	0.73
Na ₂ O ₃	0.22	0.06	-	-
K ₂ O	2.98	1.33	-	-
SO ₃ .			-	0.60
A.Z	15.7	6	7.53	6.33

Çizelge 5.1: Kaolinlerin kimyasal analizleri

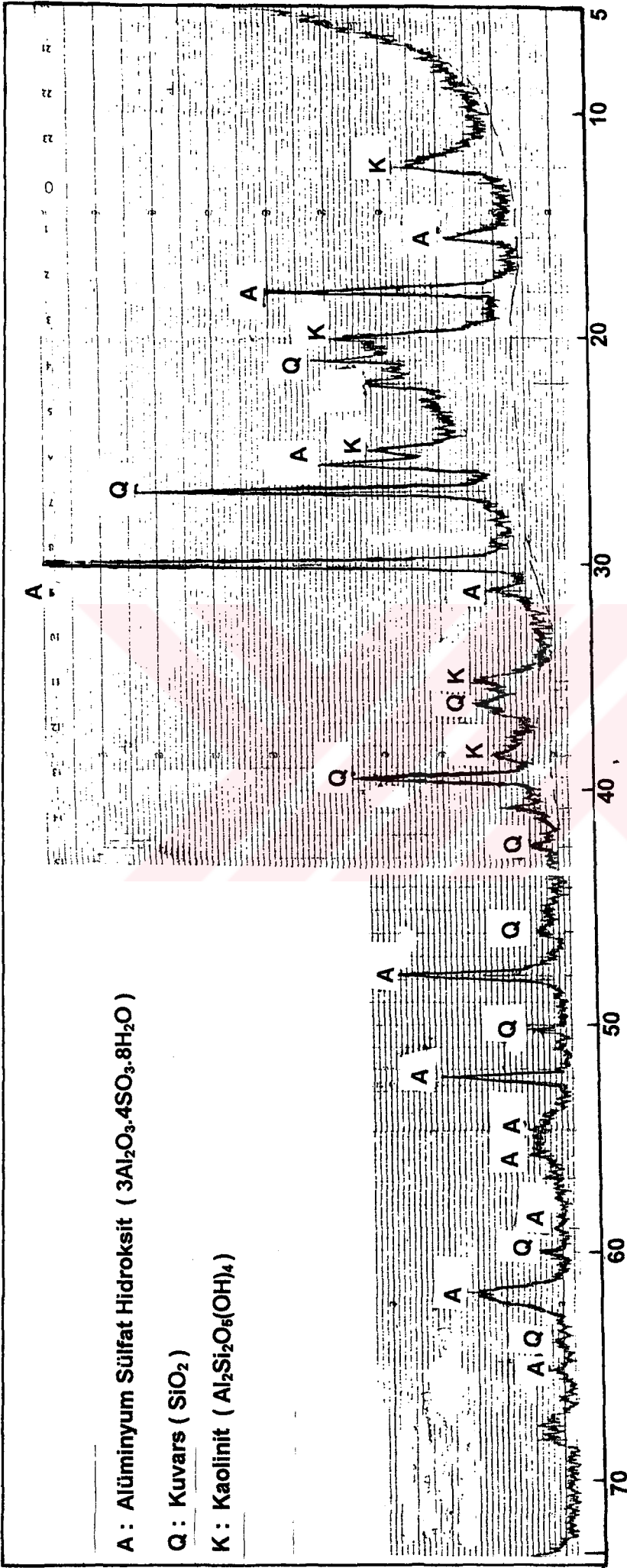
Toz halindeki kaolin numunelerin inert gaz (He,N₂) ortamında piknometre ile yoğunlukları, BET ile yüzey alanları (sadece altlık olarak kullanılanların) ölçülmüştür. Ayrıca yine toz halindeki kaolin numuneleri mili molar (%0.05 M) kalgon çözeltisi içerisinde ultrasonik cihazı ile 2 dakika disperse edildikten sonra sedigraf'da tane boyut dağılımı analizleri yapılmıştır (Şekil 5.5)

<i>Numune</i>	<i>Yoğunluk (gr/cm³)</i>
Doğaköy Kaolini	2.484
Dümbüldek Kaolini	2.699
Mumcu Kaolini	2.384
Düvertepe Kaolini	2.570

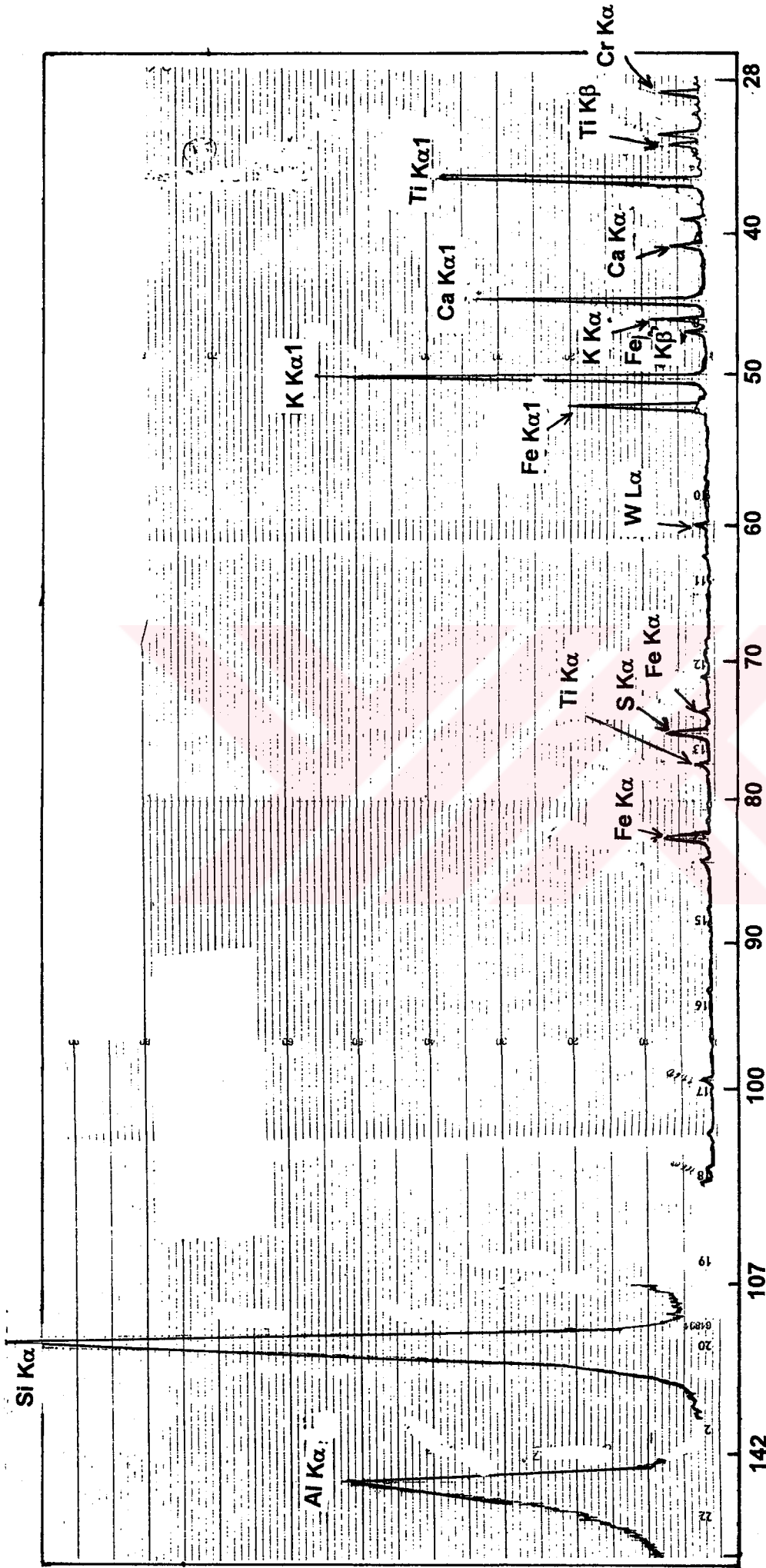
Çizelge 5.2: Kaolinlerin piknometrede ölçülen yoğunlukları

Micromeritics Flowsorb II 24300 (BET) cihazı ile yapılan yüzey alanı ölçüm sonuçları ;

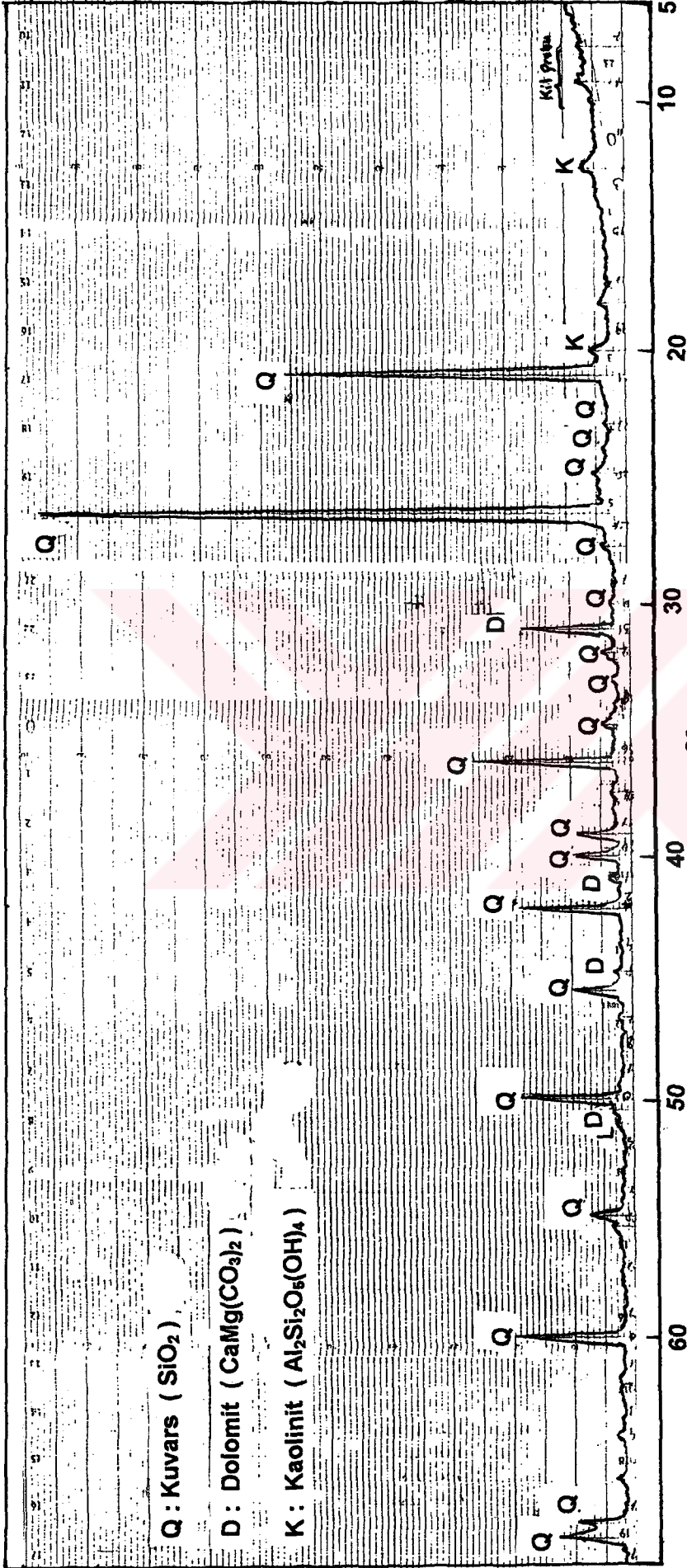
Doğaköy kaolini : 41.20 m² / gr
Dümbüldek kaolini : 5.77 m² / gr



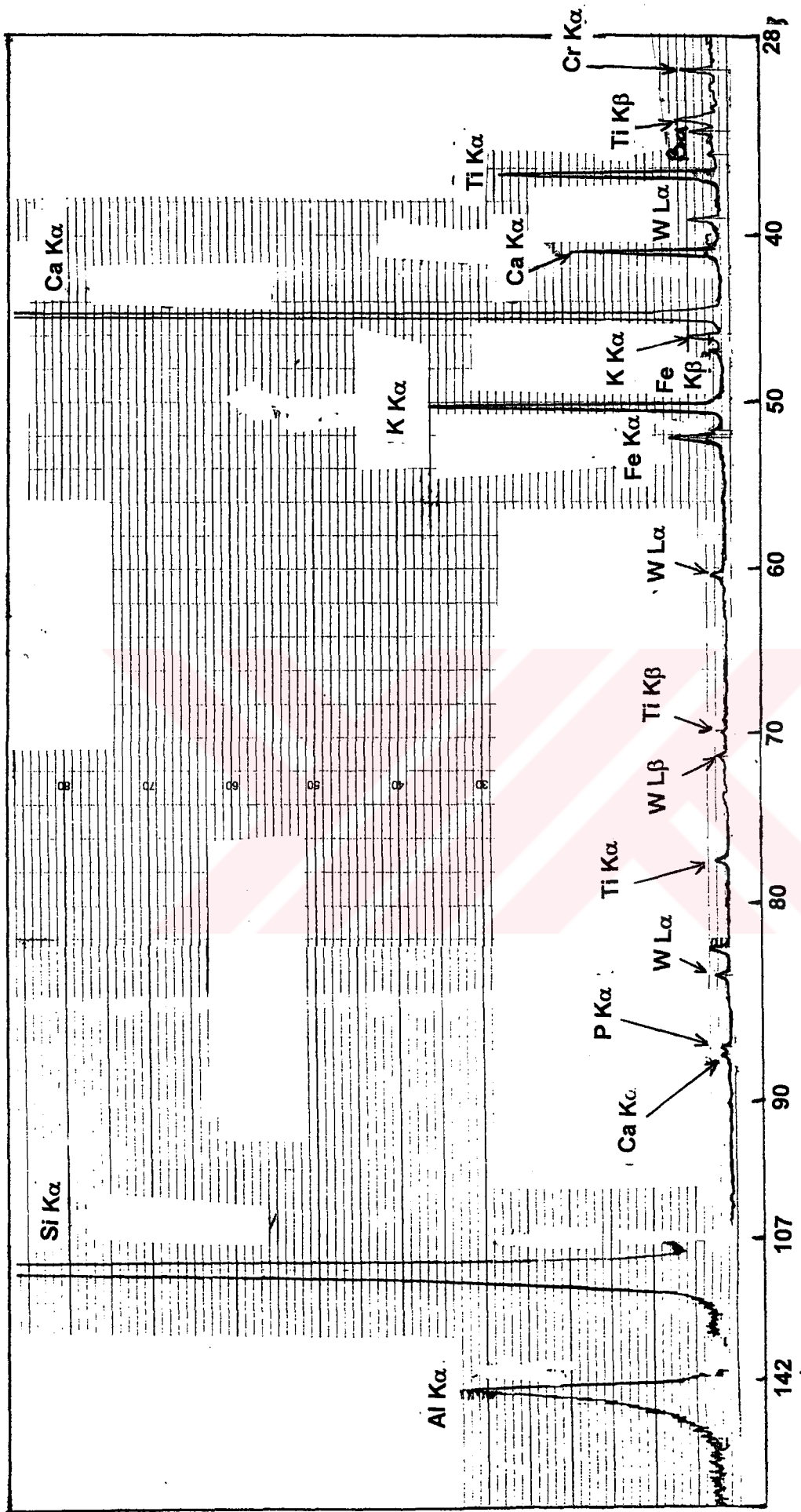
Şekil 5.1: XRD ile Doğaköy kaolin altlığın mineralojik analizi



Şekil 5.2 : X-Ray Spektrometresi ile Doğaköy kaolin altlığın elementer analizi

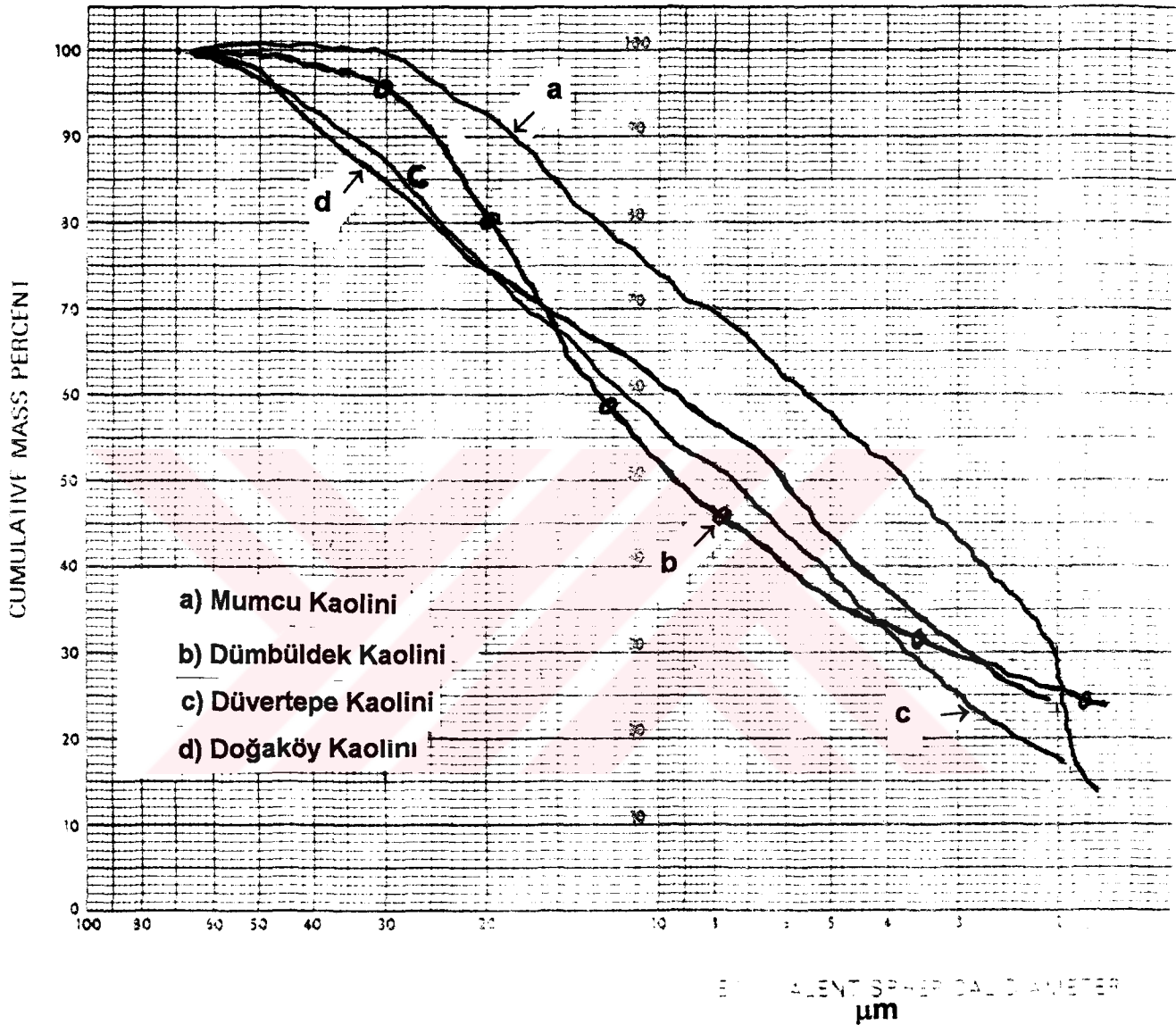


Şekil 5.3 : XRD ile Dümbüldök kaolin altlığın mineralojik analizi



Şekil 5.4 : X-Ray Spektrometresi ile Dümbüdek kaolin altlığın elementer analizi

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION



mi micromeritics
instrument corporation

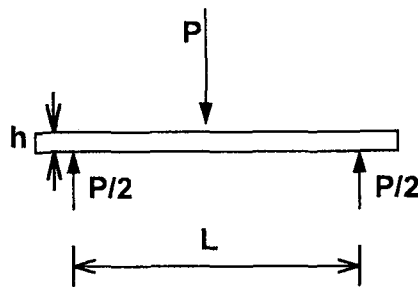
Şekil 5.5 Kaolinlerin tane boyut dağılımları (Particle Size Distribution)

Deneysel çalışmalar esas olarak üç kısımda ele alınmıştır ;

- I) Farklı yörelere ait kaolinlerden altlık seçimi ve altlık hazırlama
- II) Katkılı (La_2O_3) ve katkısız alümina jellerin hazırlanması ve uygun jel kompozisyonunun tesbiti.
- III) Sol-Jel kaplama ve membran eldesi

5.2. Farklı Yörelere Ait Kaolinlerden Altlık (Support) Seçimi ve Altlık Hazırlama

Altlıkla ilgili çalışmalarda yukarıda da belirtildiği gibi Kütahya ve Balıkesir yöresine ait dört ayrı yerden alınan kaolin numuneleri kullanılmıştır. Bu kısımda yürütülen tüm çalışmalar Şekil 5.7'de verilen akım şemasında gösterilmiştir. Burada da görüldüğü gibi kaolinler ilk önce bilyalı değirmende 8 saat öğütülerek -355μ boyutuna indirgenmiştir. Sonra numunelerin özelliğine göre %5-%25 oranında nemlendirilip granüle edildikten sonra tek yönlü hidrolik presde (max 40 ton/cm², USSR) 1 ton/cm² basınçta 41*8*5 mm ebadında çubuk numuneler basılmıştır. Daha sonra bu çubuklar kontrollü fırında 4 °C/dak. ısıtma hızında 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 ve 1200 °C'de sinterlenmişlerdir. Sinterleme süresi 1 saattir. Bu işlemde sonra kaolin çubukların "Instron 1150" marka cihazda üç nokta eğme mukavemetleri ölçülmüştür. Deney düzeneği Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Mukavemet testi $V_{\phi} = 1$ mm/dak. çene hızında ve 25 mm mesnet aralığında yapılmıştır.



Şekil 5.6: Üç nokta eğme mukavemeti deney düzeneği

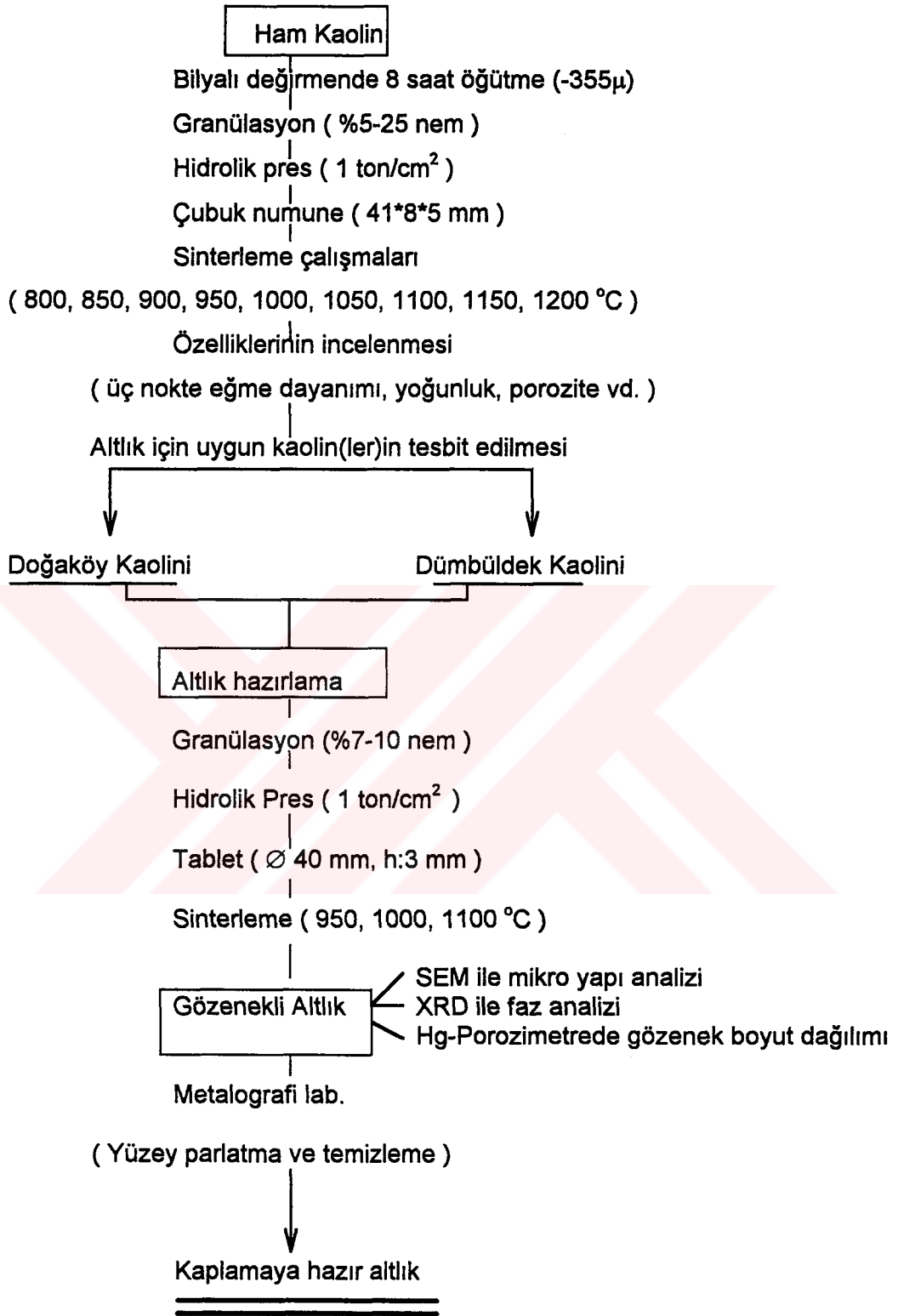
$$\text{Eğme Mukavemeti (MPa)} = \frac{3.P.L.}{2.b.h^2}$$

P : Kırma ağırlığı (Nt)

L : Mesnet aralığı (mm)

b : Numune genişliği (mm)

h : Numune kalınlığı (mm)



Şekil 5.7: Kaolin altık seçimi ve altık hazırlama

Sinterlenmiş olan çubukların teorik yoğunluk, porozite ve su emme miktarlarının tesbit edilmesi için Arşimet prensibi uygulanarak suda kaynatma deneyi yapılmıştır. Kaynar suda 2 saat bekletilen çubukların tartım işlemlerinden sonra aşağıdaki formüller yardımıyla bu değerler hesap edilmiştir.

$$\text{Bulk Yoğunluk (gr / cm}^3 \text{)} = (M_1 / M_3 - M_2) \times d_{su}$$

$$\text{Rölatif Yoğunluk (\%)} = \frac{\text{Bulk yoğunluk}}{\text{Gerçek yoğunluk}} \times 100$$

$$\text{Porozite Miktarı (\%)} = [(M_3 - M_1) / (M_3 - M_2)] \times 100$$

$$\text{Su Emme Oranı (\%)} = [(M_3 - M_1) / M_1] \times 100$$

Gerçek yoğunluk : Piknometrede elde edilen sonuçlar (çizelge 5.2).

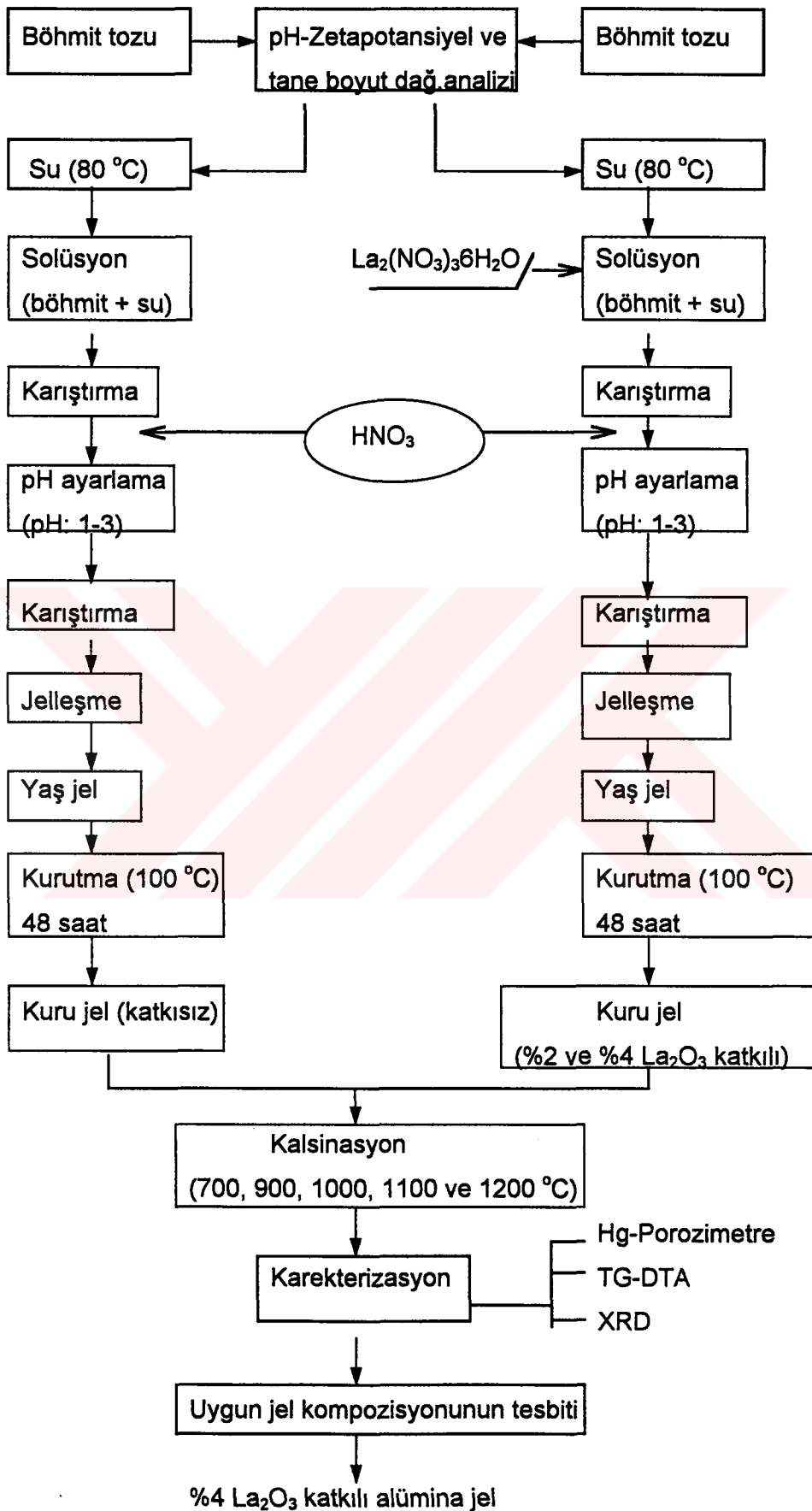
- M_1 : Numunenin kuru ağırlığı (100 °C'de etüvde kurutulmuş) (gr).
- M_2 : Numunenin yaş (su emmiş hali) ağırlığı (gr).
- M_3 : Numunenin su içindeki asılı ağırlığı (gr).
- d_{su} : Su yoğunluğu (1 gr/cm³)

Bu şekilde kaolin çubukların özellikleri incelendikten sonra porozite miktarı ve mukavemet değerleri gözönüne alınarak bir değerlendirme yapılmış ve altlık olarak Doğaköy ve Dümbüldek kaolinleri seçilmiştir. Böylece bu iki kaolin tozları tekrar %7-10 oranında nemlendirilip granüle edildikten sonra hidrolik presde 1 ton/cm² basınçla 45 mm çapında ve 2-3 mm kalınlığında tablet şeklinde basılmışlardır. 950, 1000 ve 1100 °C'de kontrollü fırında 4 °C/dak. ısıtma hızı ile 1 saat sinterlenen altlıklar daha sonra metalografi laboratuvarında elmas pasta ile parlatılıp saf alkol (etanol) ile temizlendikten sonra kaplamaya hazır hale getirilmişlerdir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen altlıkların Hg-porozimetrede gözenek boyut dağılımları, Cu K α radyasyonu kullanılarak X-ray difraktometresinde faz dönüşümleri ve SEM'de mikro yapıları incelenmiştir.

5.3. Katkılı (%2 ve %4 La₂O₃) ve Katkısız Alümina Jellerin Hazırlanması ve Kaplamaya uygun Jel Kompozisyonunun Tesbiti

Deneysel çalışmaların ikinci kısmını oluşturan bu bölümde yürütülen işlemler yine akım şeması olarak verilmiştir (Şekil 5.8).



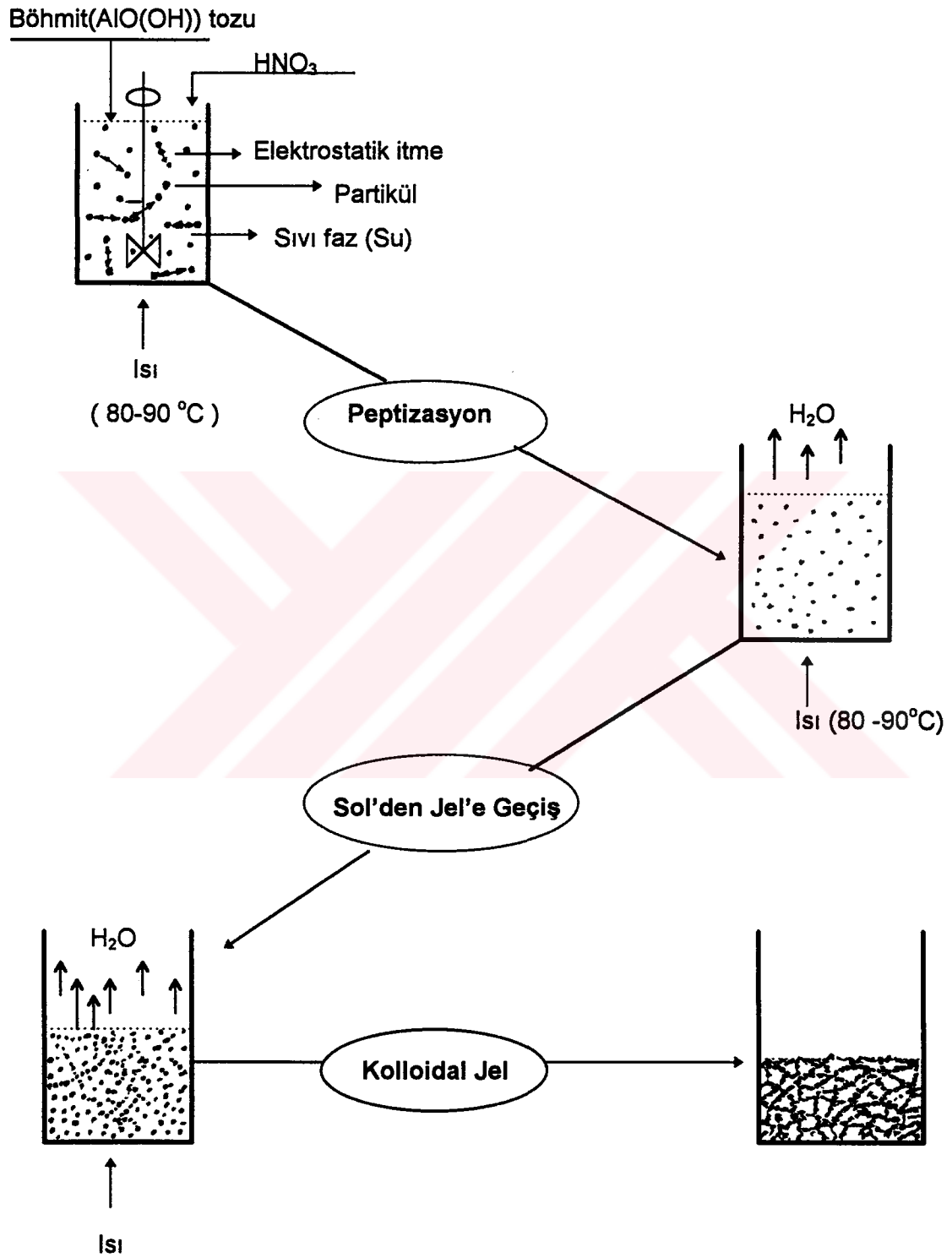
Şekil 5.8 Alümina jellerin hazırlanması ve kaplama yapılacak jelin tesbiti

Şemada da görüldüğü gibi sol-jel deneylerine başlamadan önce hangi pH değerlerinde çalışılacağını ve dolayısıyla iyi bir peptizasyonun sağlanabileceğini belirlemek için böhmit tozunun laser tekniği ile çalışan Malvern Zetasizer-3 cihazında pH'ya göre zetapotansiyel değişimi analizi yapılmıştır. Sistemde elektrolit olarak KCl ve pH ayarları için ise KOH ve HCl asit kullanılmıştır. Ayrıca yine Zetasizer'da kalgon çözeltisi içerisinde ultrasonikte 2 dakika disperse edilen böhmit tozlarının tane boyut dağılımları ölçülmüştür. Bu işlemlerden sonra sol-jel çalışmaları başlamıştır.

Sol-jel çalışmaları :

- 1) 3 ayrı beher içerisine 250 ml destile su doldurularak ısıtıldı (80 °C).
- 2) Bu beherlerin içerisine 30'ar gr böhmit tozu katıldı.
- 3) Manyetik karıştırıcı üzerinde hem ısıtılıp hem de karıştırılmaya başlandı
- 4) Katkılı deneysel çalışmalar için 2 ayrı behere %2 ve %4 La_2O_3 miktarına karşılık gelecek şekilde 1.41 ve 2.89 gr $\text{La}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bir miktar su içerisinde çözündürülerek ilave edildi.
- 5) Her 3 beher içerisine 1.5 ml 14.4 M HNO_3 ilave edilerek ilk pH değerleri 5-7 civarında olan solüsyonların pH değerleri 1-3'e indirildi ve bulanık halde olan solüsyonlar berrak bir görünüm aldılar (HNO_3 / AlOOH : 0.07 mol olarak alındı).
- 6) Karıştırma ve ısıtma işlemine devam edildi.
- 7) Yaklaşık 2.5 saat sonra solüsyonlar jelleşmeye başladı.
- 8) Jelleşme başladığından bir müddet sonra karıştırma işlemi durduruldu.
- 9) Beherler manyetik karıştırıcı ve ısıtıcıdan alınarak etüve bırakıldı (100 °C).
- 10) 48 saat sonra jeller tamamen kuruyarak katkılı ve katkısız alümina jeller elde edildi. Bu işlemler Şekil 5.9'de gösterilmiştir.

Alkoksit kullanılmadan yapılan bu sol-jel çalışmasında meydana gelen jel kolloidal olarak oluşan jeldir. Burada solüsyon içerisinde mevcut partiküllerin (AlOOH) suda bulunan ve ayrıca sisteme ilave edilen asit (HNO_3)'den gelen H^+ iyonları ile çevrilmesiyle partiküller pozitif bir elektrostatik yük kazanarak birbirlerini itmektedirler. Ama aynı zamanda sisteme verilen ısı etkisiyle ortamda mevcut olan su belirli miktar buharlaşarak uzaklaşmakta ve bu sebeple partiküller birbirine yaklaşmaktadır. Isıtma ve karıştırma işlemine devam edildiği sürece partiküller birbirlerine iyice yaklaşarak temas etmeye başlarlar ve bir ağ oluştururlar. İşte bu anda sol'den jel'e geçiş başlamaktadır. Bu andan itibaren oluşan bu ağ hızla yayılarak tüm yapıyı sarmakta ve böylece sistem jel haline gelmiş olmaktadır.



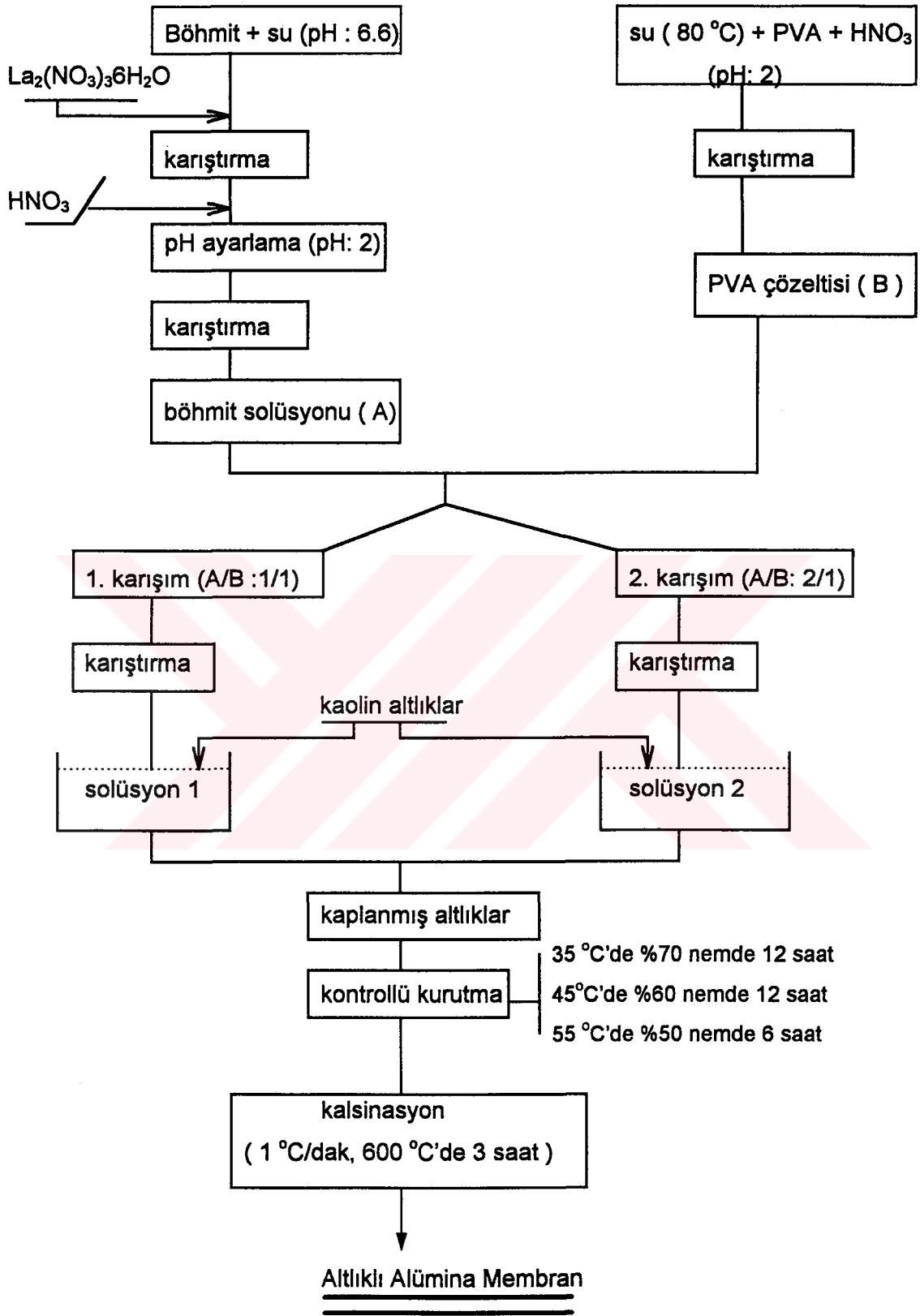
Şekil 5.9: Kolloidal sistemde suyun uzaklaştırılması yöntemiyle kolloidal jel eldesi

Daha sonra 100 °C'de 48 saat etüvde bırakılarak kurutulmuş olan jeller kontrollü fırında 4°C/dak ısıtma hızı ile 700, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C'de 1 saat ve aynı ısıtma hızı ile 1000 °C'de 1, 12, 24 ve 48 saat süre ile kalsine edilmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kalsine edilen jellerin (%0, 2 ve 4 La₂O₃) Hg-porozimetrede gözenek boyut dağılımları, Setaram TG-DTGA 92'de TG ve DTA analizleri, XRD ile faz analizleri ve SEM ile mikroyapıları incelenerek La₂O₃ katkısının γ -Al₂O₃ fazından α -Al₂O₃ fazına dönüşümüne olan etkisi tesbit edilmiş ve böylece jellerin yüksek sıcaklıklarda stabil olup olmadığı incelenmiştir. Bu incelemelere göre kaplama için uygun jel kompozisyonu tesbit edilmiştir.

5.4. Kaplama İşlemi ve Membran Eldesi

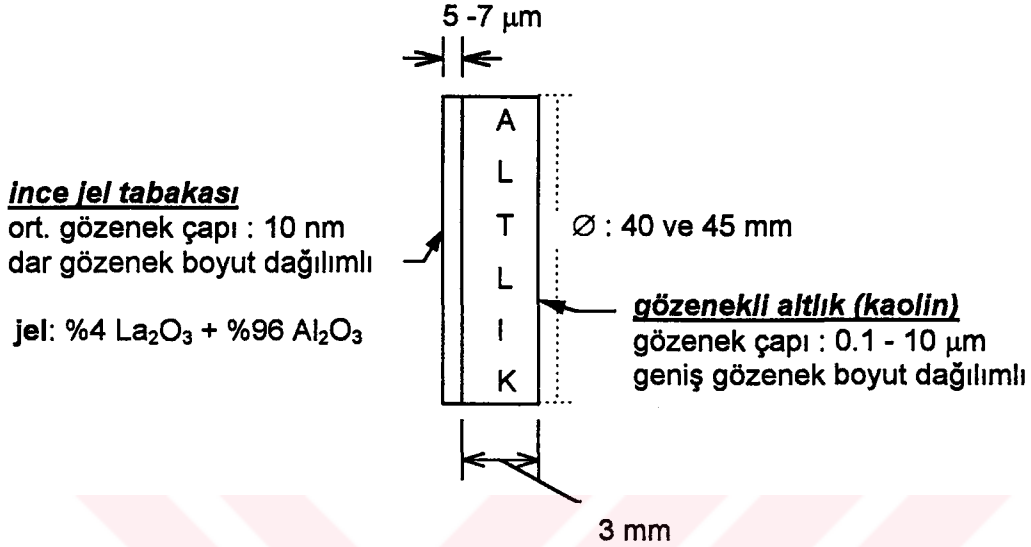
Aşağıda Şekil 510'da verilen şema kaplama işlemi ve membranın meydana getirilmesi sırasında yapılan çalışmaları göstermektedir. Ayrıca yürütülen bu çalışmalar yine aşağıda sırasıyla izah edilmektedir.

- 1) 2 beher içerisine 250 ve 170 ml destile su katıldı.
- 2) 250 ml su bulunan beher içerisine 18 gr Böhmit tozu ve 1.7 gr La₂(NO₃)₆H₂O (suda çözüldürülmüş olarak) katıldı ve başlangıç pH değeri(pH₁: 6.6) ölçülerek manyetik karıştırıcıda bir miktar ısıtılarak karıştırılmaya başlandı.
- 3) 170 ml su bulunan beher ısıtıldıktan (70-80 °C) sonra içerisine 3.5 gr PVA (72000 gr/mol) ve 0.5 ml HNO₃ (14.4 M) katılarak manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Bu karıştırarak ısıtma işlemine PVA tümüyle çözünene kadar devam edildi (4 - 4.5 saat) ve böylece %3'lük PVA çözeltisi (B) elde edildi.
- 4) Diğer beherdeki Böhmit solüsyonuna 1ml HNO₃ ilave edilerek pH 2'ye indirildi. Ve karıştırma işlemine homojen bir dağılım sağlanıncaya kadar (yaklaşık 1 saat) devam edildi. Böylece böhmit solüsyonu (A) elde edildi.
- 5) Sonra A ve B'den A / B : 1/1 oranında 40 ml A ve 40 ml B alınarak karıştırıldı ve böylece "Solüsyon 1" elde edildi. Daha sonra ise kaolin altlıklar bu solüsyona daldırılıp (daldırma süresi: 5 sn) çıkarılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiş oldu.
- 6) Yine A ve B 'den A / B : 2/1 oranında 40 ml A ve 20 ml B alınarak karıştırıldı ve böylece "Solüsyon 2" elde edildi. Daha sonra yine kaplamaya hazır hale getirilen kaolin altlıklar bu solüsyona daldırılarak kaplama yapıldı. Daldırma süresi 5 sn'dir.
- 7) Kaplanmış olan altlıklar nem dolabında 35 °C'de %70 nemde 12 saat, 45°C'de %60 nemde 12 saat ve 55 °C'de %50 nemde 6 saat kurutulduktan sonra kontrollü fırına verildi. 1 °C/dak ısıtma hızında ve 600 °C'de 3 saat süre ile kalsine edildi. Böylece kaolin altlıklı alümina (γ) membran elde edildi.



Şekil 5.10: Kaplama işlemi ve membran eldesi

Daha sonra membranın taramalı elektron mikroskop (SEM) ile kaplama morfolojisi incelenmiş ve hava basıncı kullanılarak su geçirgenliği (water -flux) ölçülüp basınç dayanımları test edilmiştir.



Şekil 5.11 : Kaolin altlıklı alümina membran (kesit görünüşü)

5.5. Karakterizasyon İşlemleri

5.5.1. Yoğunluk

Micromeritics Autopictometer 1320 marka cihazda toz halindeki nemi giderilmiş (100 °C'de 24 saat etüvde kurutularak) kaolinlerin inert gaz (He) yardımıyla yoğunlukları tesbit edilmiştir. Cihazın hacim ölçme hassasiyeti 0.015 cm³, yoğunluk ölçme aralığı ise 0 - 19.9 gr/cm³'dür. Ayrıca sinterlenmiş kaolin çubukların yoğunlukları da ölçülmüş olup bunlar suda kaynatma deneyi ile tesbit edilmiştir.

5.5.2. Yüzey alanı

100 °C'de etüvde kurutulmuş kaolin tozlarının Micromeritics Flowsorb II 2300 (BET) cihazında sıvı azot ortamında (-198 °C'de) gaz (He) adsorblaması ve bu adsorblanan gazın su ortamında (oda sıcaklığında) desorbsiyonu tekniği ile yüzey alanları ölçülmüştür. Bu yöntem Brunauner, Emmet ve Teller'in adlarına izafeten BET yöntemi olarak da bilinir.

Bu cihazda tek ve çok nokta yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek alanı ve hacmi dağılım ölçümleri yapılabilir. Çalışma aralığı 0.1 - 280 m²/gr 'dır ve en düşük ölçebileceği gözenek hacmi 0.005 cm³'dür.

5.5.3. Tane boyut dağılımı

Micromeritics Sedigraph 5000-D tane boyut dağılımı analizi cihazıdır. Analiz yapabildiği boyut aralığı 150 - 0.1 µm 'dur. Boyut dağılımı ölçülmek istenen toz numuneler reaksiyona girmeyecekleri bir sıvı ortamında topaklaşmaya yol açmayacak şekilde karıştırılarak askıya alınırlar. Askıya alınan bu tanecikler karıştırma işlemi durdurulup serbest düşmeye bırakıldıklarında 150 - 0.1 µm boyut aralığındaki tanecikler stoke denkleminde göre uygun olarak düşüşe geçerler. Bu arada x ışınları ile sürekli izlenerek parçacık boyutları ölçülür. Bu yöntem farklı yoğunluklara sahip parçacık içeren numunelere uygulanamaz. Ayrıca parçacıklar manyetik özellik göstermemeli ve aynı zamanda içerisinde disperse edildiği sıvının yoğunluğundan daha yüksek yoğunluğa sahip olmalıdır [37]. Karşılaşılabilecek en büyük hatalar parçacıkların dispersant sıvı içerisinde tam olarak askıya alınamaması nedeniyle parçacıkların topaklaşması ve kendisi yerine bu topakcık boyutlarının ölçülmesidir. Bu nedenle numunenin ultrasonik karıştırıcılarda iyice disperse edilmesi ve oluşan topakcıkların kırılması gerekir.

Altlık çalışmalarında kullanılan kaolin tozlarının tane boyut dağılımları %0.05 M kalgon çözeltisi içerisinde ultrasonikte 2 dakika disperse edildikten sonra bu cihazda ölçümleri yapılmıştır.

5.5.4. Zetapotansiyel

Böhmit tozlarının pH'göre zetapotansiyel ölçümleri laser tekniği ile çalışan Malvern Zetasizer-3 cihazında gerçekleştirilmiştir. Sistemde elektrolit olarak KCl ve pH ayarlamaları için de KOH ve HCl kullanılmıştır. 120 v'luk gerilim uygulanmıştır.

Cihazın çalışma aralığı -10 + 10 µMs⁻¹ / v.cm⁻¹ ve max voltaj miktarı 400 v 'dur. Laser kaynağı olarak He - Ne kullanılmaktadır. Ayrıca bu cihazda 5µm - 5nm boyut aralığındaki numunelerin boyut dağılım analizleri yapılmaktadır. Böhmit tozlarının tane boyut dağılımları kalgon içerisinde ultrasonikte disperse edildikten sonra bu cihaz ile yapılmıştır.

5.5.5. Gözenek boyut dağılımı ve miktarı (Hg-Porozimetre)

Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen alümina jeller ve sinterlenmiş olan

kaolin çubukların bünyelerindeki gözenek boyutlarının nasıl bir dağılıma sahip olduğu ve gözenek miktarının ne kadar olduğunu tesbit etmek için Micromeritics Autopore II 9220 marka Hg-porozimetre cihazı kullanılmıştır. Civanın malzeme yüzeyine ıslatmaması esassından yararlanılarak hidrolik basınç uygulanarak civanın bünye içerisindeki gözeneklere girmesi sağlanır. Daha sonra aşağıda verilen Washburn denklemiyle R gözenek yarıçapı bilgisayar donanımlı cihaz tarafından hesap edilir [37]. Sonuçları çıktı olarak alınır. Cihazın maksimum çalışma basıncı 414 Mpa ve ölçebileceği por çapı ise 360 - 0.003 µm'dir.

$$R = -2 \gamma \cdot \cos\theta / p$$

R: gözenek yarıçapı (µm)

γ : civanın yüzey gerilimi dyn / cm

θ : civanın temas açısı

p : uygulanan basınç (MPa)

5.5.6. Mineralojik ve faz analizi (X ışınları)

Farklı sıcaklık ve sürelerde kalsine edilen katkılı ve katkısız alümina jellerin faz analizleri ve ayrıca kaolin altlıklarının mineralojik ve faz analizleri x ışınları toz difraksiyonu yöntemiyle CuKα radyasyonu kullanılarak Philips PW 1440 Difractometry cihazında yapılmıştır. Ayrıca yine kaolin numunelerinin ağır, hafif element analizleri Philips PW 1410 X-Ray Fluorescence Spectrometry cihazında gerçekleştirilmiştir.

5.5.7. Mekanik mukavemet testi

800 - 1200 °C arasında sinterlenen kaolin çubukların üç nokta eğme dayanımları Instron 1150 marka test cihazında ölçülmüştür. Deney sırasında uygulanan çene (yük) hızı 1 mm/dak. ve mesnet aralığı 25 mm olarak alınmıştır. Ayrıca bu cihazla çekme, basma ve burma deneyleri de yüksek bir hassasiyetle (%0.25) tesbit edilebilir. Yük skalasının ve deney hızının geniş bir aralıkta seçilebilmesi (20 - 10.000 kg , 0.5 - 500 mm/dak) değişik malzemelerin deneylerinin yapılmasını mümkün kılar.

5.5.8. Kimyasal analiz

Kütahya yöresi kaolin numunelerinin kimyasal analizleri Atomic Absorbsiyon Spectrophotometer (A.A.S.) cihazında yapılmıştır. Ayrıca yaş analiz yöntemiyle SiO₂

analizi yapılmıştır. Atomik absorpsiyon cihazı katod lambaları yardımıyla değişik dalga boylarına sahip 76 elementin analizini yapabilmektedir. Asetilen ve azot gazı ile çalışmaktadır. Düşük sıcaklıkta atomize olabilen elementler asetilen gazında, yüksek sıcaklıklarda atomize olabilen elementler ise azot gazında bakılmaktadır.

5.5.9. TG - DTA analizi

Katkılı ve katkısız jellerin 25 - 1250 °C arasında 10 °C/dak ısıtma hızında ve argon gazı ortamındaki ısıtma işlemi Setaram TGDTA'92 (Fransa) cihazında gerçekleştirilmiştir. Bunun neticesinde jellerin sıcaklığa göre kütle kaybı ve bünyelerinde meydana gelen egzotermik ve endotermik reaksiyonlar dolayısıyla faz dönüşümleri tesbit edilmiştir. Cihazın çalışma aralığı oda sıcaklığı ile 1600 °C arasındadır.

5.5.10. Mikroyapı analizi (SEM)

Membranın kaplama morfolojisinin tesbiti ve altlıkların mikroyapılarının ısı etkisinde nasıl değiştiğini görmek için kırık yüzey ve parlak yüzeyde, altınla kaplama yapıldıktan sonra Jeol JSM 840-A JXA marka taramalı elektron mikroskop (SEM) ile analizleri yapılarak fotoğraflar alınmıştır. Cihaz 0.2 - 40 V arasında çalışabilmekte ve 10 - 300.000 büyütme yapabilmektedir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

6.1 Altlıklar

I) Mekanik mukavemet:

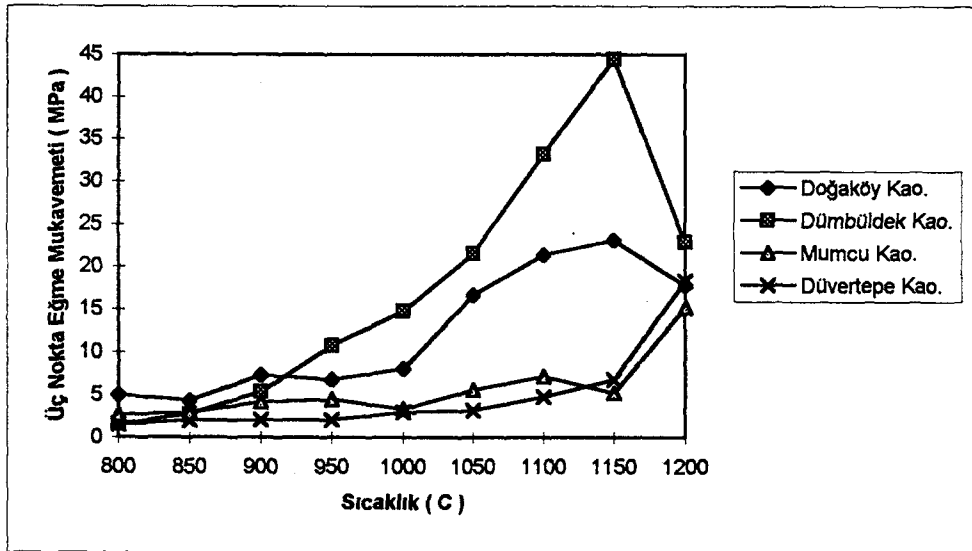
Değişik sıcaklıklarda sinterlenen kaolin (Kütahya ve Balıkesir) çubukların mekanik dayanımını ölçmek için üç noktalı eğme testi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 6.1 de grafiksel olarak gösterilmiştir.

II) Arşimet prensibi (suda kaynatma yöntemi) ile yoğunluk, porozite ve su emme değerleri:

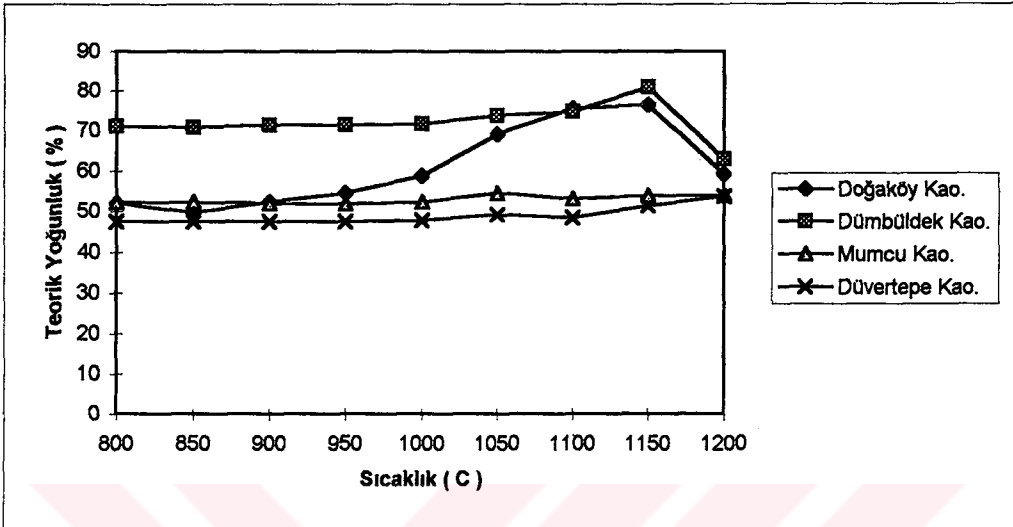
Sinterlenmiş olan kaolin çubuk numuneler 2 saat süreyle kaynar suda bekletilerek teorik yoğunluk (Şekil 6.2), porozite miktarı (Şekil 6.3) ve su emme değerleri (Şekil 6.4) tesbit edilmiştir.

III) Diğer özellikleri:

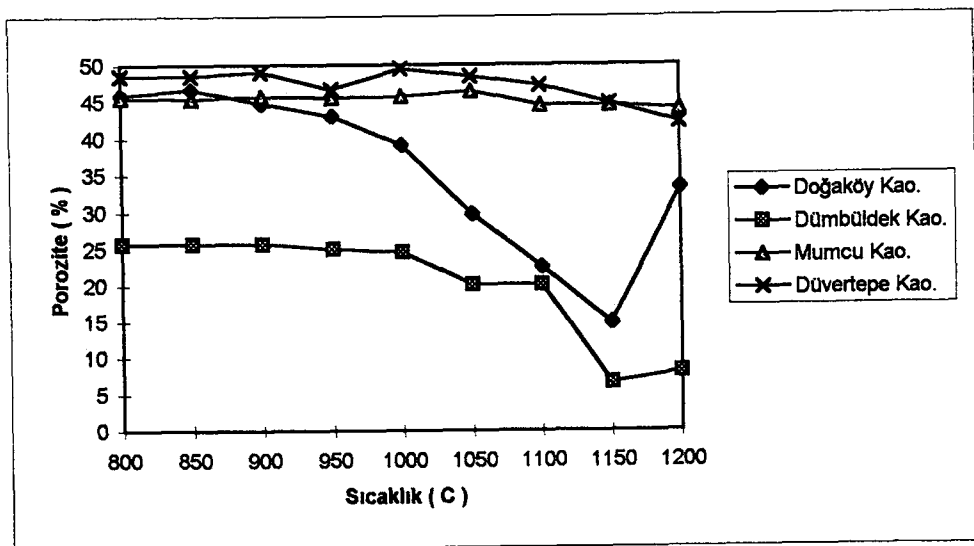
Kaolinlerin sinterleme işlemleri sonrası pişme renkleri, hacimce küçülme oranları ve ateş zayılatı değerleri tesbit edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 6.1 ve Şekil 6.5'de verilmiştir.



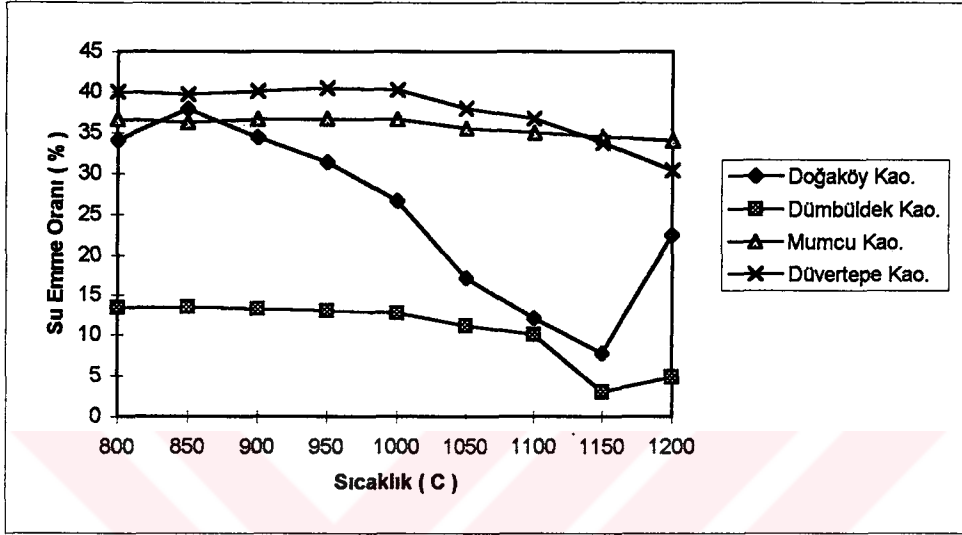
Şekil 6.1: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre üç nokta eğme mukavemetleri



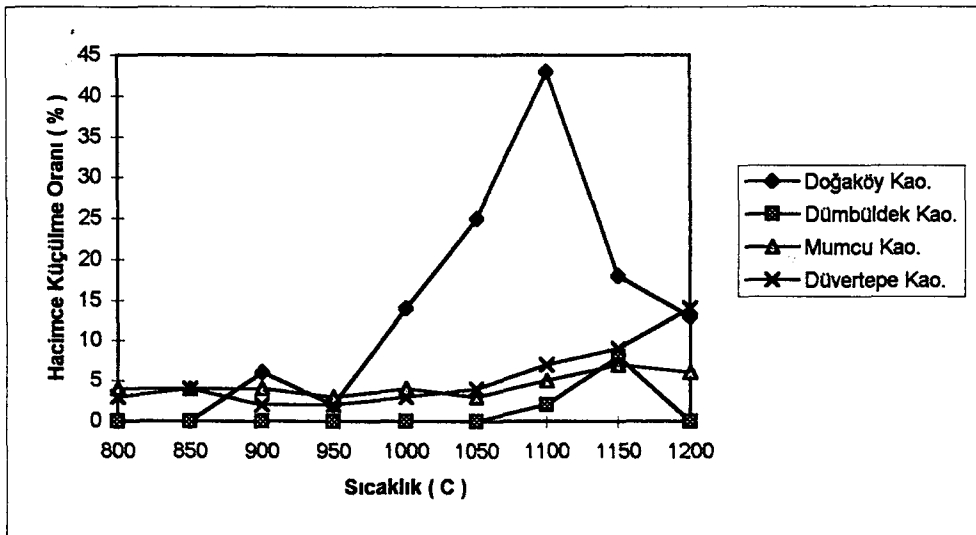
Şekil 6.2: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre teorik yoğunlukları



Şekil 6.3: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre gözenek (porozite) miktarları



Şekil 6.4: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre su emme oranları



Şekil 6.5: Kaolinlerin sinterleme sıcaklığına göre hacimce küçülme oranları

Numune	Pişme rengi	Ateş ziyatı (%)
Doğaköy Kao.	kiremit kırmızısı	16
Mumcu Kao.	Açık temiz beyaz	6.7
Dümbüldek Kao.	Bej (sarımtırak)	5.2
Düvertepe Kao.	Koyu kirli beyaz	15

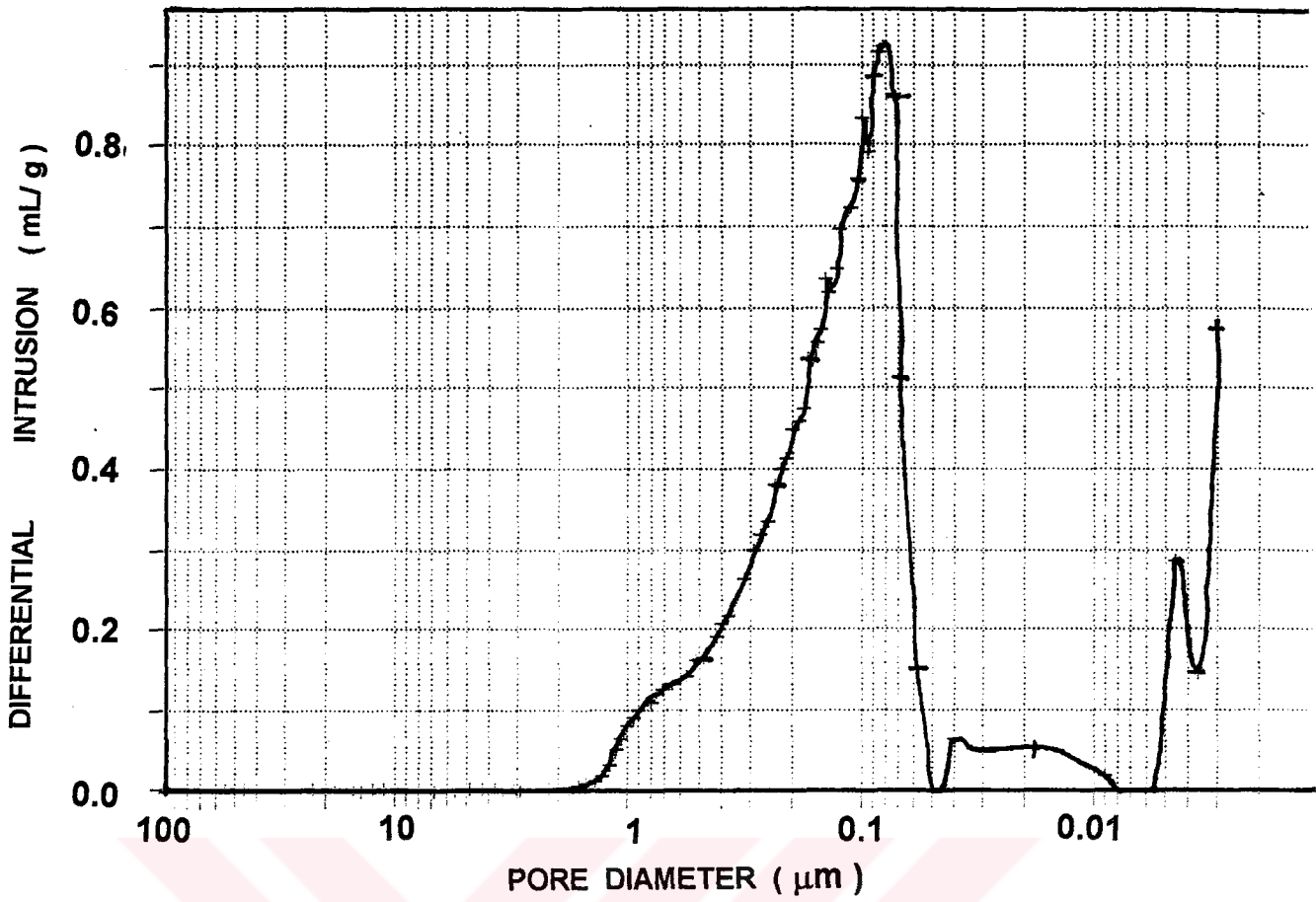
Çizelge 6.1: 1050 °C'de sinterlenmiş kaolinlerin pişme rengi ve ateş ziyatı

Yukarıdaki test ve deneylerden elde edilen sonuçlara göre, özellikle mekanik dayanımları (Şekil 6.1) ve porozite miktarları (Şekil 6.2) gözönüne alındığında altık için uygun olabilecek numunelerin Doğaköy ve Dümbüldek kaolinleri (Kütahya yöresi) olduğu görülebilir. Özellikle mekanik dayanım açısından diğer iki numunenin (Balıkesir yöresi) yetersiz olduğu hemen görülmektedir. Ayrıca Doğaköy ve Dümbüldek kaolinlerinin porozite miktarları %25-40 civarında olup altık için uygun değerlerdedir. Bu sebeple bu iki numune altık olarak hazırlanmıştır. Seçilen bu altıklar tekrar bir dizi analizlere tabi tutulmuştur.

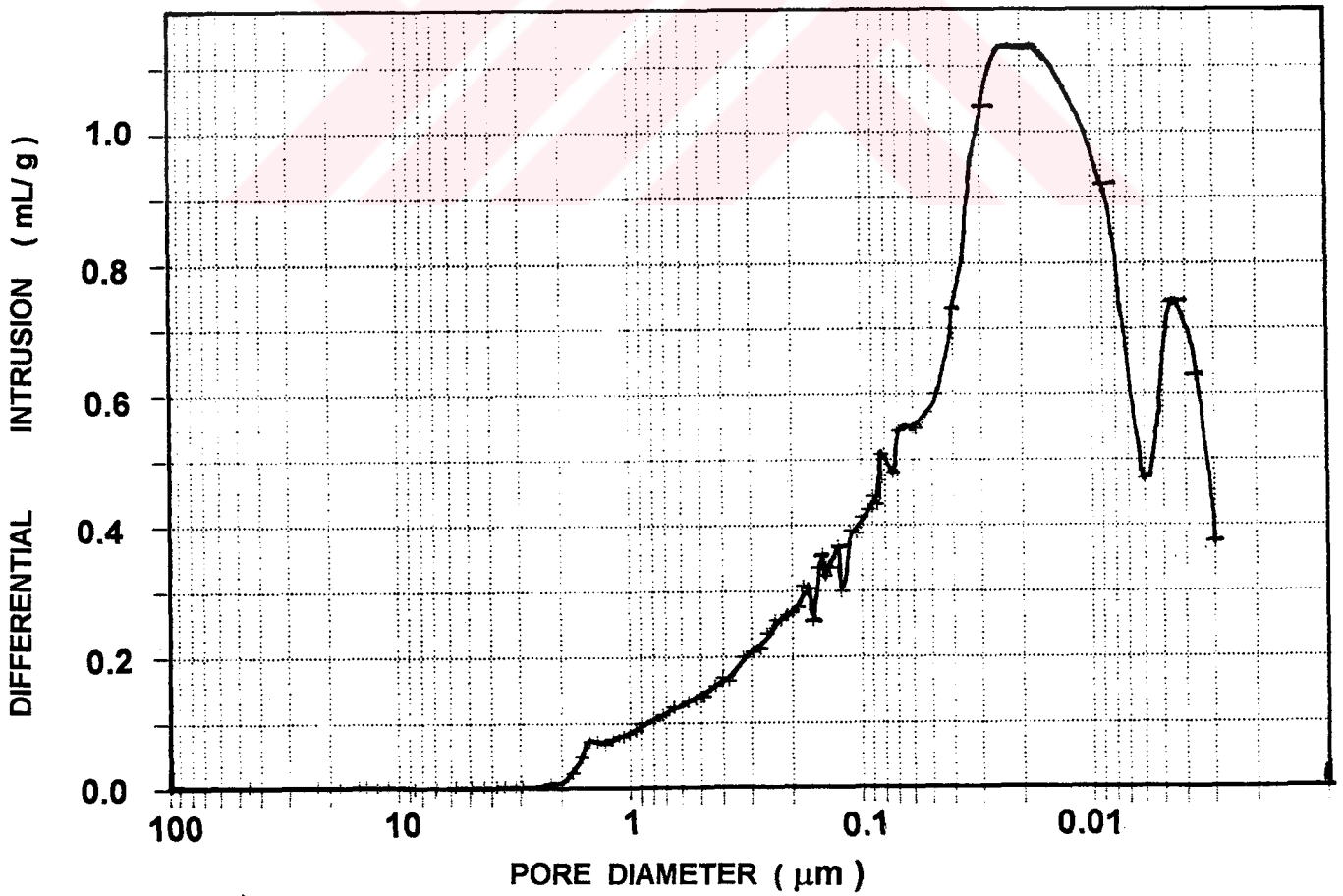
IV) Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Doğaköy ve Dümbüldek kaolin

altıkların Hg- Porozimetresinde ölçülen gözenek boyut dağılımları:

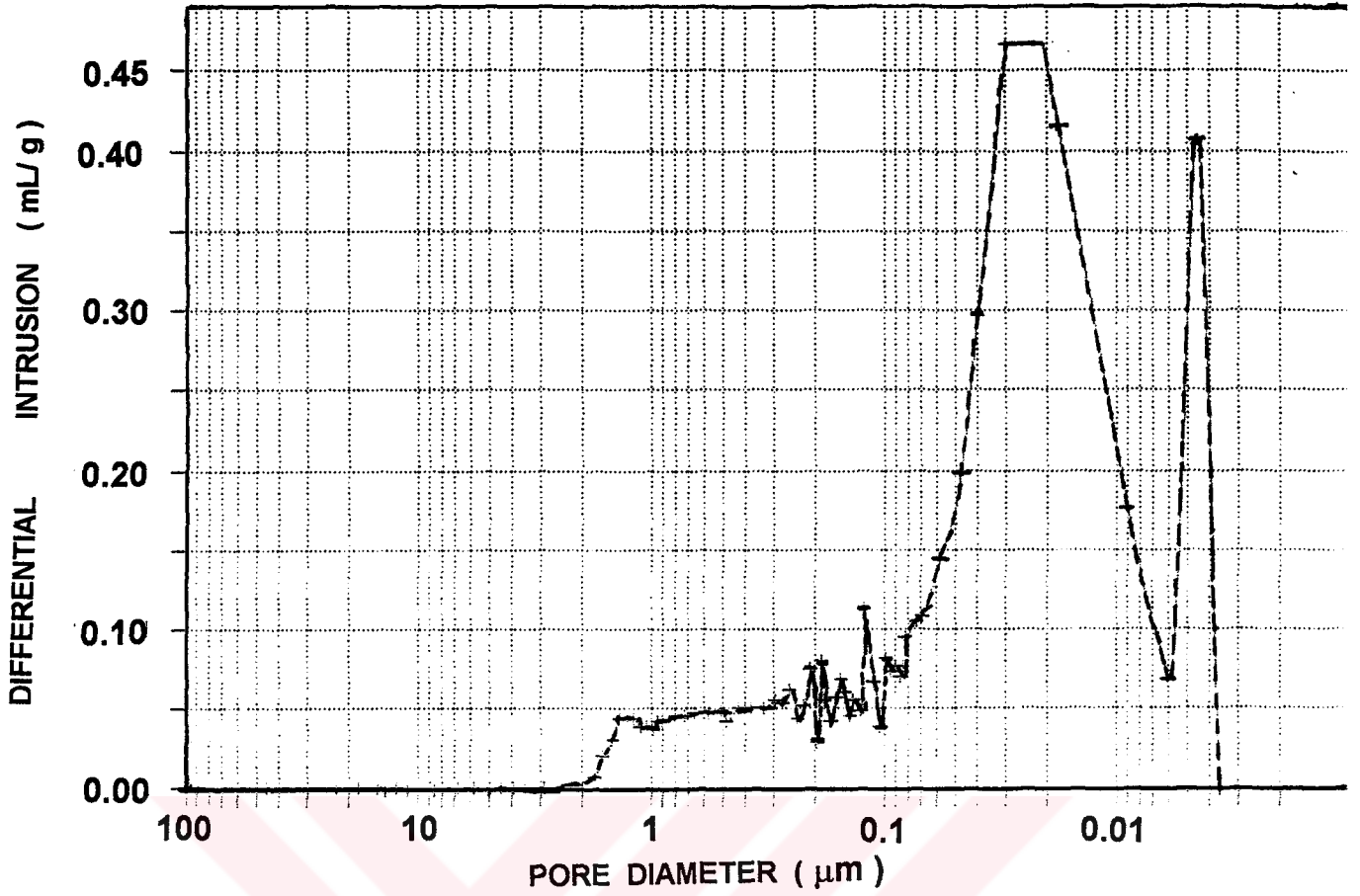
Her iki altığın sinterleme sıcaklığına göre Hg-porozimetre ile yapılan gözenek boyut dağılımı analizi sonuçları aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Altıkların gözenek boyut dağılımı sonuçlarına bakıldığında düşük sinterleme sıcaklığında (950 °C)ki gözenek boyut (çap) ları 0.1 -1 µm aralığında yoğunlaşmış iken (Şekil 6.6) bu değer 1150 °C'de 0.01 - 0.1 µm aralığına kaydığı yani gözenek çaplarının küçüldüğü (Şekil 6.9) ve 1200 °C'de ise dağılım eğrisinin tekrar sola kayarak gözenek çapının büyüdüğü görülmektedir. . Ayrıca yine bu analiz sonuçlarına göre altıkların gözenek miktarları tesbit edilmiştir (Çizelge 6.2).Çizelgeden de görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözenek miktarı düşmekte ve 1150 °C 'de minimum değeri almaktadır. Buna sebep sinterleşmeyi sağlayan camsı faz miktarının artarak küçük gözenekleri kapatması ve taneler arası kütleli bağ meydana getirmesidir. 1200 °C'de ise bünyedeki sülfatların ayrışması ve oksitlerin indirgenmesi sırasında oluşan gaz basıncı ile ve ayrıca faz dönüşümleri (kuvars-kristobalit) sırasındaki hacimce genişlemelerden dolayı gözenek miktarı tekrar artmaktadır.



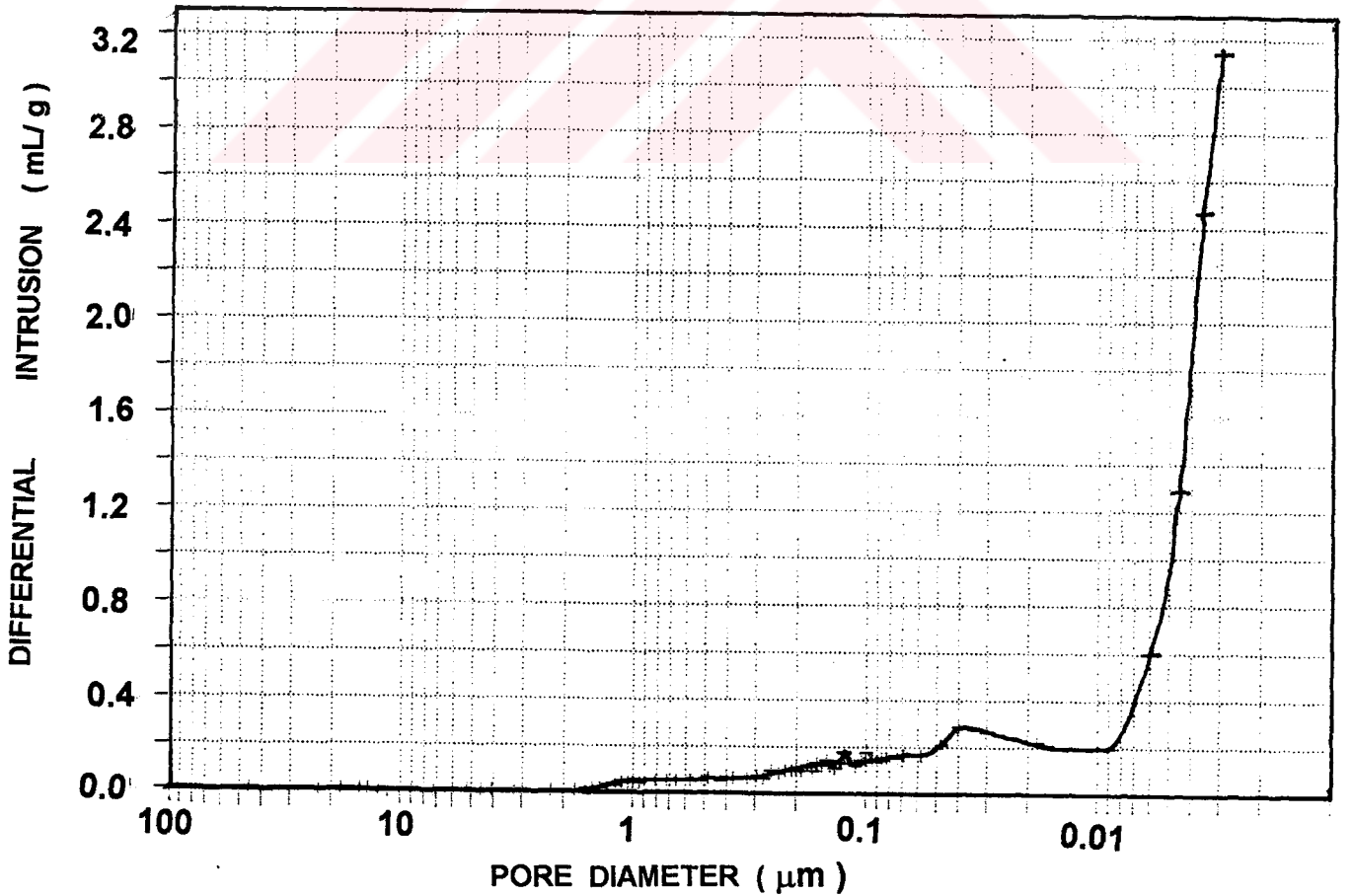
Şekil 6.6 : 950 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



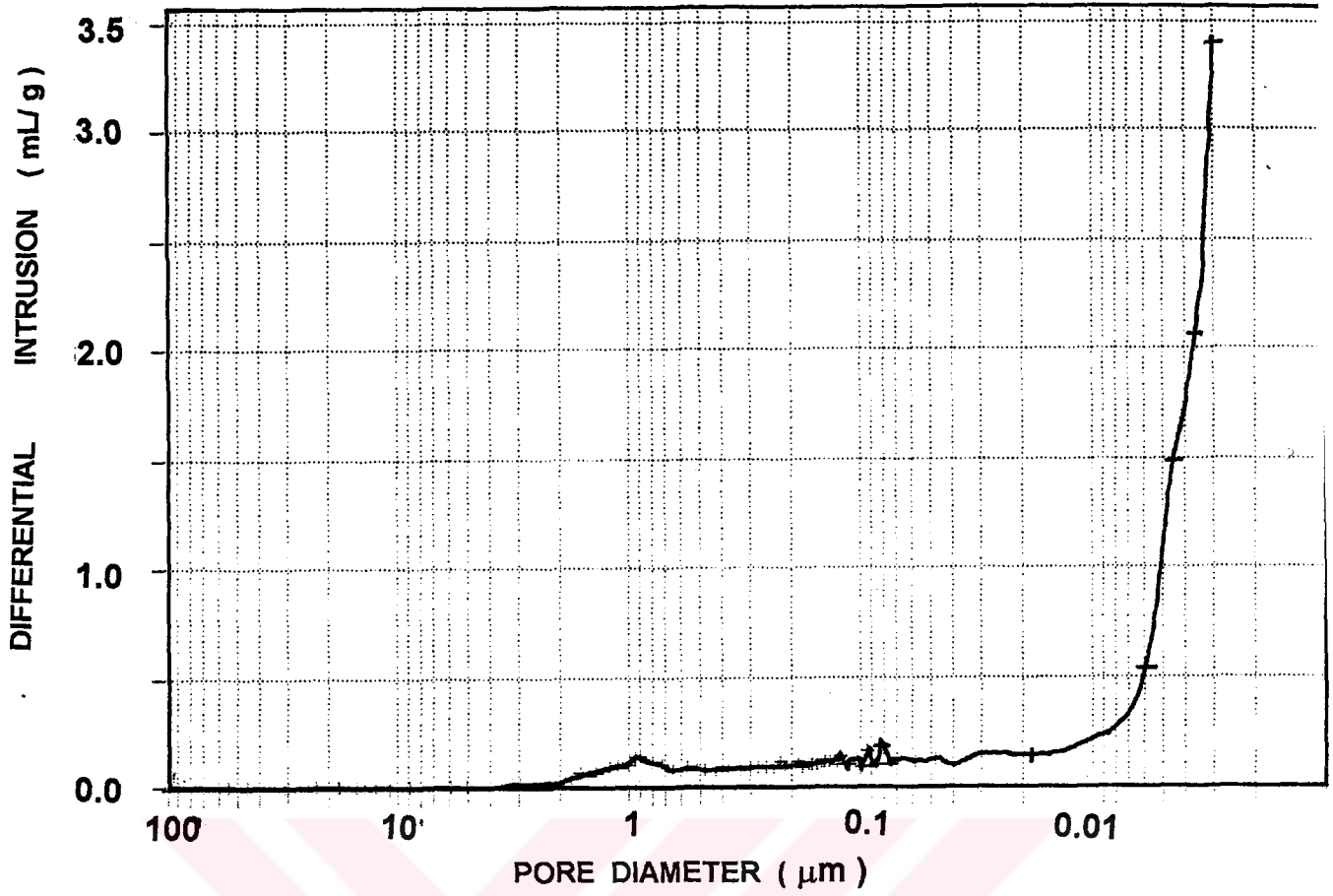
Şekil 6.7 : 1000 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



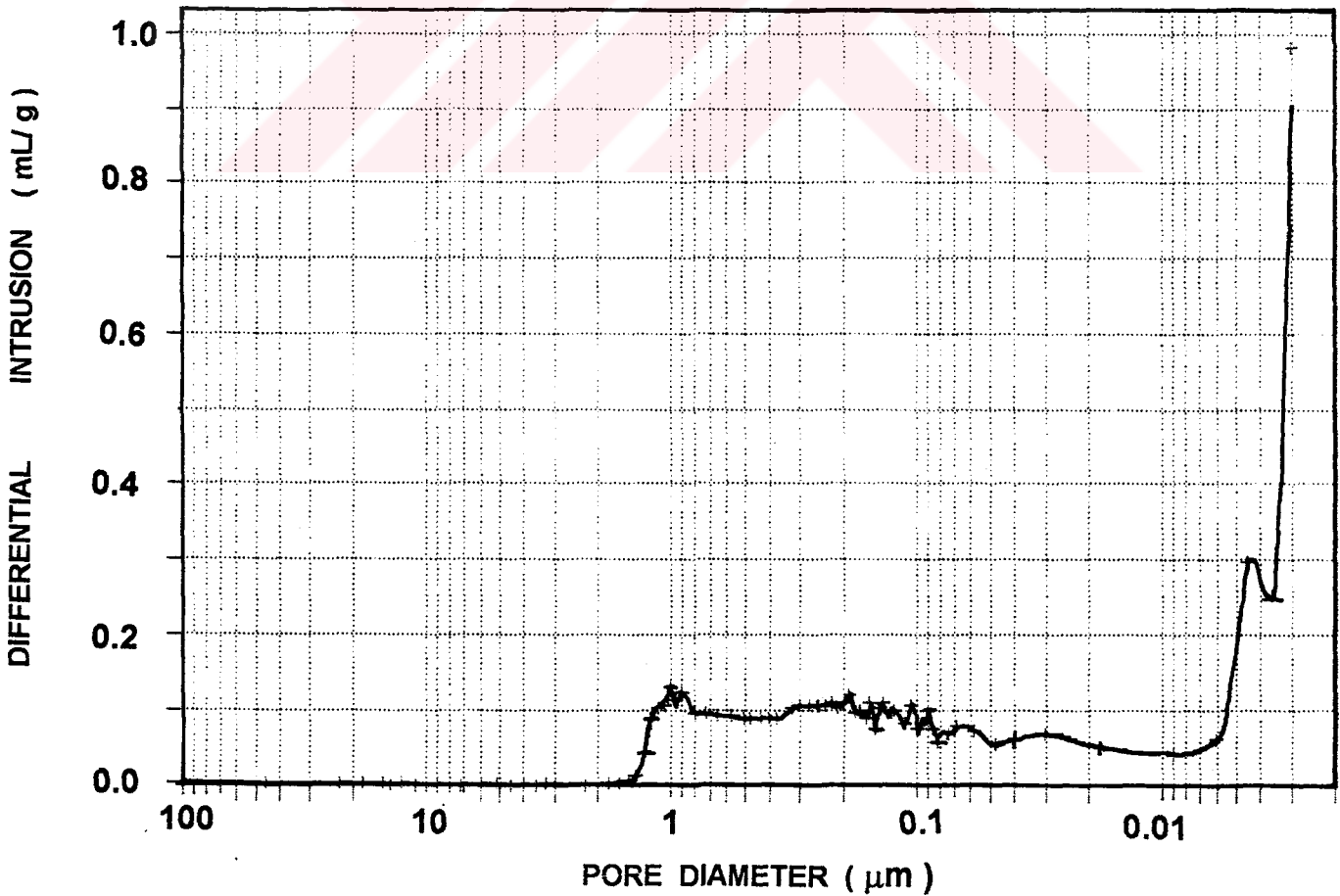
Şekil 6.8 : 1100 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



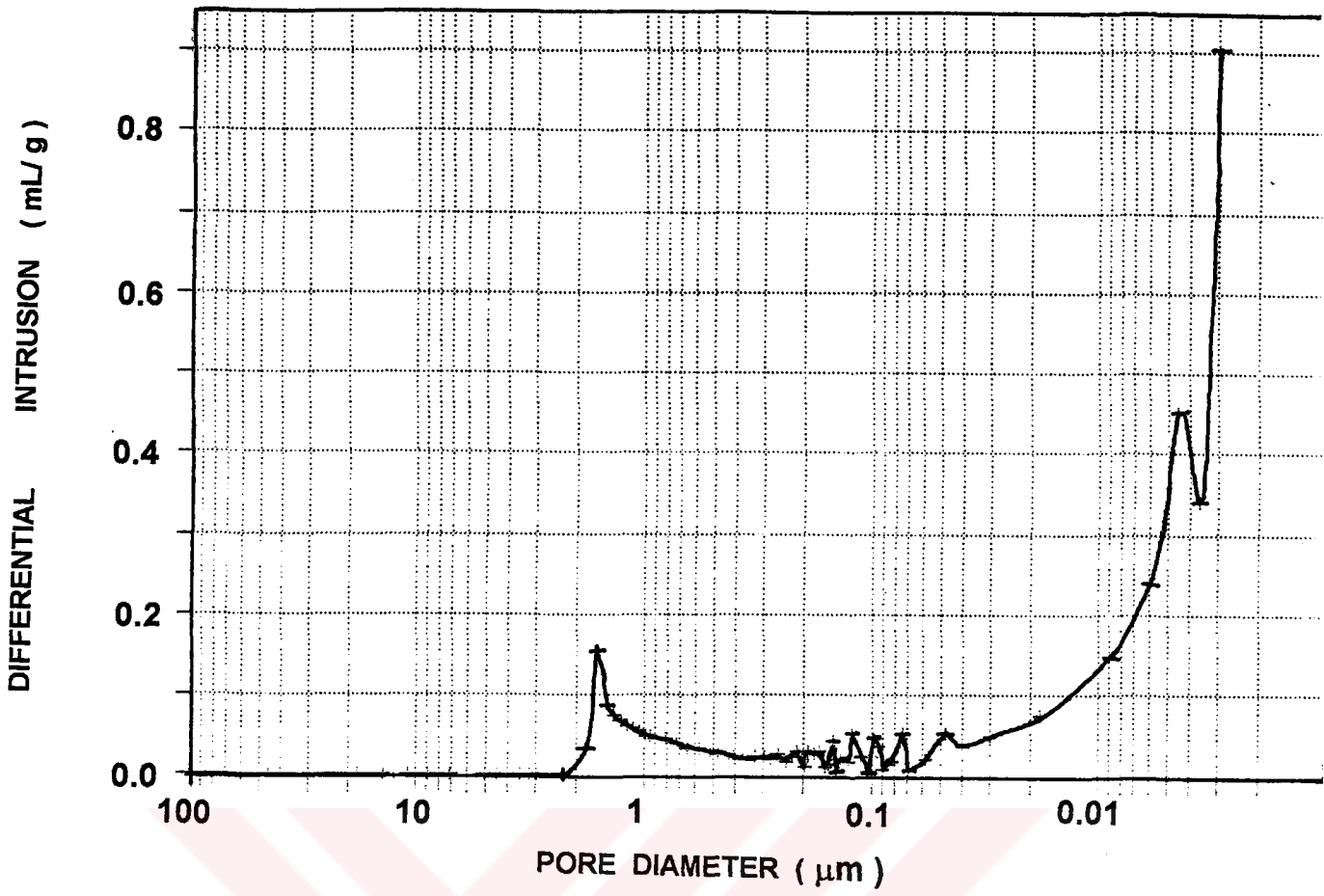
Şekil 6.9 : 1150 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



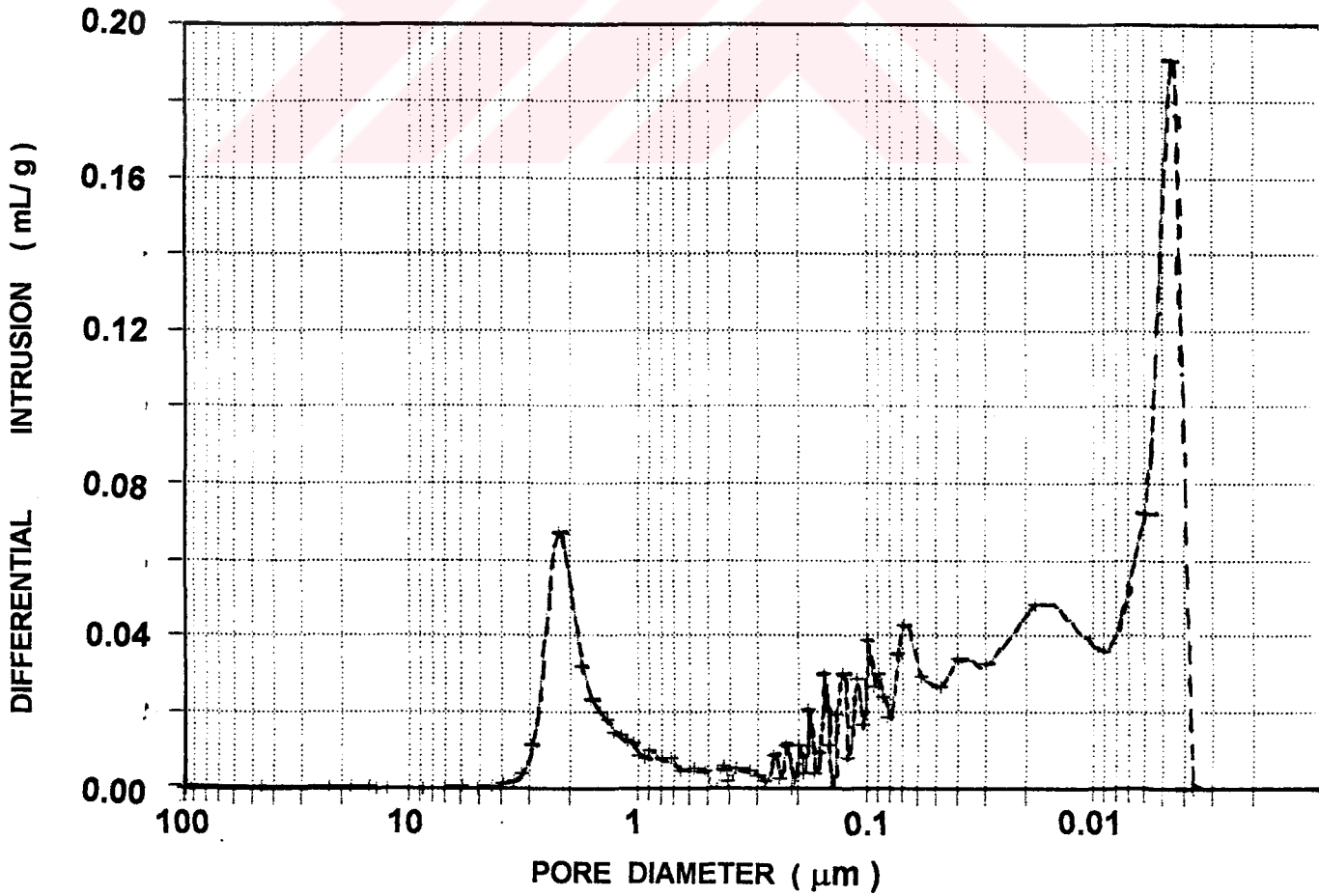
Şekil 6.10 : 1200 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



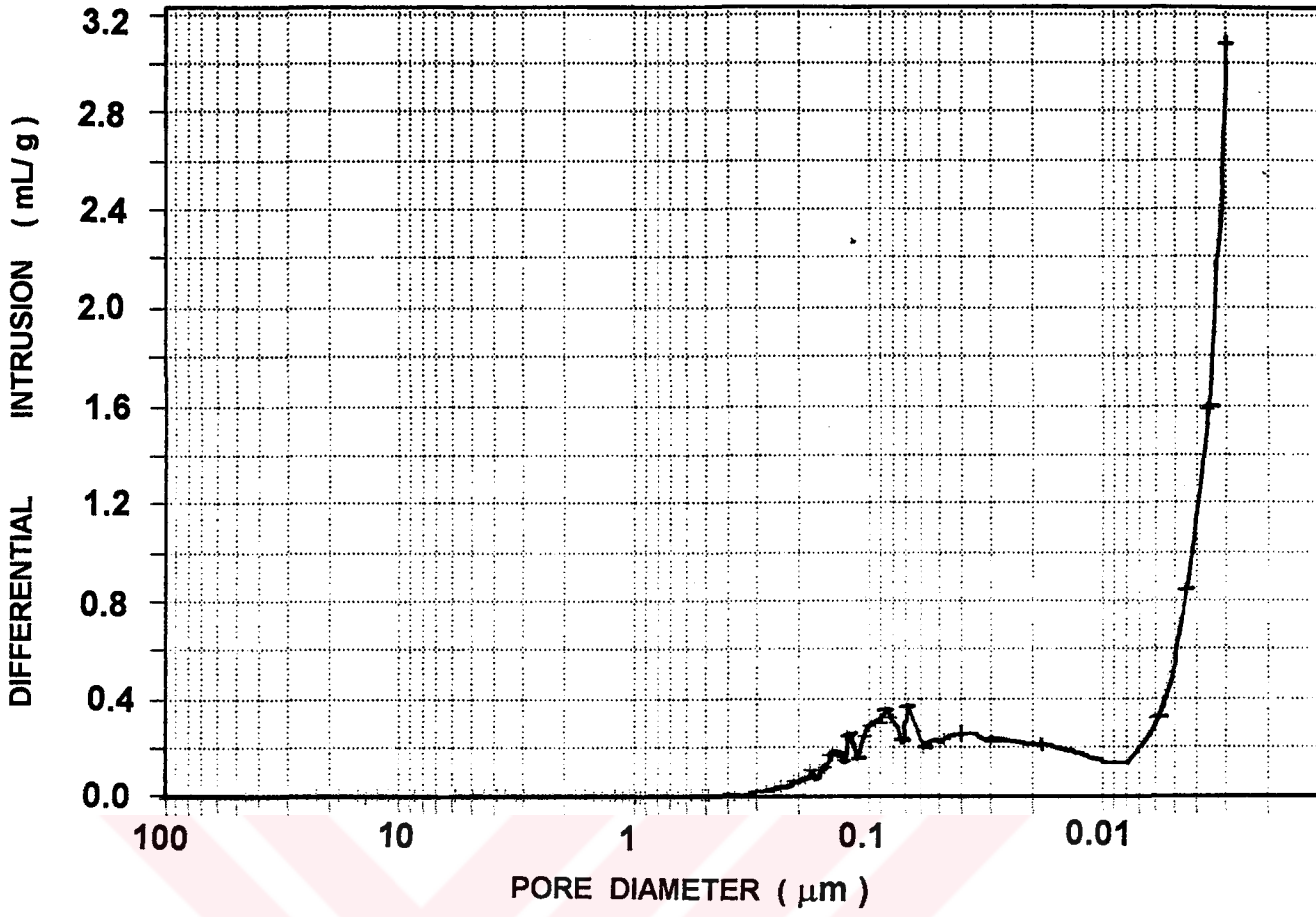
Şekil 6.11 : 950 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



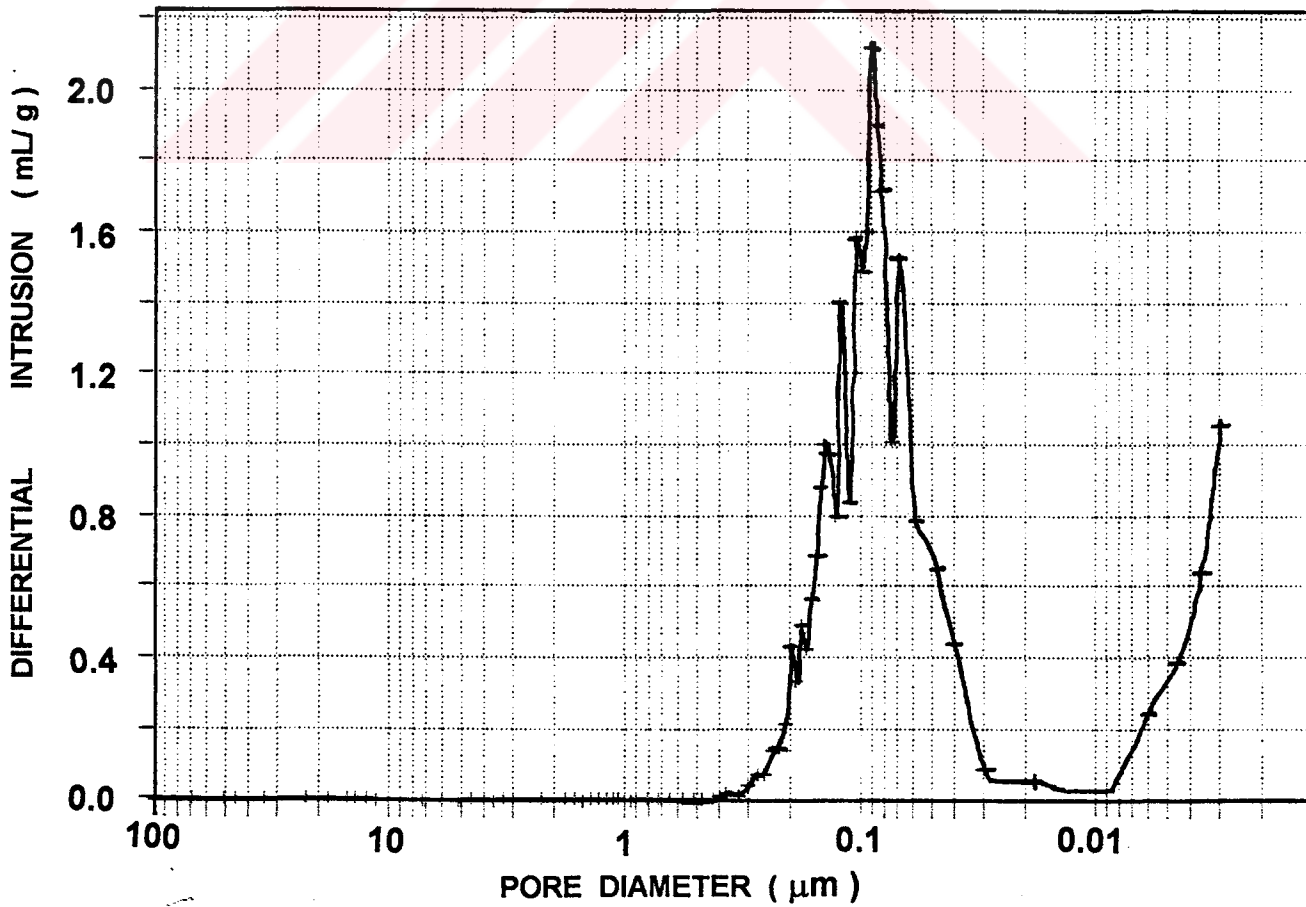
Şekil 6.12 :1000 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.13 :1100 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.14 :1150 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı



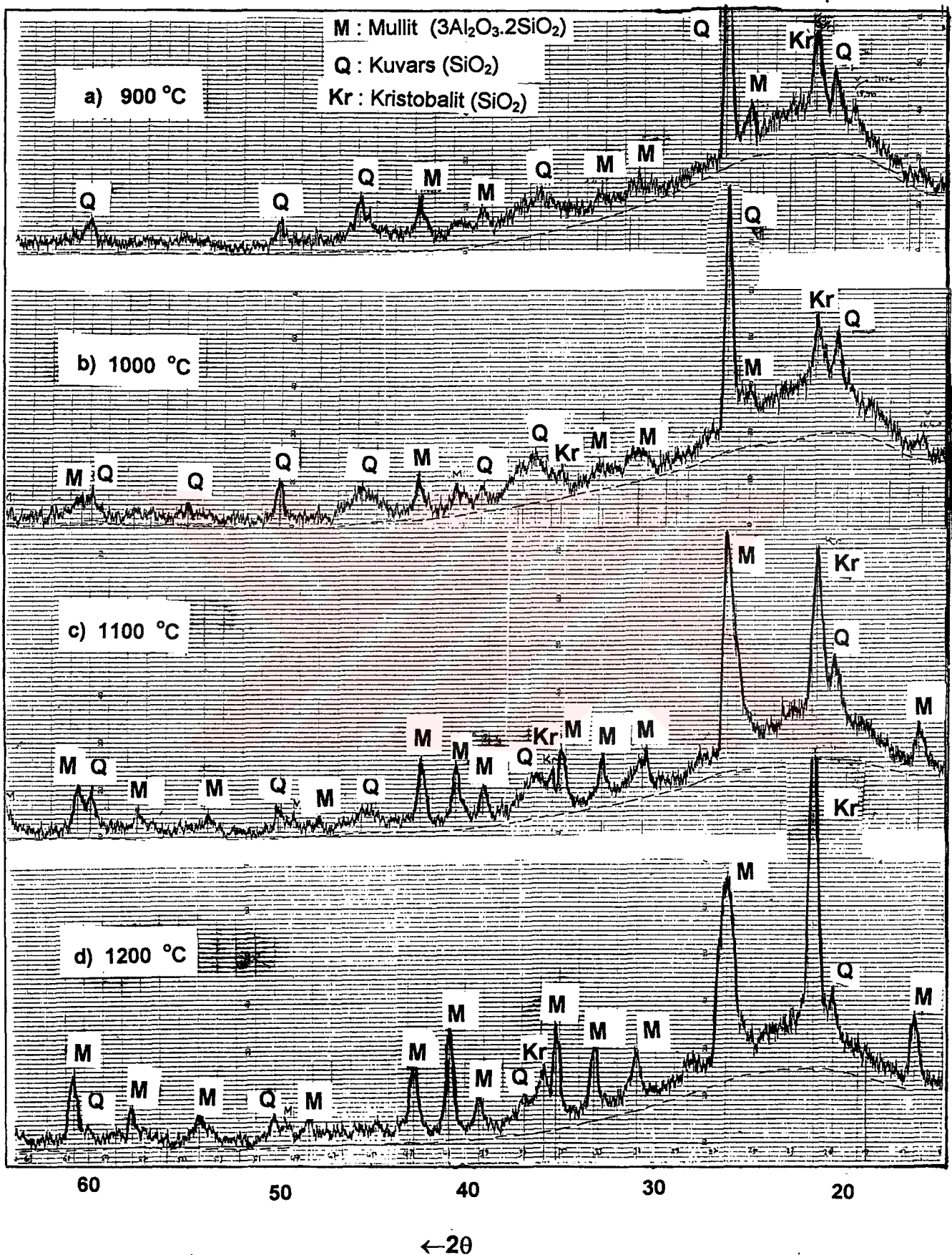
Şekil 6.15 :1200 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlığın gözenek boyut dağılımı

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Altılık (Dümbüldek Kao.) Gözenek Miktarı (%)	Altılık (Doğaköy Kaolini) Gözenek Miktarı (%)
900	27	41
950	25	40
1000	25	42
1050	22	33
1100	20	20
1150	14	21
1200	33	38

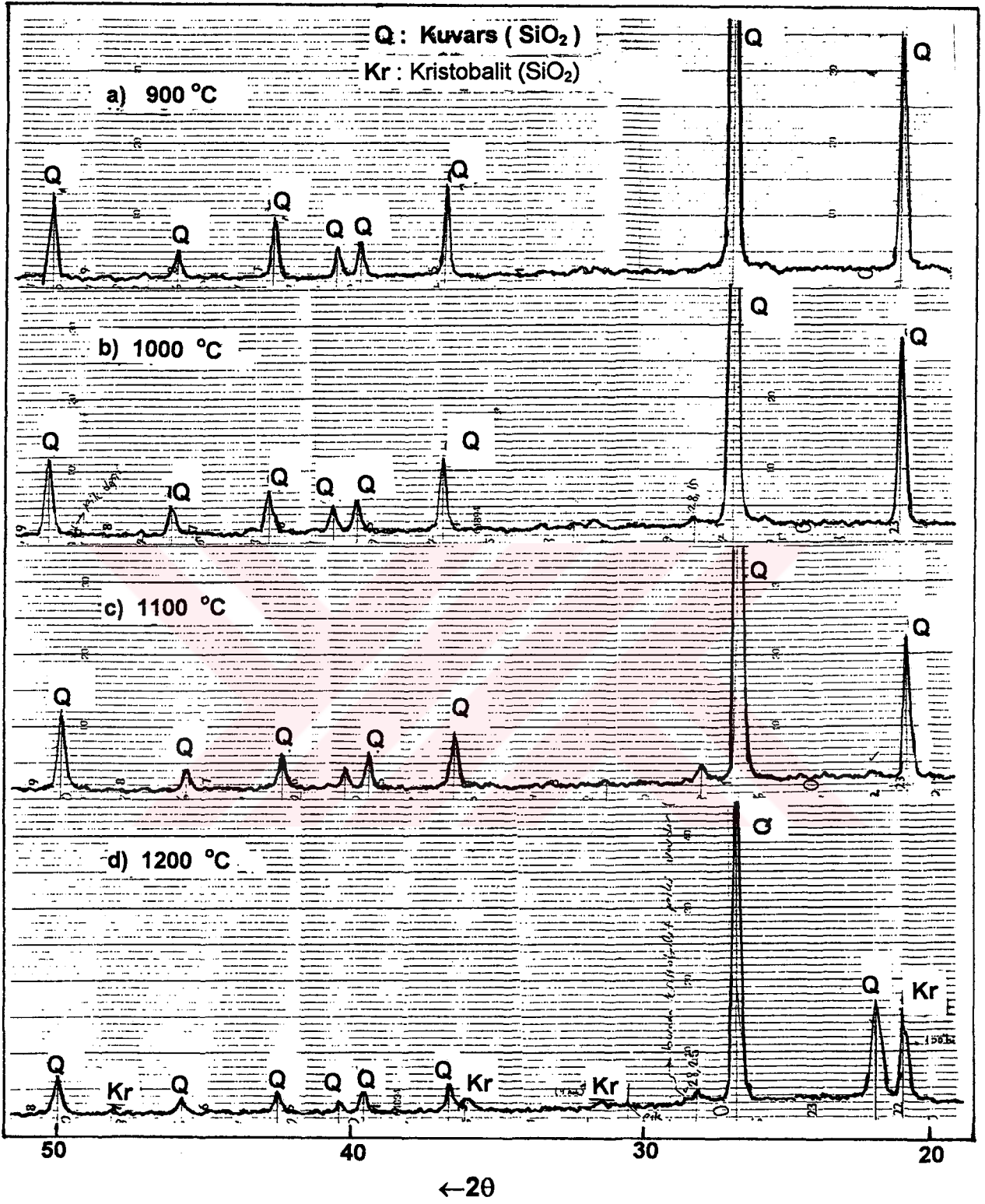
Çizelge 6.2: Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kaolin altlıklarının Hg-Porozimetrede ölçülen gözenek miktarları

V) Altlıkların XRD ile faz analizleri::

Doğaköy kaolin altlığın X-ray difraktometresinde $CuK\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılan analizlerde bünyede mevcut kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) ve alünit ($3Al_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 8H_2O$) lerin 900 °C'den sonra mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)'e dönüştüğü ve 1100 °C'de mullitin maksimum pik verdiği görülmektedir. Bünyede mevcut diğer mineral kuvarsın ise özellikle 1100 °C'den sonra yavaş yavaş kristobalite dönüşmeye başladığı ve bu dönüşümün 1200 °C'de en yüksek oranda olduğu görülmektedir (**Şekil 6.16**). Dümbüldek kaolin altlığın X-ray analizlerinde ise bünyede büyük bir oranda (ağırlıkça %80) mevcut olan kuvarsa ait pik şiddetlerinin sıcaklığın artmasıyla birlikte azaldığı ve 1200 °C'de kristobalite dönüşmeye başladığı görülmektedir (**Şekil 6.17**). Her iki numune içinde meydana gelen kuvars - kristobalit faz dönüşümü hacimce genişmeden dolayı porozitenin artmasına neden olmaktadır. (Not: **Şekil 6.16**'da 1100 °C'de sinterlenen kaolinin difraksiyon paternlerinde mullit'in 100'lük piki 2 θ :26.40 'da, kuvars'ın 100'lük piki ise 2 θ :26.65'de bulunmakta olup birbirine yakın bu iki pikten sadece mullit'e ait olan görülmektedir.)



Şekil 6.16 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Doğaköy kaolin altlığın XRD ile faz analizi

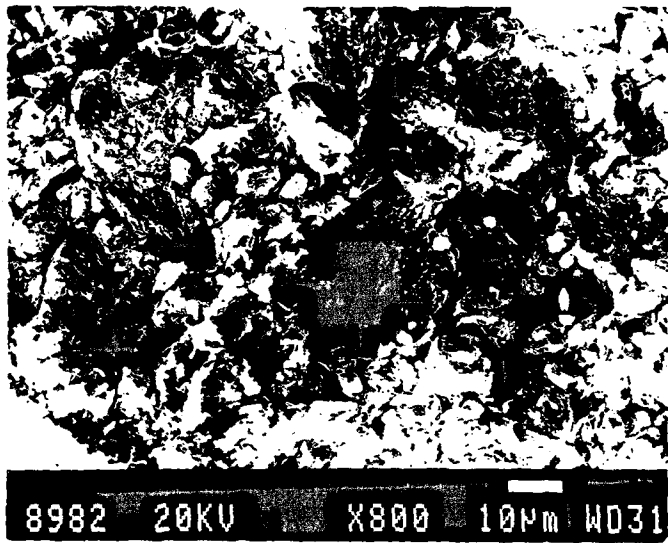


Şekil 6.17 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen Dümbüldek kaolin atlığının XRD ile faz analizi

VI) Altlıkların SEM (Scanning Electrone Microscope) ile mikroyapı analizleri:

Mineralojik analizleri bilinen Dümbüldek ve Doğaköy kaolin altlıkların 900, 1000, 1100, 1150 ve 1200 C'de 1 saat ısıl işlem gördükten sonra SEM ile mikro yapıları incelenmiştir. **Şekil 6.18'**deki Dümbüldek kaolin altlığın SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi 900 °C'de tanecikler arasında çok az bir kütleli bağ mevcuttur ve taneler arası büyük boşluklar bütün bir yapı içerisinde açıkça görülmektedir. 1000 °C'de taneler arası bağ kısmen arttığı fakat yine özellikle büyük tane sınırlarının boşluklarla çevrildiği ve porozite miktarında ise 900 °C'ye göre bir miktar azaldığı görülmektedir. Ayrıca 1000 °C'de bünyede mevcut alkalilerin etkisi ile bir miktar silikat ergiyerek camsı faz oluşturmaya başlamıştır. 1100 °C'de ise sıvı faz miktarının artmasıyla sinterleşmenin arttığı, taneler arası boşluk (porozite) ların azaldığı görülmekte ve bu sebeple mukavemeti de artmaktadır. 1150 °C'de ise porozite miktarının (Bkz **Şekil 6.3**) minimum olduğu ve bu noktada mekanik mukavemetin (Bkz. **Şekil 6.1**) ve teorik yoğunluğun (Bkz **Şekil 6.2**) maksimum olduğu tesbit edilmiştir. 1200 °C'de ise fotoğrafta (**Şekil 6.18, d**) görüldüğü gibi porozite miktarında tekrar bir artış olmaktadır. Bu durumun ise bünyedeki sülfat ($CaSO_4$ vb.)'ların ayrışması ve oksit (Fe_2O_3 vb.) lerin indirgenmesi sırasında meydana gelen gaz (O_2) basıncı etkisinden ve kısmen de kuvarsın faz dönüşümüne uğrarken hacimce genişleme göstermesinden kaynaklandığı ifade edilebilir.

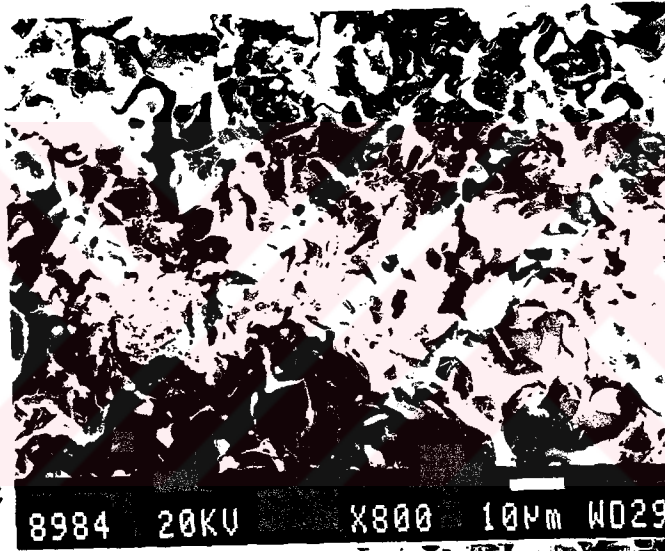
Şekil 6.19'de ise Doğaköy kaolin altlığın farklı sıcaklıklardaki mikro yapıları görülmektedir. Yukarıda diğer altlık için yapılan analizlerin hemen hemen aynı burada da geçerlidir. 1150 °C'ye kadar porozite miktarı azalarak en düşük, mukavemet ve yoğunluk ise artarak bu noktada en yüksek değere ulaşmaktadır (Bkz.**Şekil 6.1, 6.2 ve 6.3**). Sinterleşmenin de yine yukarıda da belirtildiği gibi bünyedeki alkalilerin etkisiyle silikatların ergitilerek camsı faz oluşturmaktan kaynaklandığı ve ayrıca 1200 °C'de meydana gelen porozite artışının ise yine bünyedeki metaloksitlerin indirgenmesi sırasında oluşan O_2 gazının bünyeden çıkmaya çalışması sırasında yaptığı basınç etkisinden dolayı olduğu ifade edilebilir.



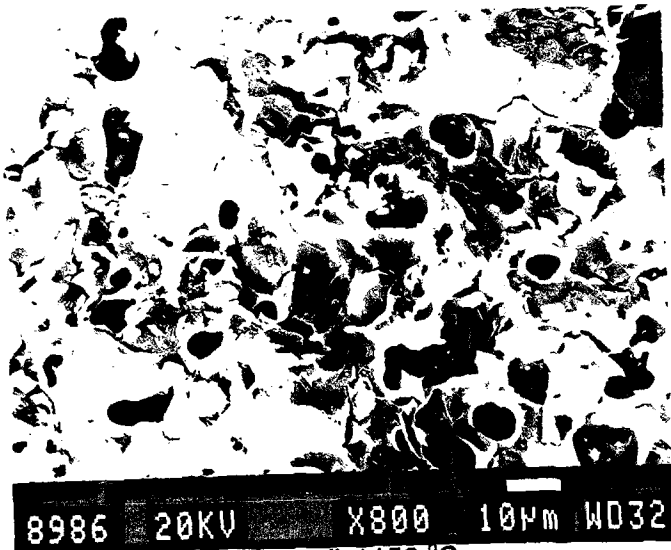
a) 900 °C



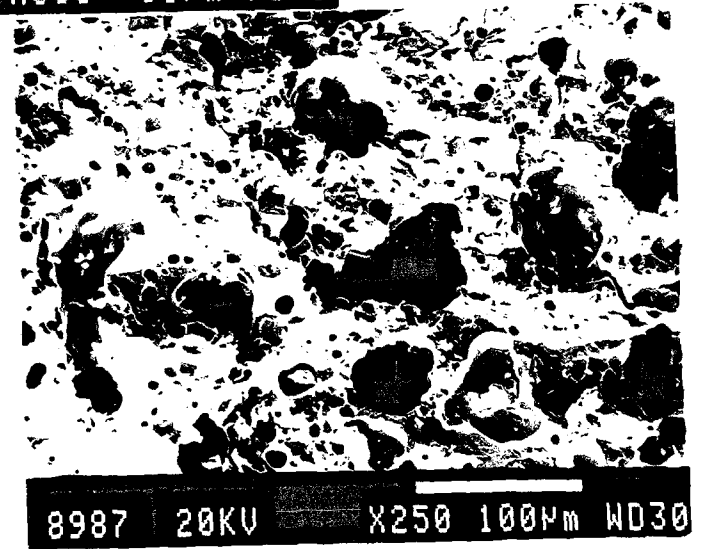
b) 1000 °C



c) 1100 °C

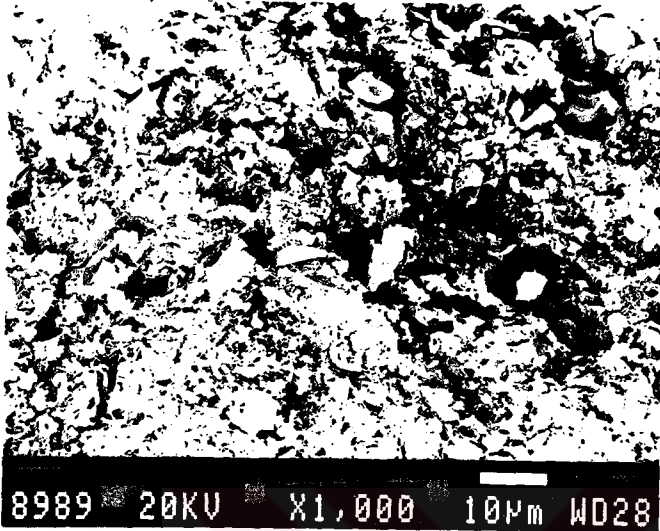


d) 1150 °C

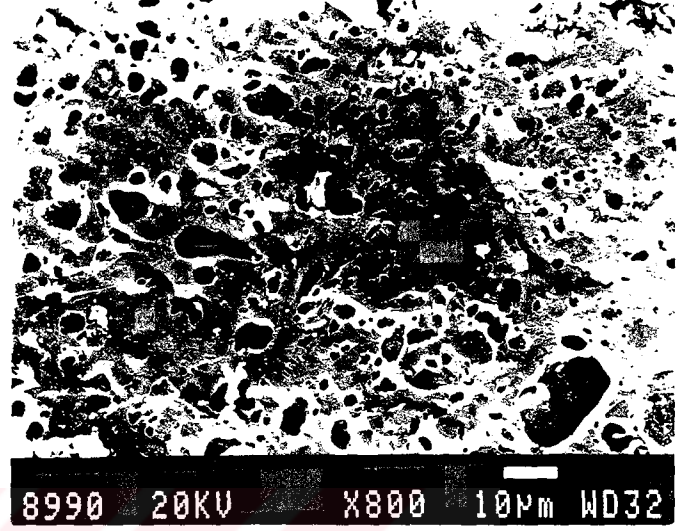


e) 1200 °C

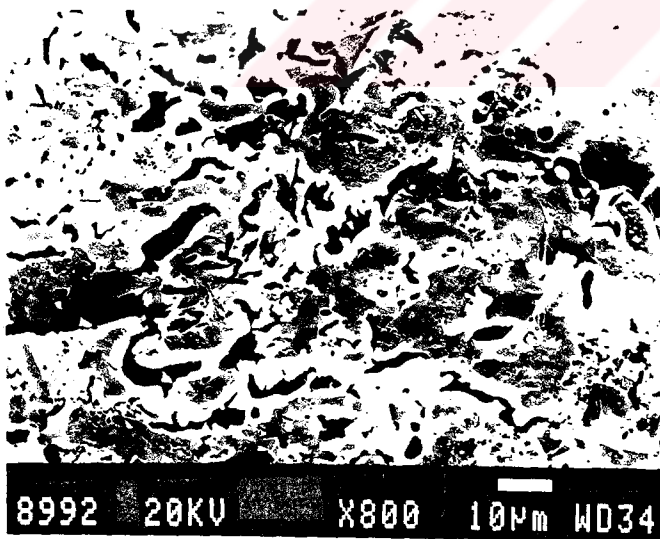
Şekil 6.18: Dümbüldek kaolin altlığın SEM'de çekilen mikroyapı fotoğrafları



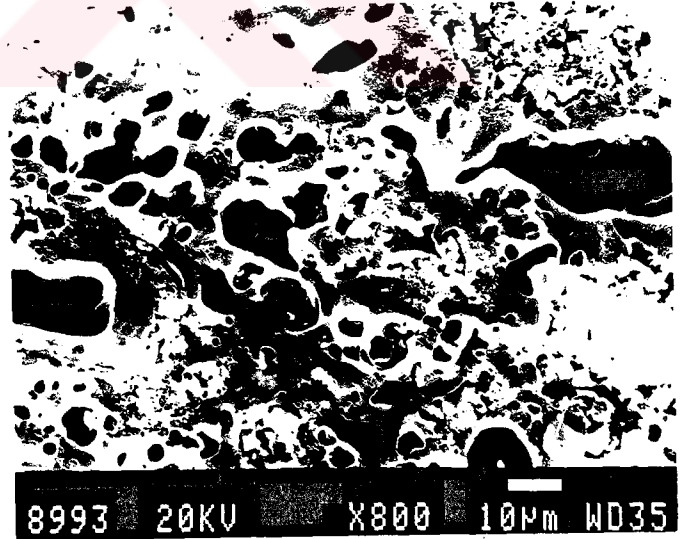
a) 1000 °C



b) 1100 °C



c) 1150 °C



d) 1200 °C

Şekil 6.19: Doğaköy kaolin altlığıın SEM'de çekilen mikroyapı fotoğrafları

6.2 Al₂O₃ Jeller

I) Böhmit tozunun pH-zetapotansiyel analizi:

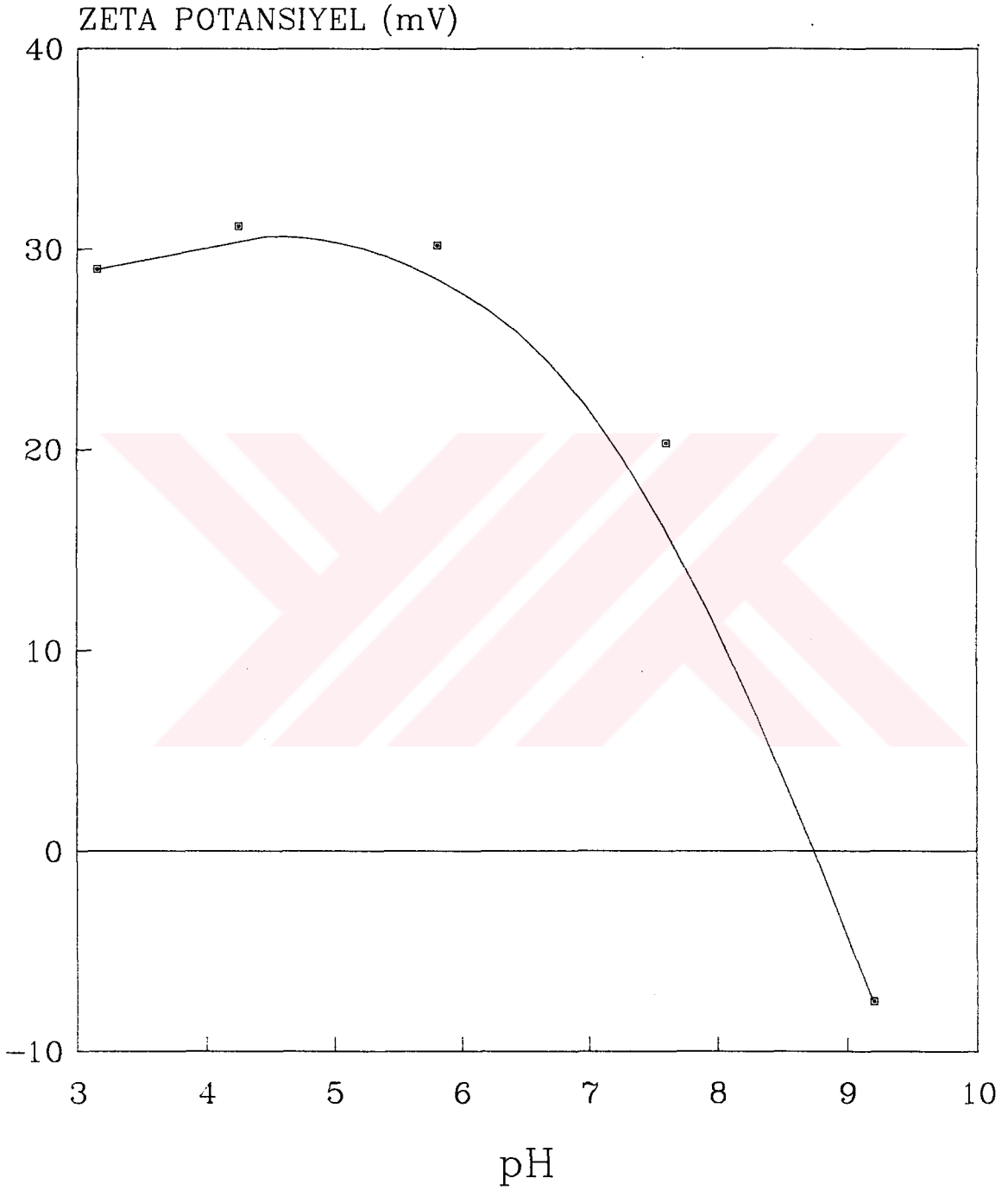
Sol-jel deneylerinde kullanılacak böhmit tozunun solüsyon içerisinde stabil bir dispersiyonunu sağlamak için Malvern Zetasizer-3 cihazında pH'ya karşı zetapotansiyel analizi yapıldı. Bu analiz sonuçları Şekil 6.20'de gösterilmiştir. Şekildeki eğriye göre böhmit partiküllerinin düşük pH değerlerinde (pH:3-5) yüksek zetapotansiyele sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla solüsyon içerisinde iyi bir peptizasyon sağlamak için bu pH değerleri baz alınmıştır.

II) Böhmit tozunun tane boyut dağılım analizi:

Deneysel çalışmalarda başlangıç malzemesi olarak kullanılan böhmit tozunun nasıl bir tane boyut dağılımına sahip olduğunu görmek için yine Malvern Zetasizer-3 cihazında tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır (Şekil 6.21).

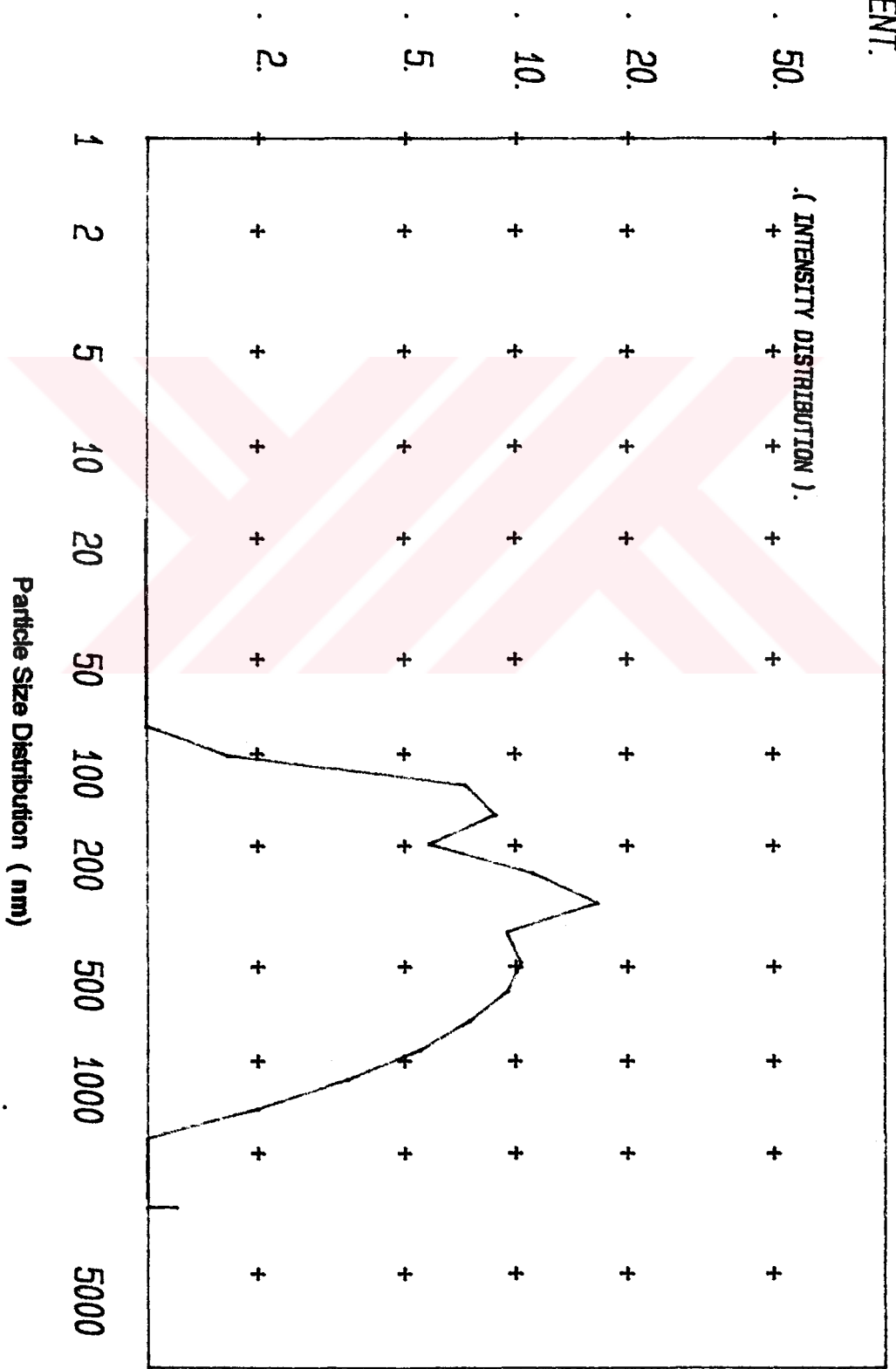
III) Katkılı (%2 ve %4 La₂O₃) ve katkısız alümina (Al₂O₃) jellerin XRD ile faz analizi ve La₂O₃'in faz dönüşümüne (γ -Al₂O₃ \rightarrow α -Al₂O₃) olan etkisi:

Katkısız ve katkılı alümina jellerin 700, 900, 1000, 1100 ve 1200 °C de 1 saat kalsine edildikten sonra X ışınları toz difraksiyonu analizleri yapılmıştır. Difraksiyon paternlerine bakıldığında 1100 °C 'den itibaren yavaş yavaş γ ve θ Al₂O₃ fazından α Al₂O₃ fazına dönüşümün başladığı ve bu dönüşüm Şekil 6.22'deki Al-0 (katkısız) jeli için 1200 °C'de bütünüyle tamamlandığı ve burada α Al₂O₃ fazının bütün karakteristik piklerinin yer aldığı görülmektedir. Şekil 6.23'deki Al-2 (%2 La₂O₃ katkılı) jelinde ise 1200 °C'deki α fazı pik şiddetlerinin azaldığı ve ayrıca halen jel bünyesinde γ ve θ fazlarına ait piklerin mevcut olduğu görülmektedir. Dolayısıyla %2 La₂O₃ katkılı jelde γ - α dönüşümünün kısmen engellenebildiği görülmüştür. Şekil 6.24'deki Al-4 (%4 La₂O₃ katkılı) jelinde ise özellikle 1200 °C'de görülen yüksek şiddetli α -Al₂O₃ piklerinin tamamen şiddetinin azaldığı ve jel yapısının halen büyük bir oranda γ ve θ Al₂O₃ fazında olduğu dolayısıyla 1200 °C'de α -Al₂O₃ fazına dönüşümün büyük oranda engellenebildiği tesbit edilmiştir. Bunun ötesinde γ -alüminadan α -alüminaya dönüşümün çekirdeklenme (nükleasyon) ve tane büyümesi mekanizmasıyla gerçekleştiği bilinen bir husus olup [38], bazı alkali toprak ve nadir toprak elementlerinin oksitlerinin sistemdeki oksijen atomlarının etrafını sararak kararlı α fazını oluşturacak kristal hücredeki yerlerini almalarını önlemekte ve dolayısıyla α fazı çekirdeklenmesini engellemektedir. Bu durum ise γ alüminadan α alüminaya dönüşümün gerçekleşmemesi demektir. Böylece γ alümina yüksek sıcaklıklarda termal stabilitesini sağlamış olmaktadır [39 , 40].



Şekil 6.20: Böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$)in pH'ya göre zetapotansiyel değerleri

. PER CENT.



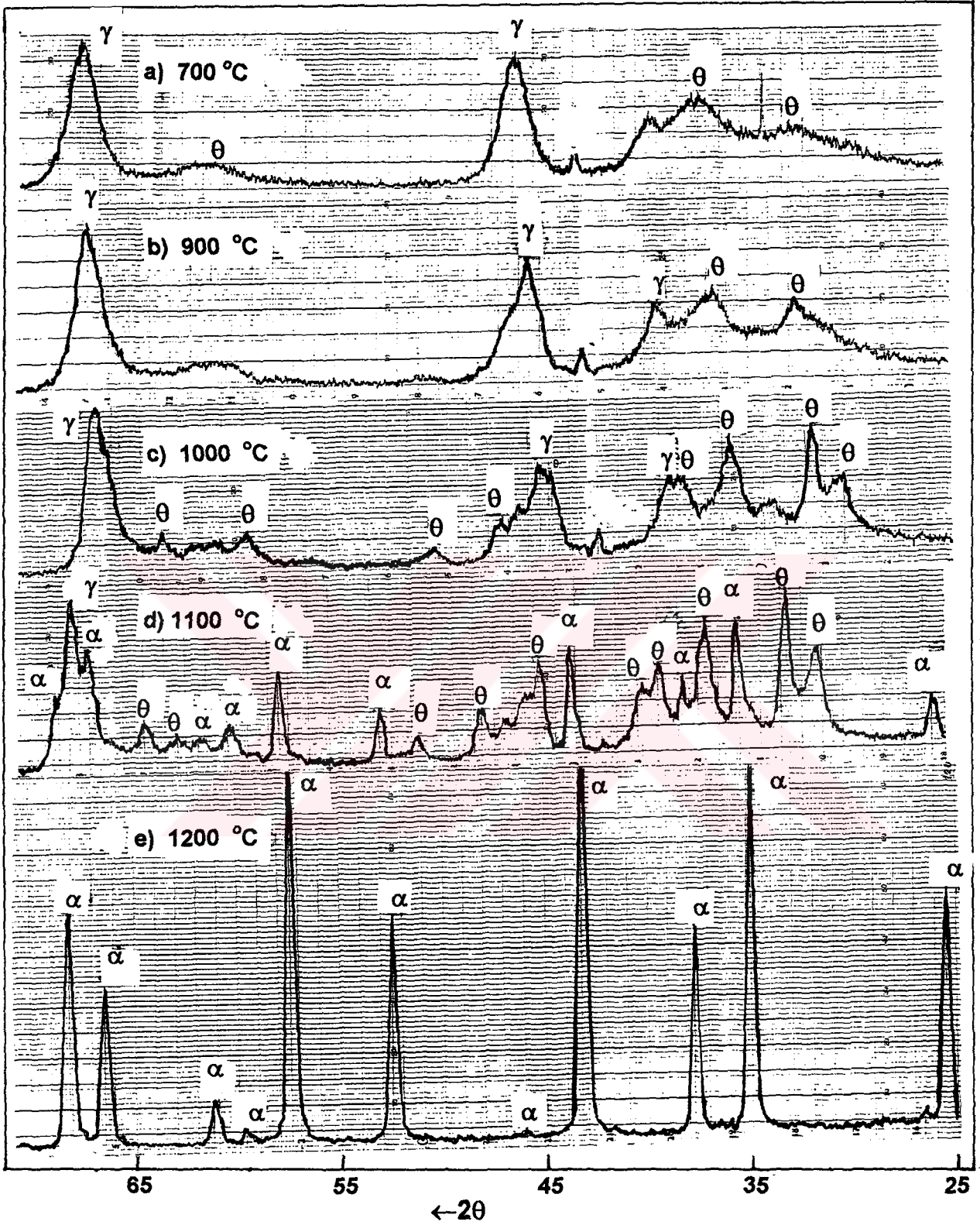
. KEITH CERAMICS (BOHMIT)

Data from accumulation file

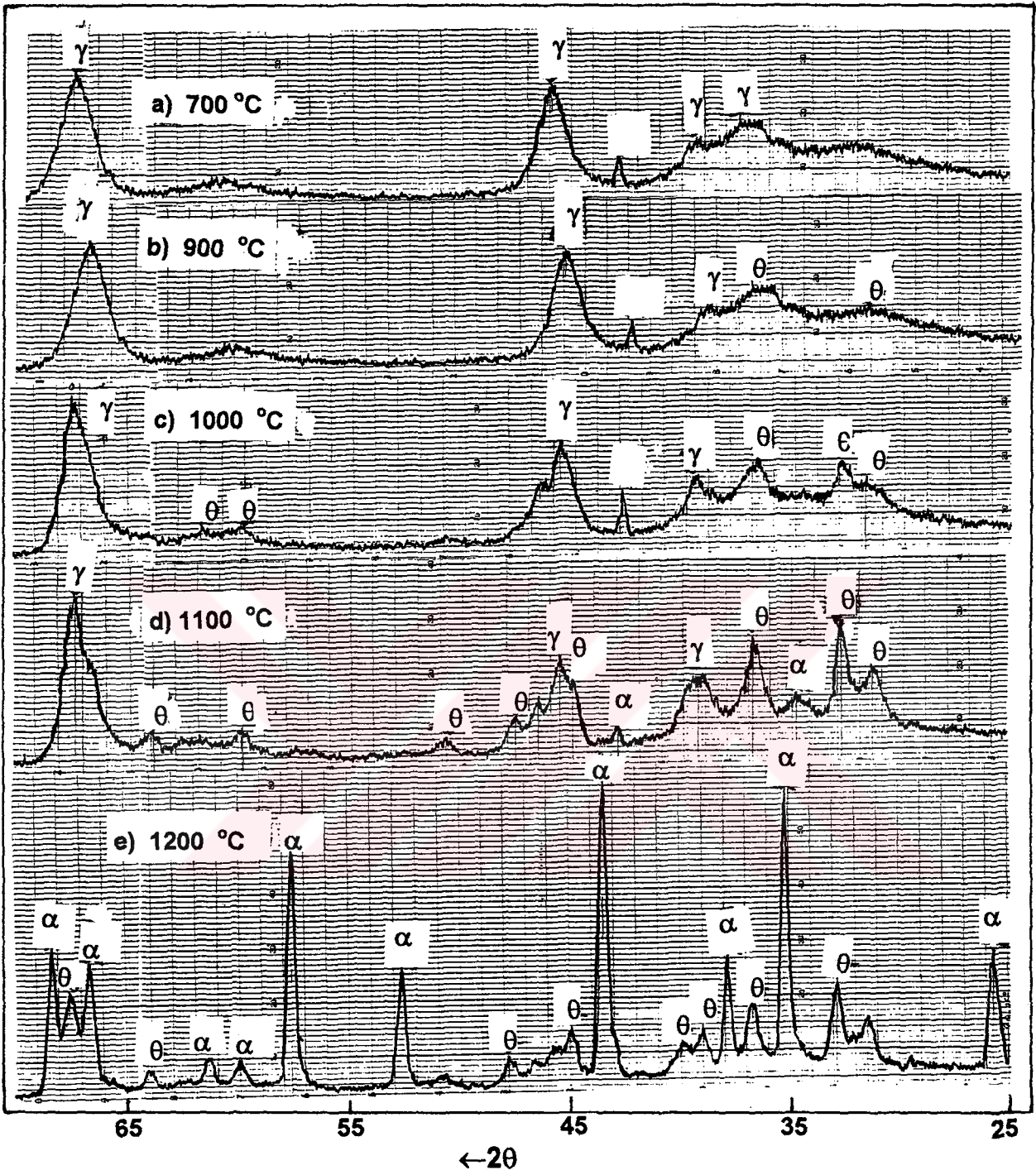
Z Average Mean 245.3 Poly

0.398.

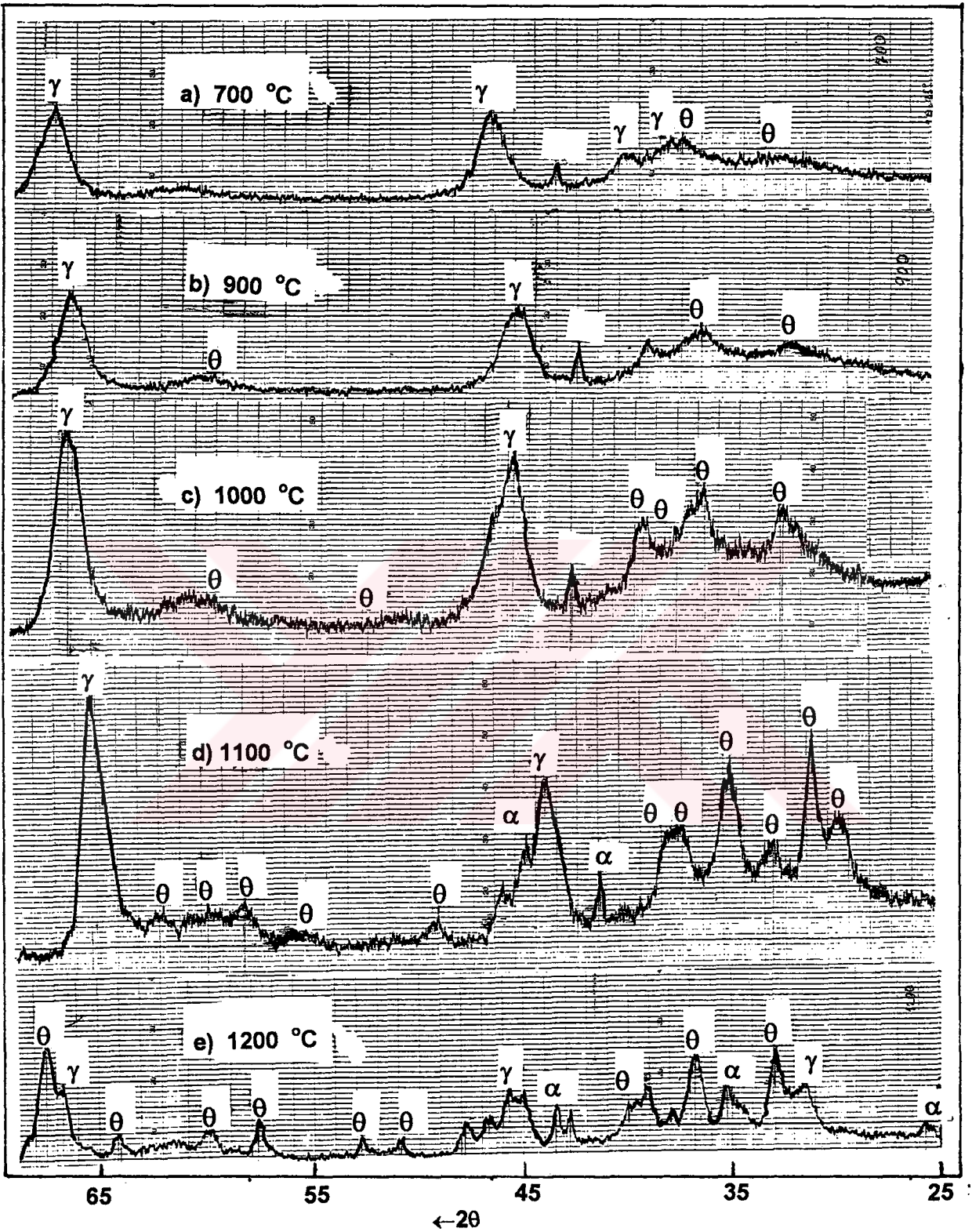
Şekil 6.21: Böhmittin tane boyut dağılımı



Şekil 6.22: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-O jelinin X ışınları analizi



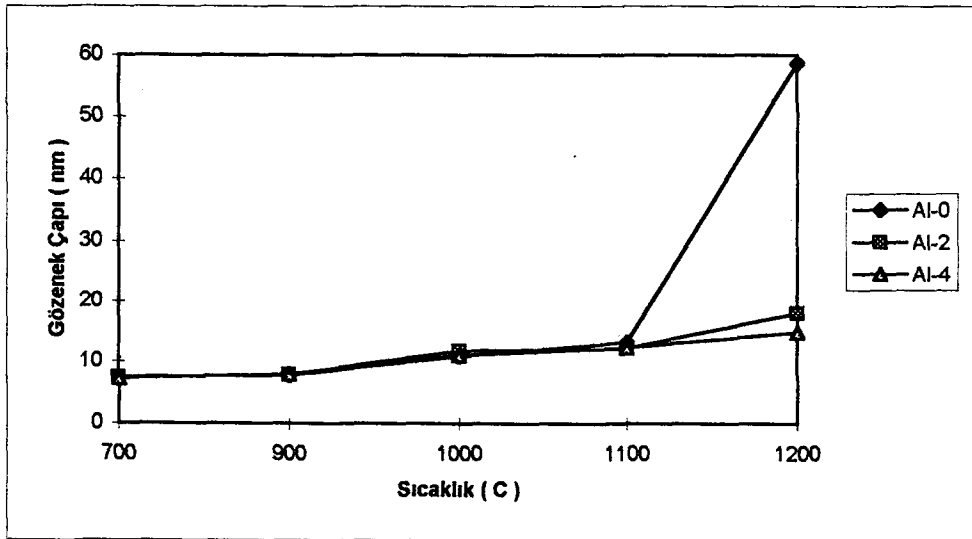
Şekil 6.23: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-2 jelinin X ışınları analizi



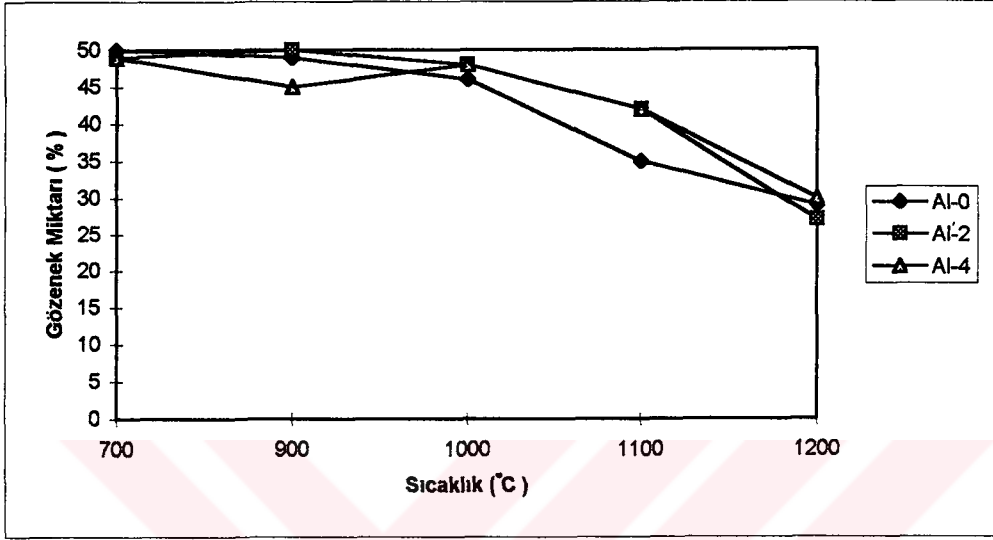
Şekil 6.24: Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-4 jelinin X ışınları analizi

IV) Hg-Porozimetrede gözenek boyut ve dağılımlarının tesbiti:

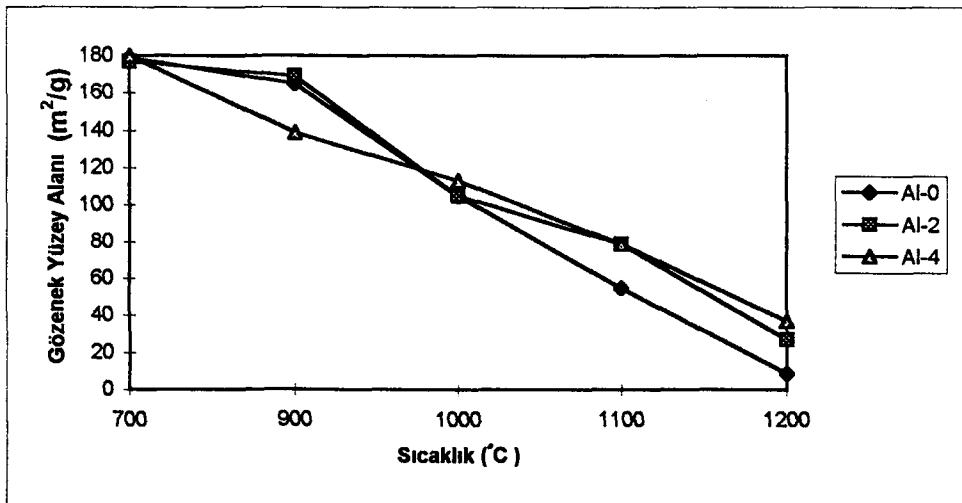
Şekil 6.25 ve 6.26'da verilen grafikler incelendiğinde jellerin gözenek çaplarının kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak büyüdüğü ve gözenek miktarının ise azaldığı görülmektedir. Gözenek çapının katkısız Al-0 jelinde 1100 °C'den sonra ani olarak artmasının nedeni şu şekilde ifade edilebilir; Kararsız γ -Al₂O₃ fazındaki jelin bünyesinde mevcut oksijen atomlarının kararlı α -Al₂O₃ fazını oluşturmak için kristal yapı içerisinde olması gereken yerlerini alarak atomsal boyuttaki boşlukları doldurup (gözenek miktarını ve yüzey alanını azaltıp) α -Al₂O₃ faz yapısını meydana getirirken bu kez sistemdeki taneler arası boşlukların (gözeneklerin) büyümesi durumu ortaya çıkmakta ve bu nedenle gözenek çaplarında büyük artışlar olmaktadır. Bu faz dönüşümü %4 La₂O₃ katkısı ile engellenmekte ve bu nedenle Al-4 jelinin mikroyapısında belirgin bir değişim (gözenek boyutunda ani bir yükselme) görülmemektedir.



Şekil 6.25: Katkısız (Al-0: %100 Al₂O₃) ve katkılı (Al-2: %2 La₂O₃ + %98 Al₂O₃ , Al-4: %4 La₂O₃ + %96 Al₂O₃) alümina jellerin kalsinasyon sıcaklığına göre gözenek çapı değişimleri



Şekil 6.26: Katkısız (Al-0) ve katılı (Al-2, Al-4) alümina jellerin kalsinasyon sıcaklığına göre gözenek miktarlarının değişimi



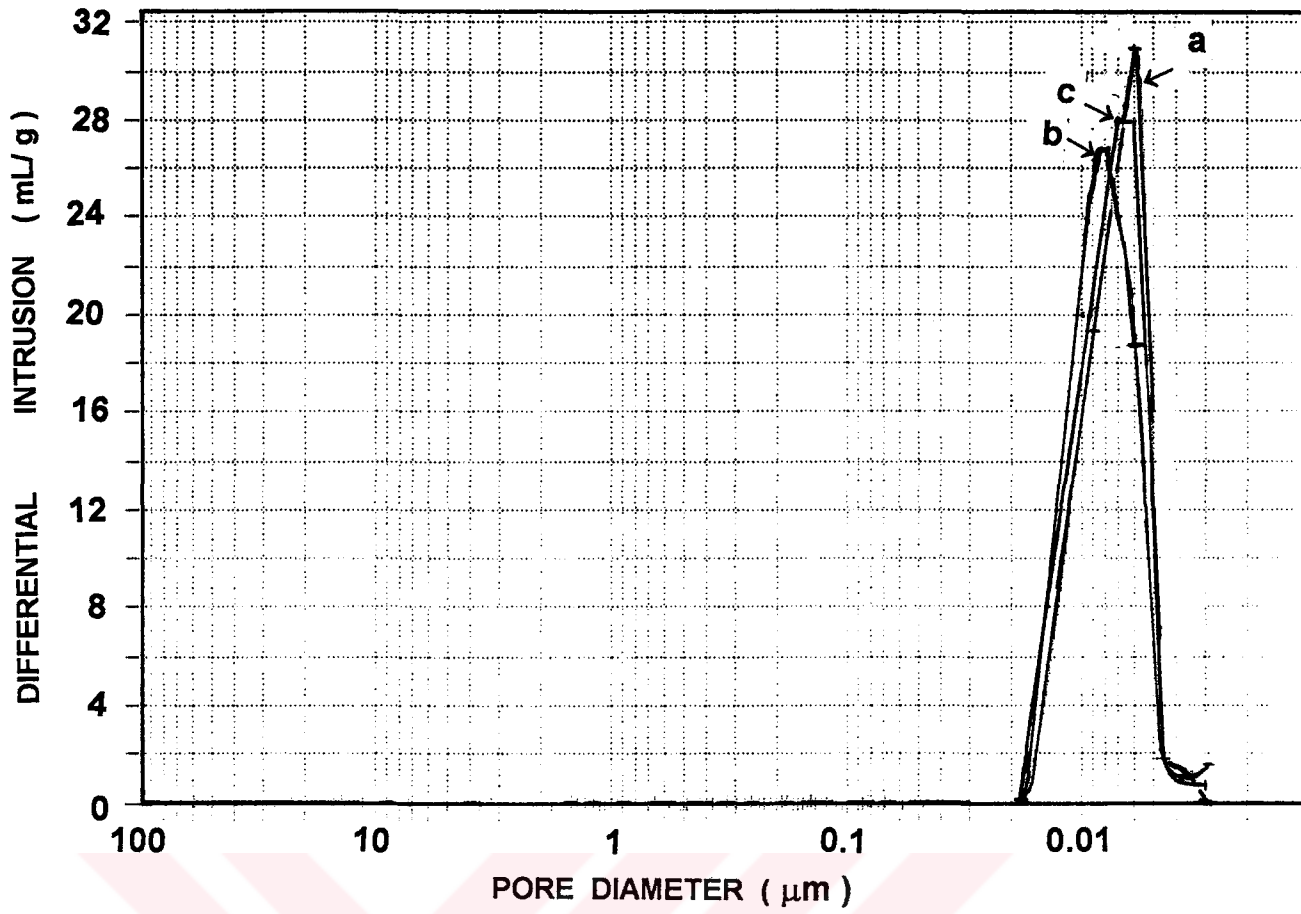
Şekil 6.27: Katkısız (Al-0) ve katılı (Al-2, Al-4) alümina jellerin kalsinasyon sıcaklığına göre gözenek yüzey alanlarının değişimi

Şekil 6.27'de verilen kalsinasyon sıcaklığına göre toplam gözenek yüzey alanı (Total Pore Area, m²/g) eğrileri incelendiğinde toplam por alanının kalsinasyon sıcaklığının artmasına paralel olarak azaldığı (küçük gözeneklerin kapanması) ve en çok azalmanın Al-0 'da en düşük azalmanın ise Al-4'de gerçekleştiği görülmektedir.

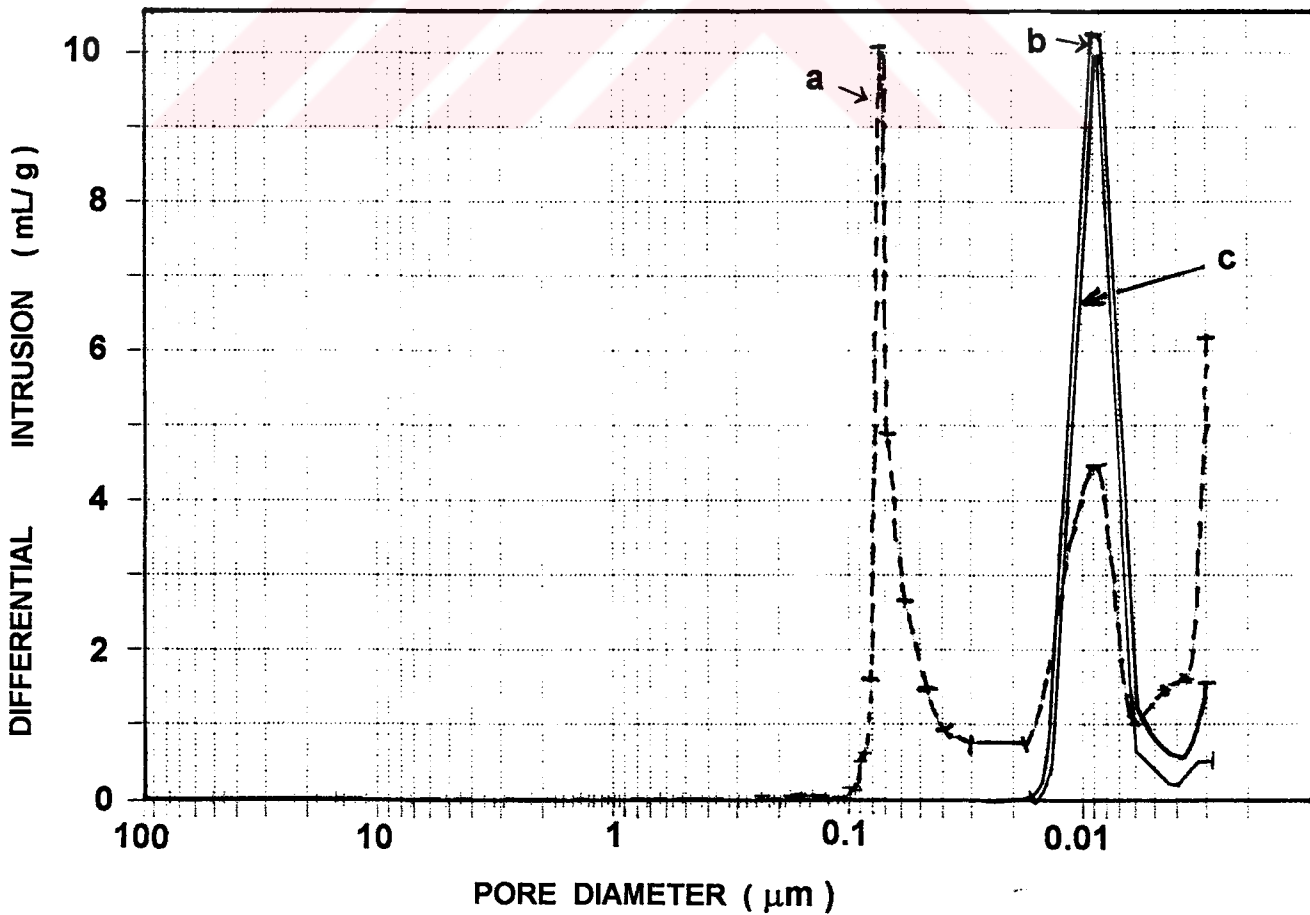
katkısız (Al-0) ve katkılı (Al-2, Al-4) jellerin termal stabiliteleri arasındaki farkı görmek için **Şekil 6.28** ve **6.29'**daki gözenek boyut dağılım eğrilerini karşılaştırmak gerekir. **Şekil 6.28'**de 1000 °C'de 1 saat kalsine edilen Al-0, Al-2 ve Al-4 jellerinin gözenek boyut dağılımları arasında belirgin bir fark gözükmezken **Şekil 6.29'**da yine aynı sıcaklıkta fakat 48 saat süre ile kalsine edilen katkısız Al-0 jeli ile katkılı AL-2 ve Al-4 jellerinin gözenek boyut dağılımları arasındaki fark açıkça görülmektedir. Bu durum Al-0 jelinin yüksek sıcaklıklarda bünye yapısını koruyamadığını (γ Al₂O₃ - α Al₂O₃ faz dönüşümünü engelleyemediği) ve dolayısıyla mikroyapılarının değişerek γ fazı açısından termal kararlılığını düşürdüğünü göstermektedir. Ayrıca **Şekil 6.29'**daki jellerin aynı zamanda kümülatif gözenek boyut dağılımları da verilmiştir (**Şekil 6.30**). Buradaki Al-4 ve Al-2 eğrilerinin düşey çizgilerinin dik olması , bükülme göstermemesi gözenek boyutlarının dar bir aralıkta ve homojen bir yapıda olduğunu göstermektedir.

Bundan başka alümina jellerin (Al-0, Al-2 ve Al-4) kalsinasyon sıcaklığına (**Şekil 6.31** , **6.32** ve **6.33**) ve kalsinasyon süresine(**Şekil 6.34** , **6.35** ve **6.36**) göre gözenek boyut dağılımlarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Buradaki eğrilere bakıldığında Al-4 jelinin dağılım eğrilerinin birbirine çok yakın olduğu ve dağılım eğrileri arasında düzenli bir azalmanın olduğu görülebilir. Oysa Al-0 jelinin gözenek boyut dağılımının kalsinasyon süresi ve sıcaklığının artmasıyla ani bir artış gösterdiği ve eğrinin tek bir dağılımdan iki ayrı dağılıma kaydığı dolayısıyla gözenek yapısının değiştiğini göstermektedir.

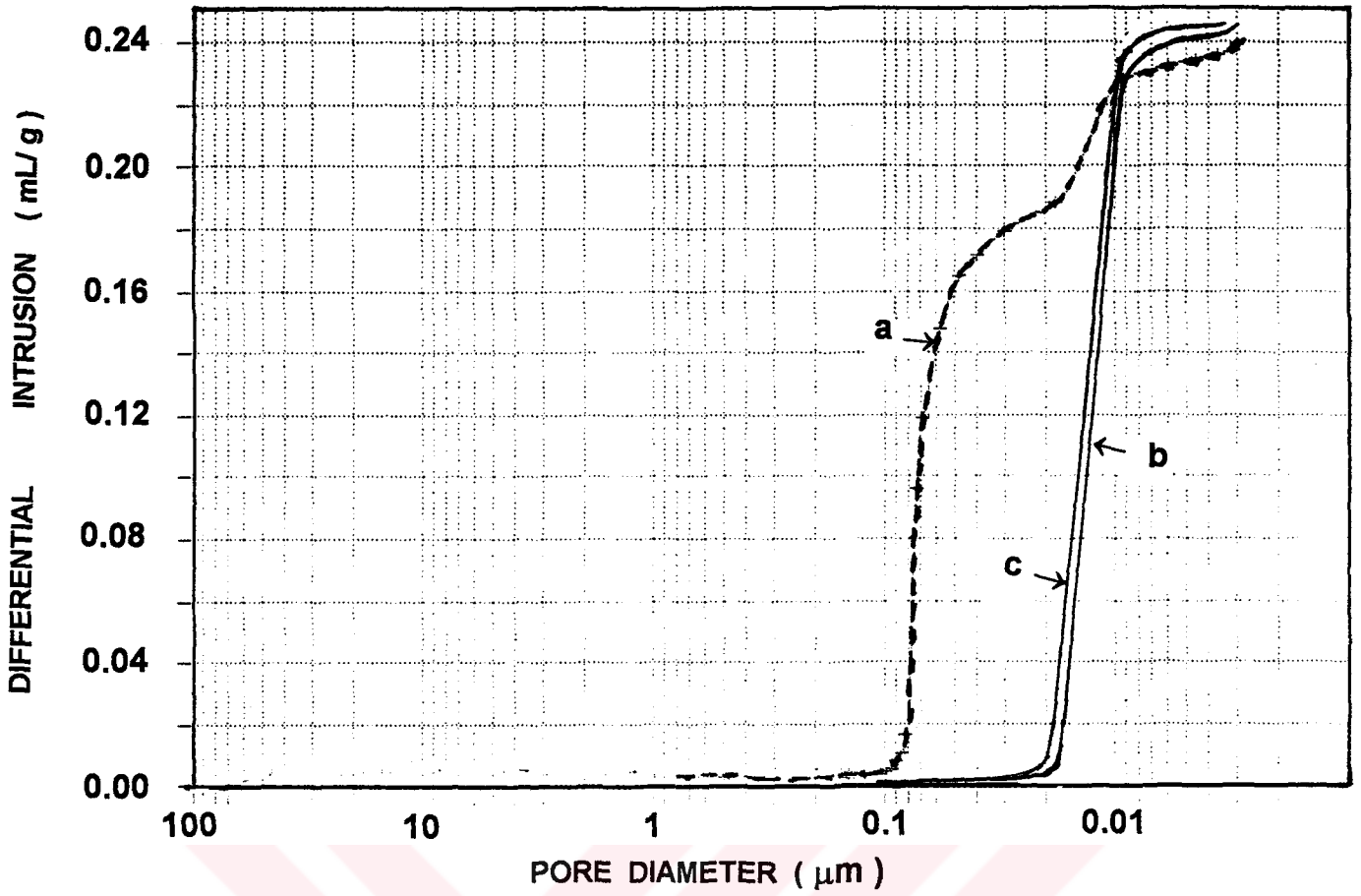
Ayrıca yine jellerin, kalsinasyon sürelerine göre gözenek miktarı , gözenek çapı ve gözenek yüzey alanları değişim eğrileri aşağıda **Şekil 6.37**, **6.38**, **6.39** ve **6.40'**da verilmiştir.



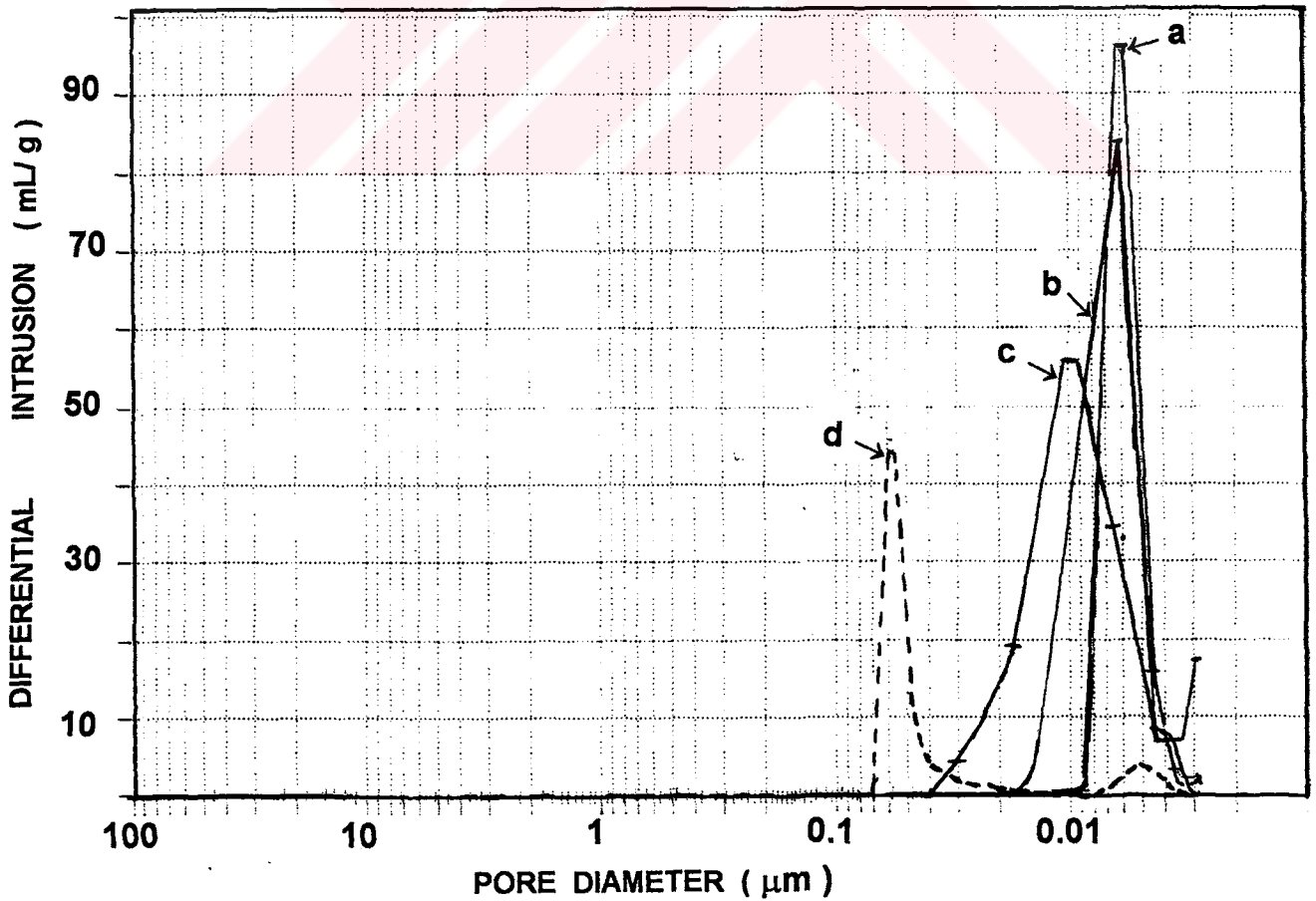
Şekil 6.28: 1000 °C'de 1 saat kalsine edilen alümina jellerin gözenek boyut dağılımları; a) Al-0 (katkısız, %100 Al_2O_3), b) Al-2 (%2 La_2O_3 + %98 Al_2O_3) ve c) Al-4 (%4 La_2O_3 + %96 Al_2O_3)



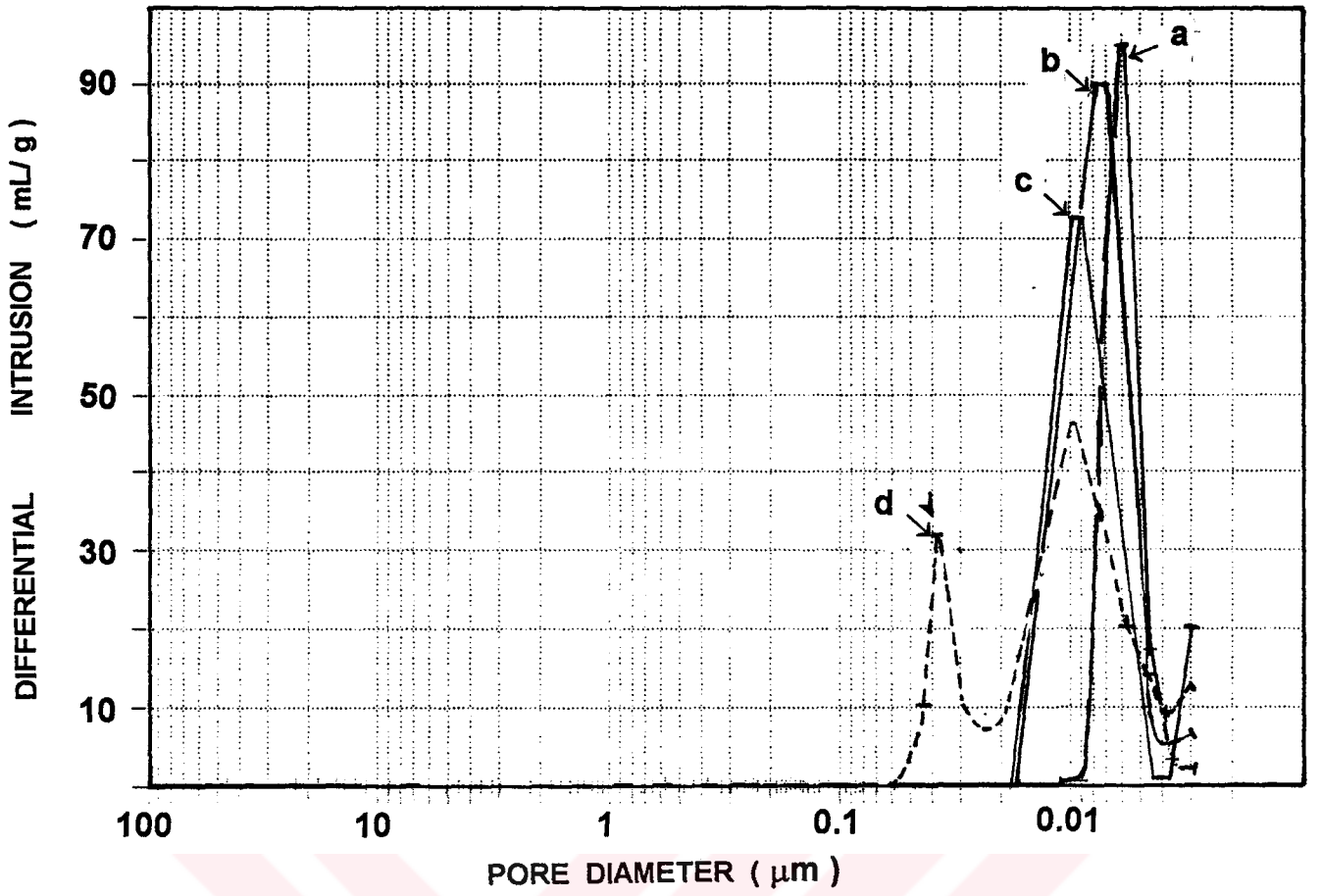
Şekil 6.29: 1000 °C'de 48 saat kalsine edilen alümina jellerin gözenek boyut dağılımları; a) Al-0, b) Al-2 ve c) Al-4



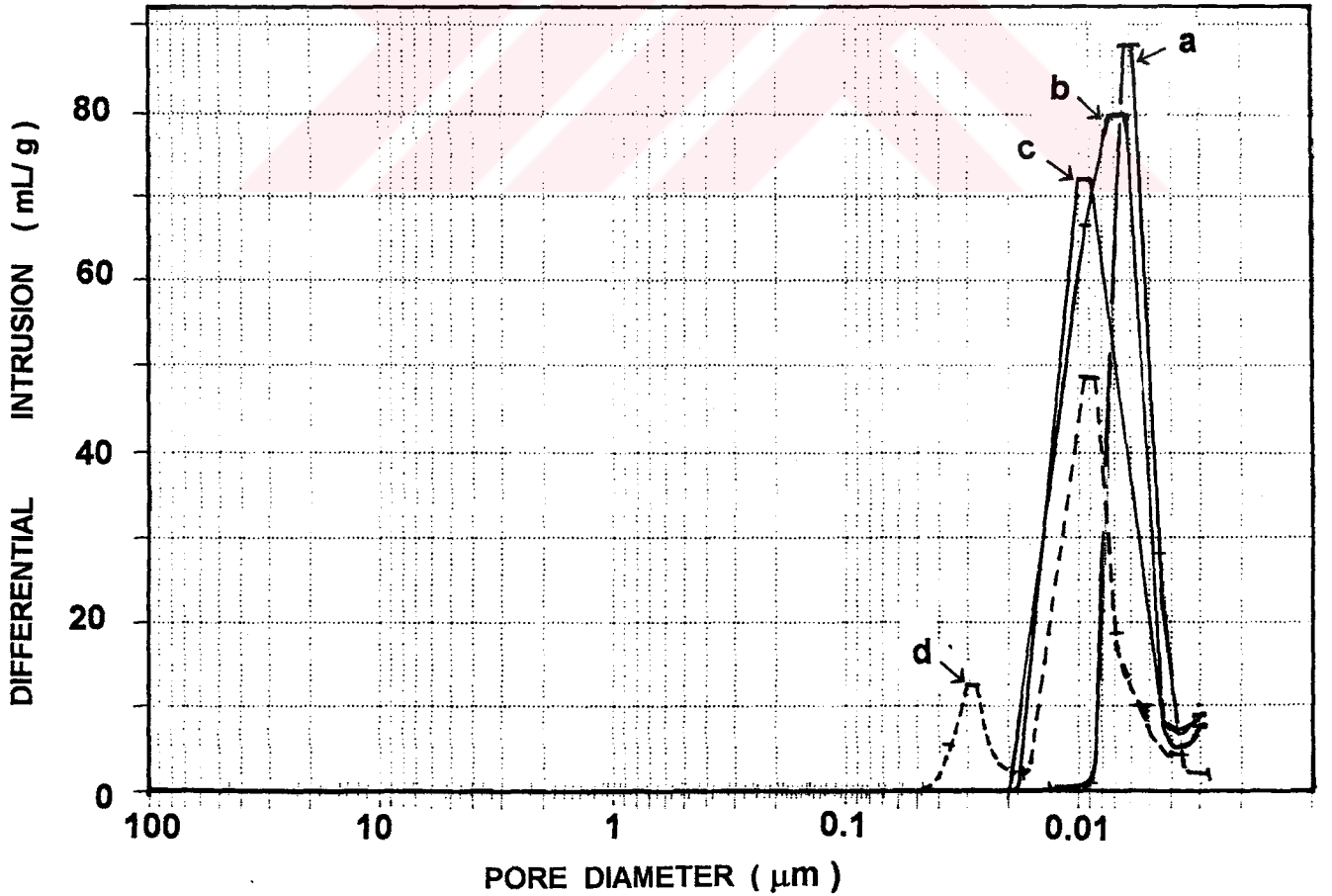
Şekil 6.30 : 1000 °C'de 48 saat kalsine edilen alümina jellerin kümülatif gözenek boyut dağılımları; a) Al-0, b) Al-2 ve c) Al-4



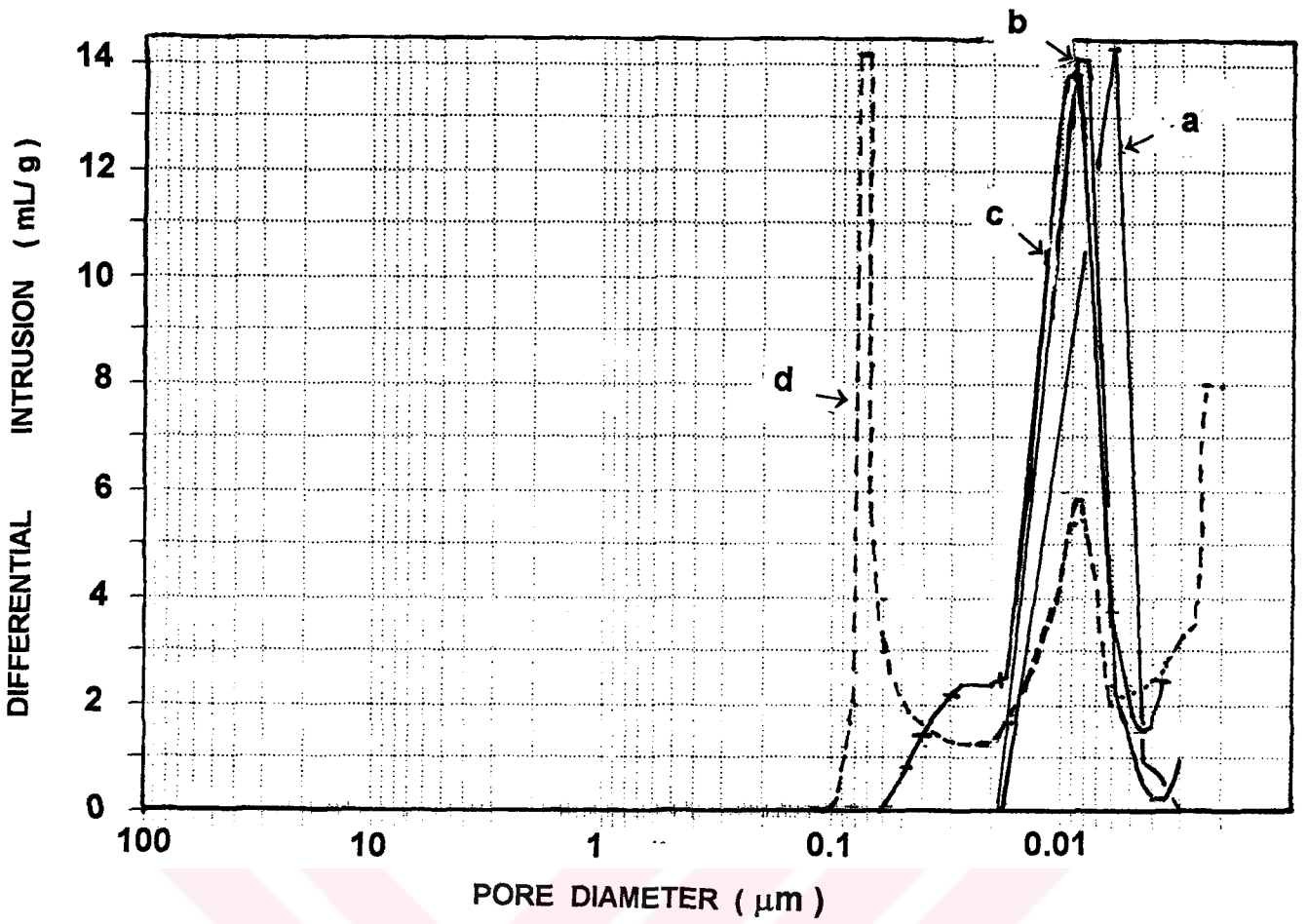
Şekil 6.31 : Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-0 jelinin gözenek boyut dağılımları; a) 700, b) 1000, c) 1100 ve d) 1200 °C



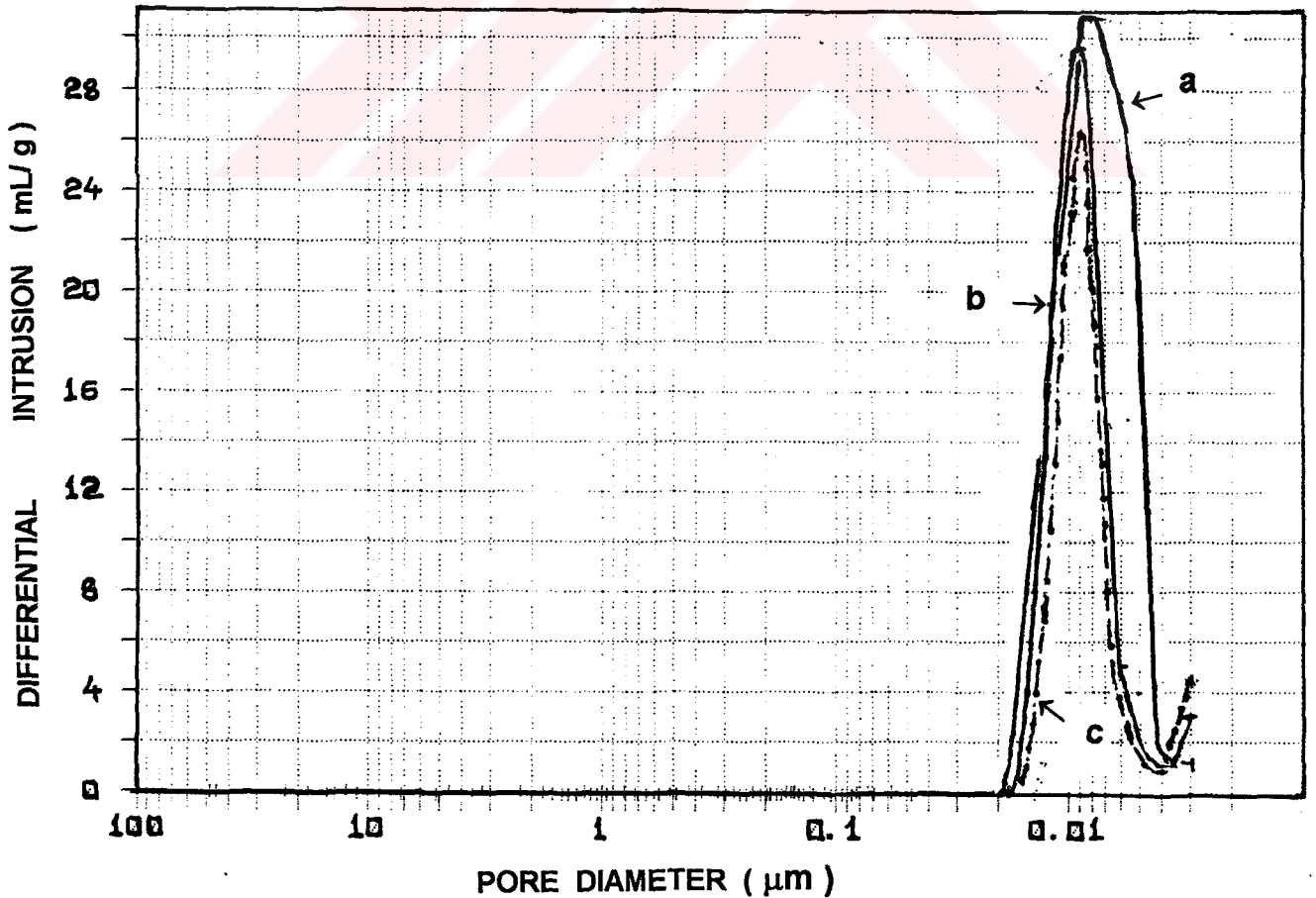
Şekil 6.32 : Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-2 jelinin gözenek boyut dağılımları;
a) 700, b) 1000, c) 1100 ve d) 1200 $^{\circ}\text{C}$



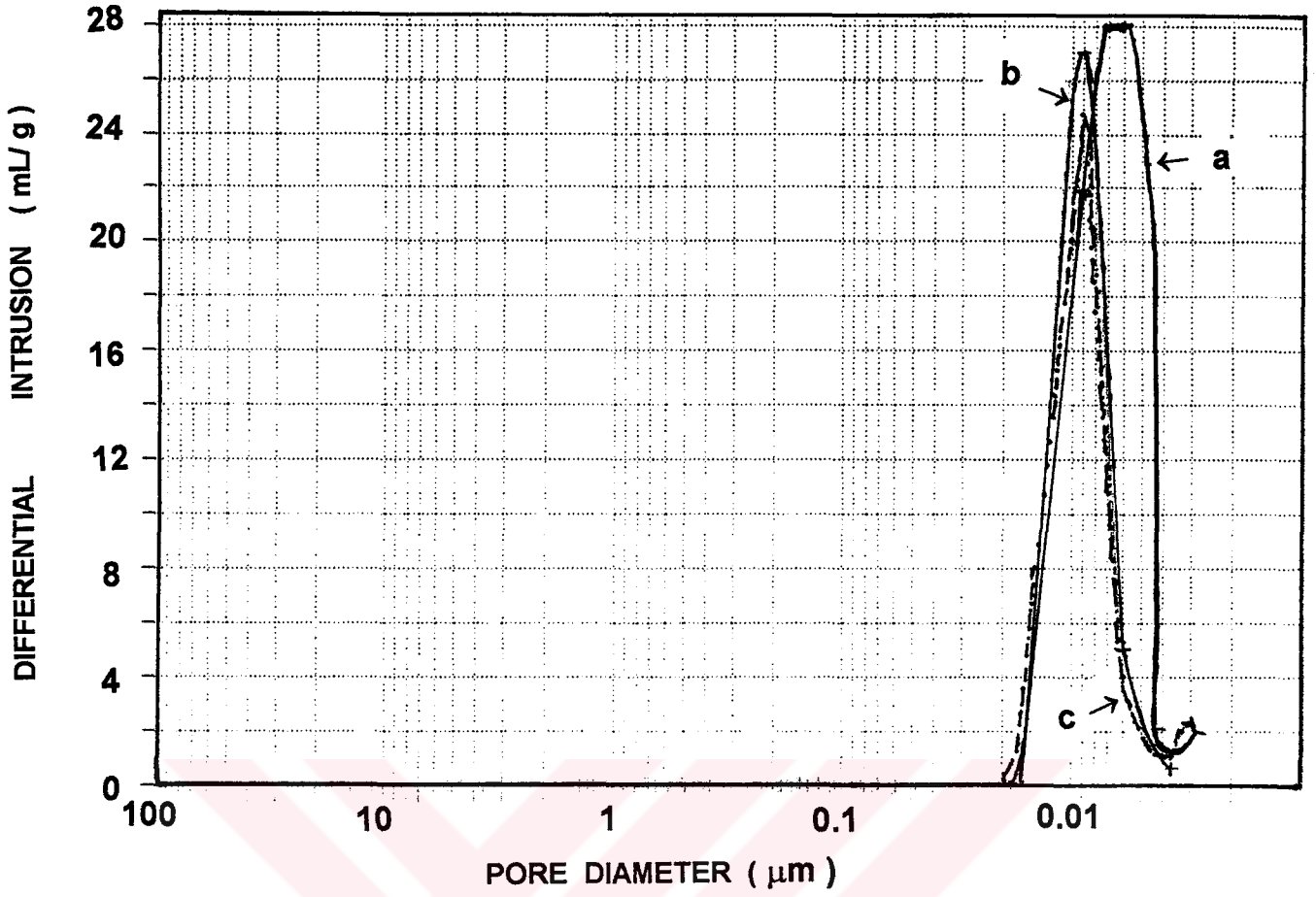
Şekil 6.33 : Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen Al-4 jelinin gözenek boyut dağılımları;
a) 700, b) 1000, c) 1100 ve d) 1200 $^{\circ}\text{C}$



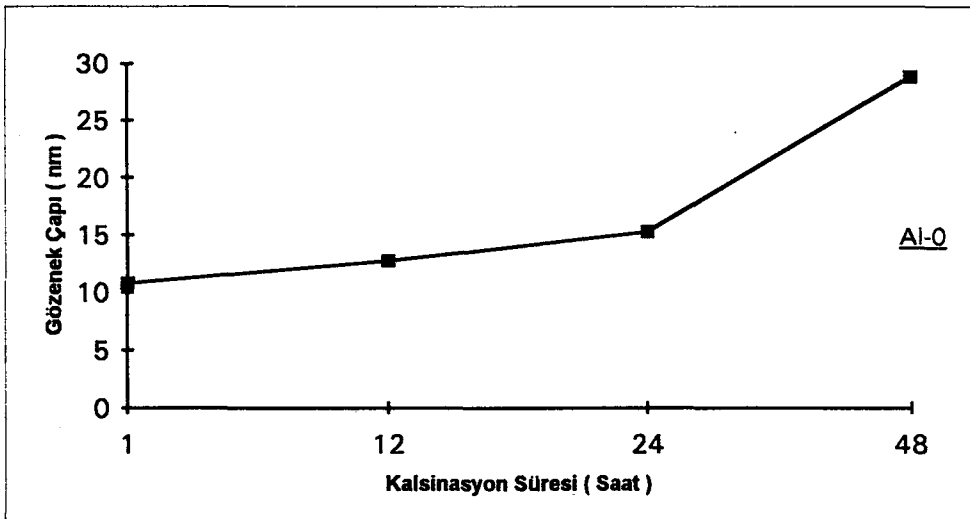
Şekil 6.34 : 1000 °C'de farklı sürelerde kalsine edilen Al-0 (katkısız) jelinin gözenek boyut dağılımları; a) 1 , b) 12, c) 24 ve d) 48 saat



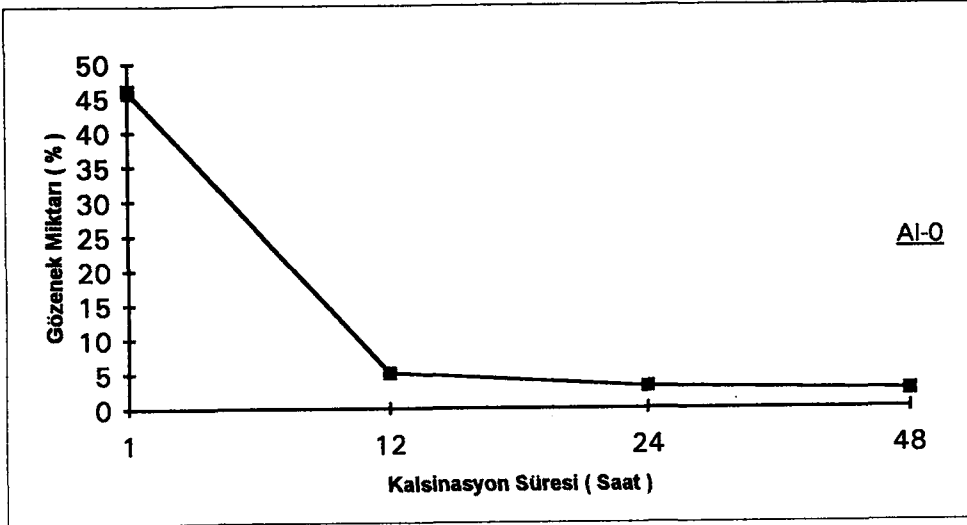
Şekil 6.35 : 1000 °C'de farklı sürelerde kalsine edilen Al-2 (%2 La₂O₃ katkılı) jelinin gözenek boyut dağılımları; a) 1 , b) 12, c) 48 saat



Şekil 6.36 1000 °C'de farklı sürelerde kalsine edilen Al-4 (%4 La₂O₃ katkılı) jelinin gözenek boyut dağılımları; a) 1 , b) 12, c) 48 saat



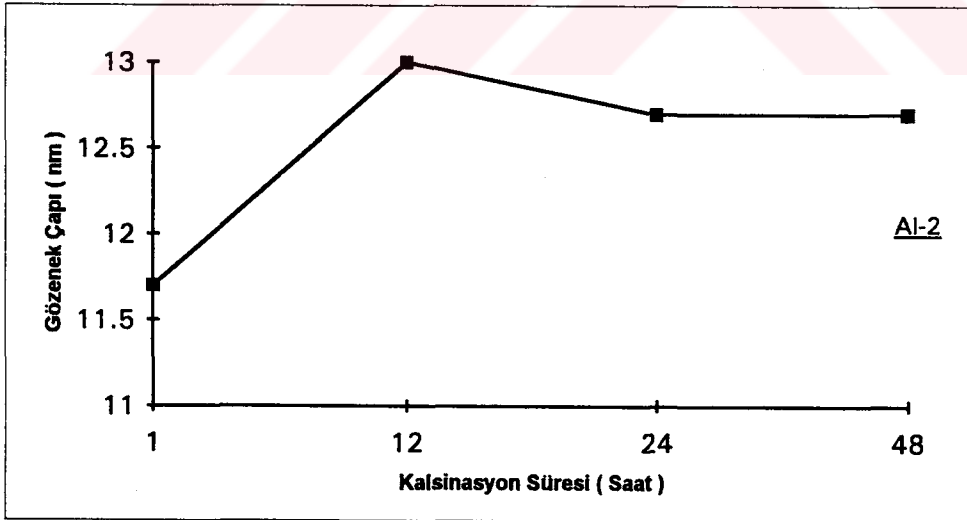
a)



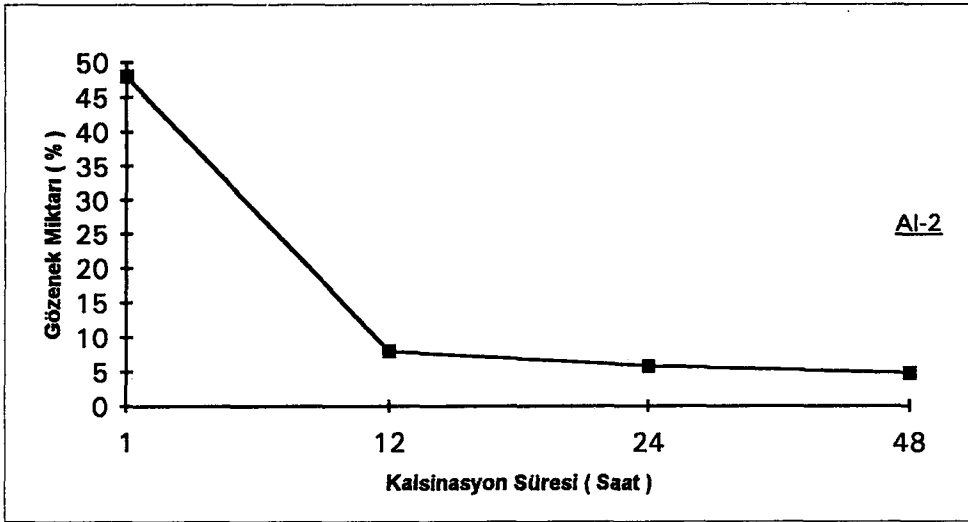
b)

Şekil6.37 : Al-0 jelinin kalsinasyon süresine göre;

a) Gözenek çapı ve b) Gözenek miktarının değişimi



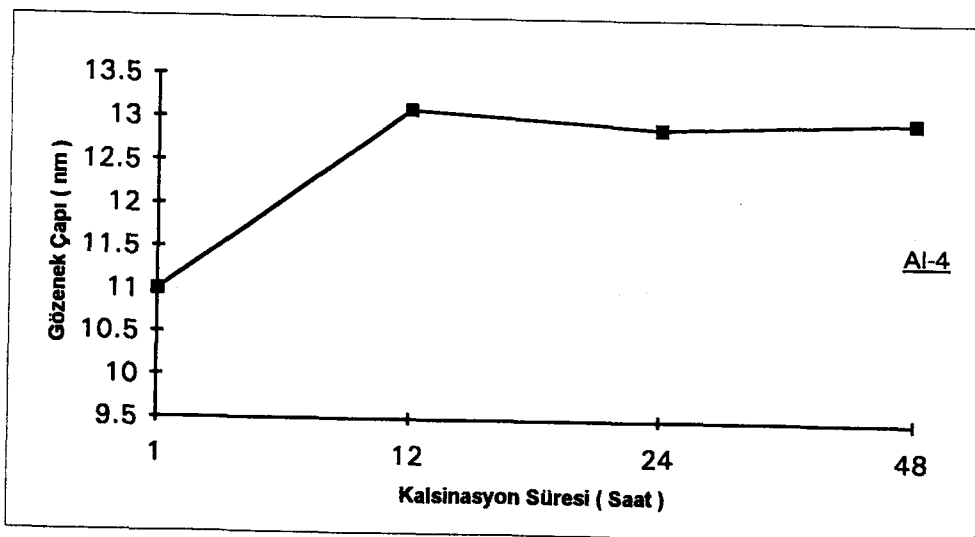
a)



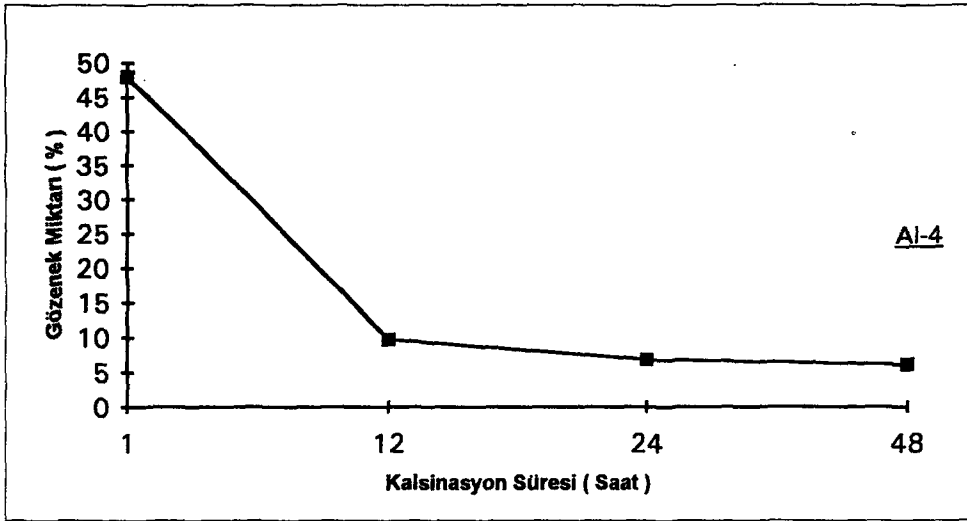
b)

Şekil 6.38: Al-2 jelinin kalsinasyon süresine göre;

a) Gözenek çapı ve b) Gözenek miktarının değişimi



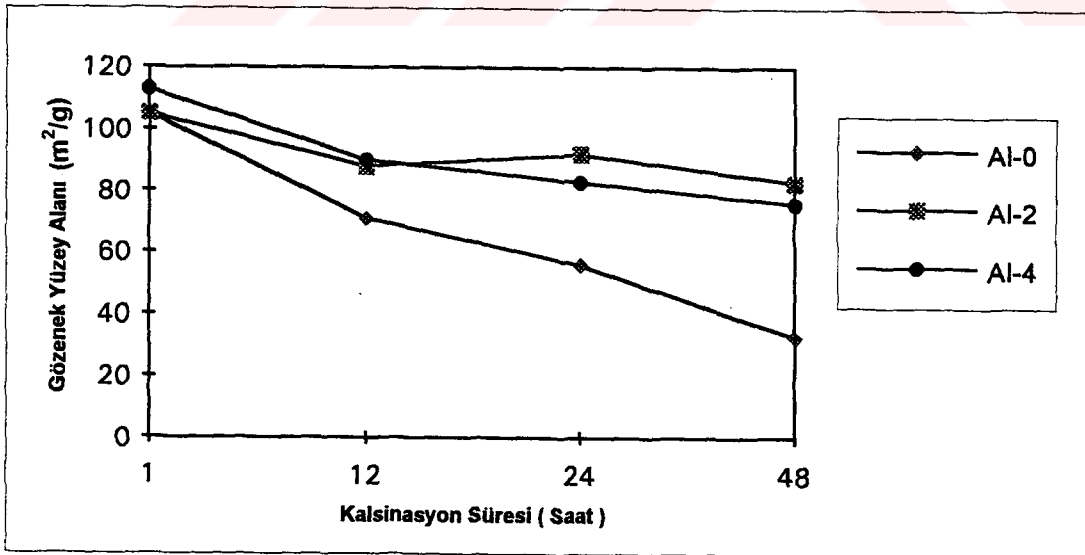
a)



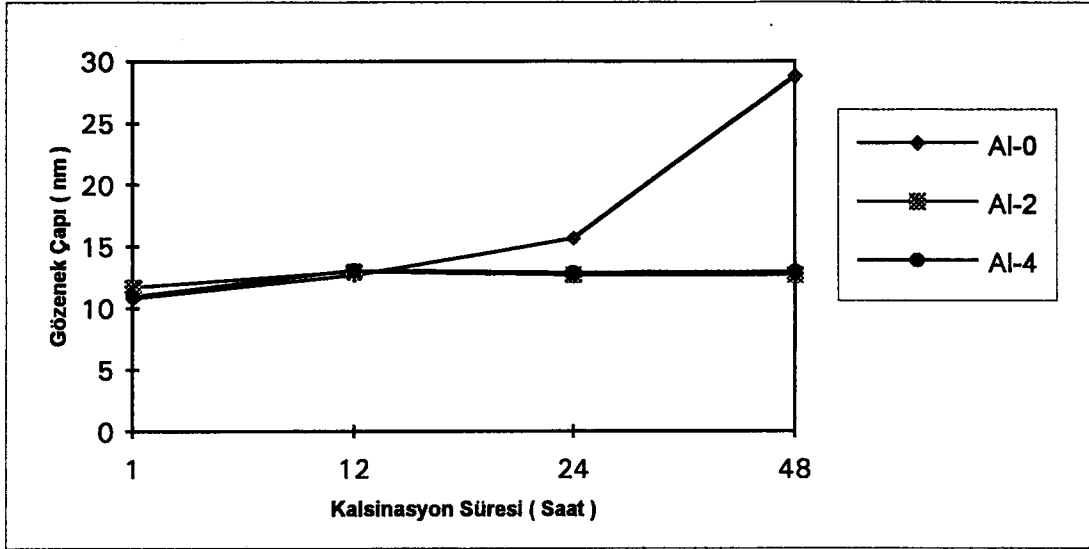
b)

Şekil6.39 : Al-4 jelinin kalsinasyon süresine göre;

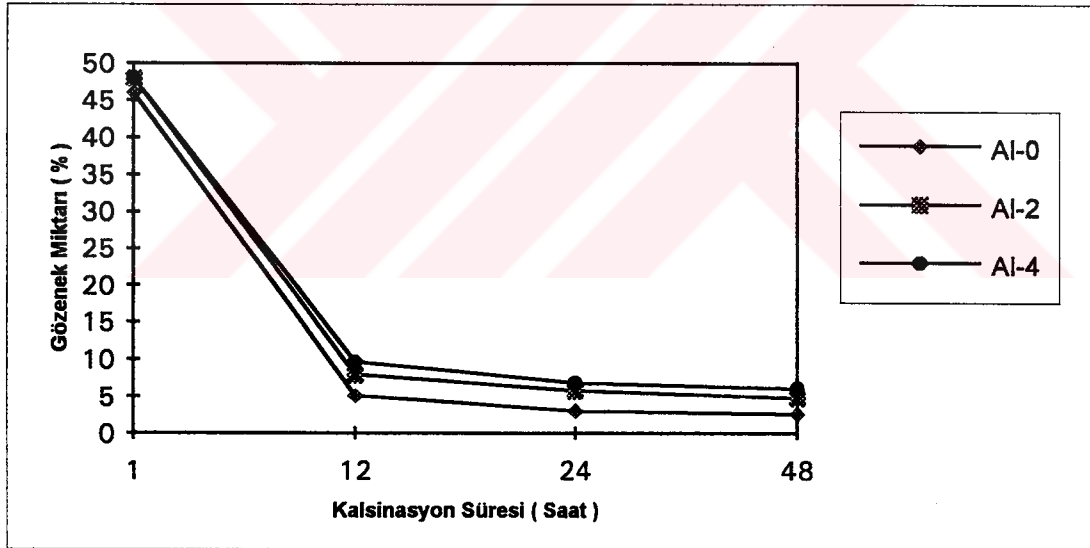
a) Gözenek çapı ve b) Gözenek miktarının değişimi



a)



b)



c)

Şekil 6.40 : Alümina jellerin kalsinasyon süresine göre; a) Gözenek yüzey alanı
b) Gözenek çapı c) Gözenek miktarlarının değişimi

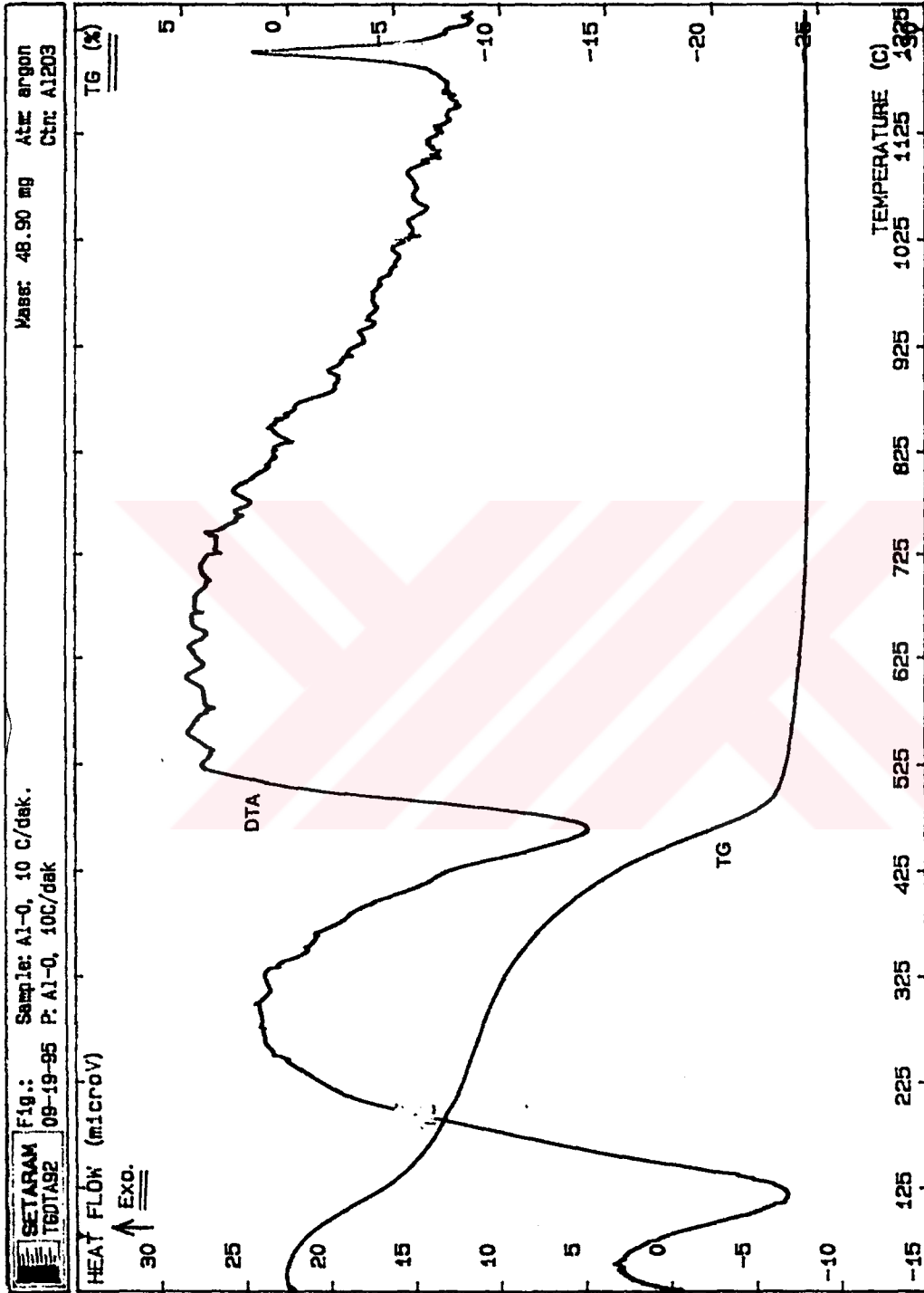
V) TG - DTA analizleri:

Katkılı (%2 ve %4 La_2O_3) ve katkısız (Al-0) alümina jellerin TG-DTA analizlerinin neticeleri aşağıda Şekil 6.41, 6.42 6.43 ve 6.44'de verilmiştir. Şekil 6.44'de verilen DTA eğrileri incelendiğinde her üç jelde de de birincisi 50 -125 °C ve ikincisi de 325 - 500 °C sıcaklık aralığında olmak üzere iki endotermik (ısı alan) reaksiyon piki görülmektedir. Burada birinci pik jellerin fiziksel suyunun uzaklaşmasını, ikinci pik ise jellerin kristalin suyunun uzaklaşarak $\text{AlO}(\text{OH})$ (böhmit)'den $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alümina)'ya dönüştüğünü göstermektedir. Yine aynı şekildeki DTA eğrilerinden özellikle katkısız (Al-0) jele ait eğride 1160 - 1225 °C aralığında bir egzotermik (ısı veren) reaksiyon piki hemen göze çarpmaktadır. Bu reaksiyon katkısız (Al-0) alümina jelinin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına geçişini ifade etmektedir. %2 La_2O_3 katkılı Al-2 jelinin DTA eğrisinde ise 1225 - 1250 °C aralığında küçük bir egzotermik reaksiyon piki görülmektedir. Bu da yine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşümün gerçekleştiğini ancak bunun Al-0 jelindeki kadar olmadığını yani faz dönüşümünün az miktarda gerçekleştiğini göstermektedir. %4 La_2O_3 katkılı Al-4 jeline ait DTA eğrisinde ise herhangi bir egzotermik pik görülmemektedir. Bu durum 1250 °C'ye kadar yapılan bu termal analizlerde Al-4 jelindeki mevcut $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısının halen korunduğunu ve $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşümün engellendiğini ve termal stabilitenin sağlandığını göstermektedir. Bu tespitleri jellerin 1200 °C'deki kalsinasyon işleminden sonra fiziksel görüntüsünden de anlamak mümkün olmuştur. Özellikle Al-0 jeli koyu beyaz ve kompakt bir yapıda iken Al-4 jeli halen şeffaf bir yapıdaydı.

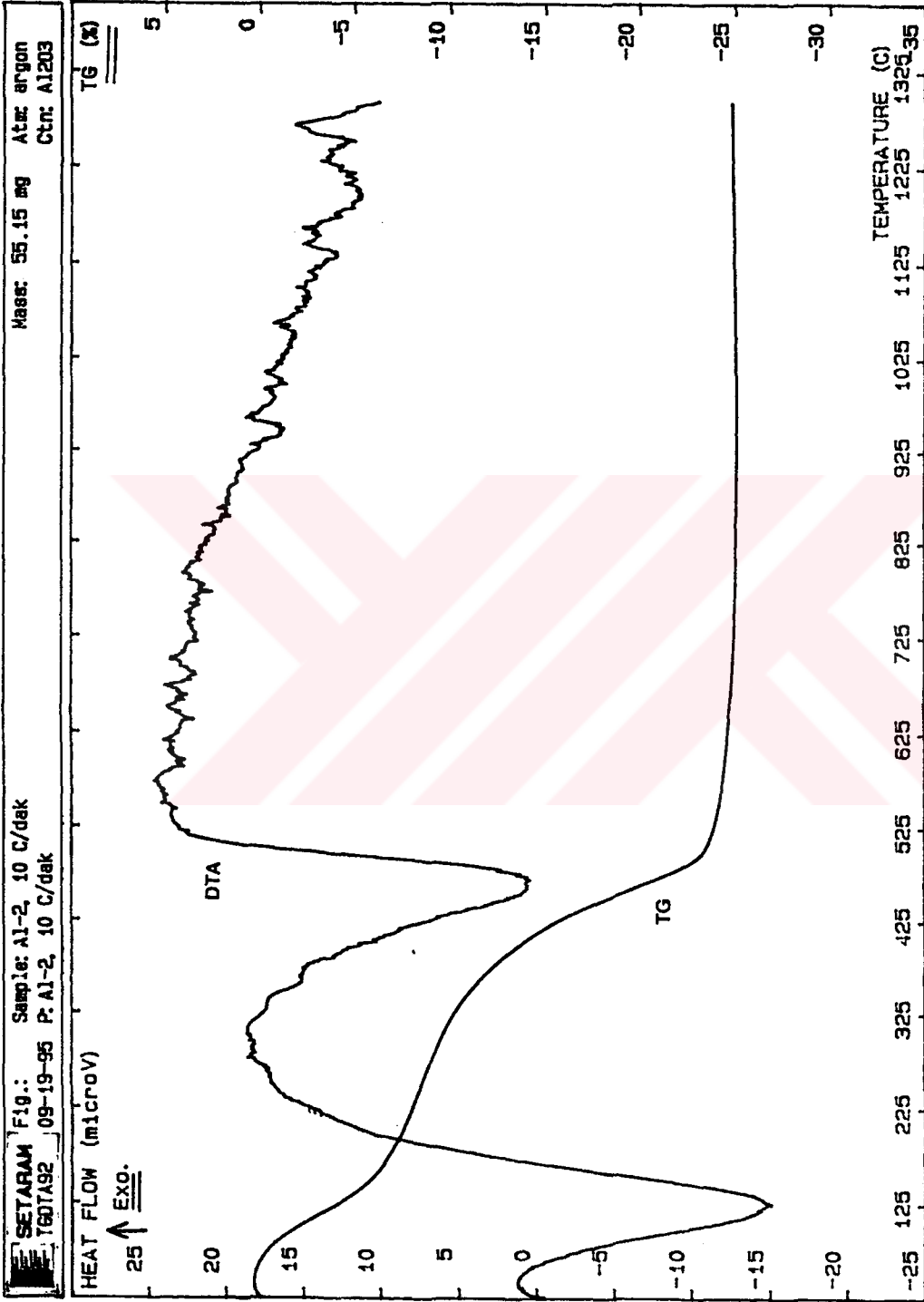
Yine her üç şekildeki TG eğrileri incelendiğinde üç eğride de 50 - 500 °C sıcaklık aralığında jelin fiziksel ve kimyasal suyunun uzaklaşmasıyla toplam %25'lik bir ağırlık kaybının olduğu görülmektedir.

VI) Kaplama yapılacak jel kompozisyonunun tesbiti:

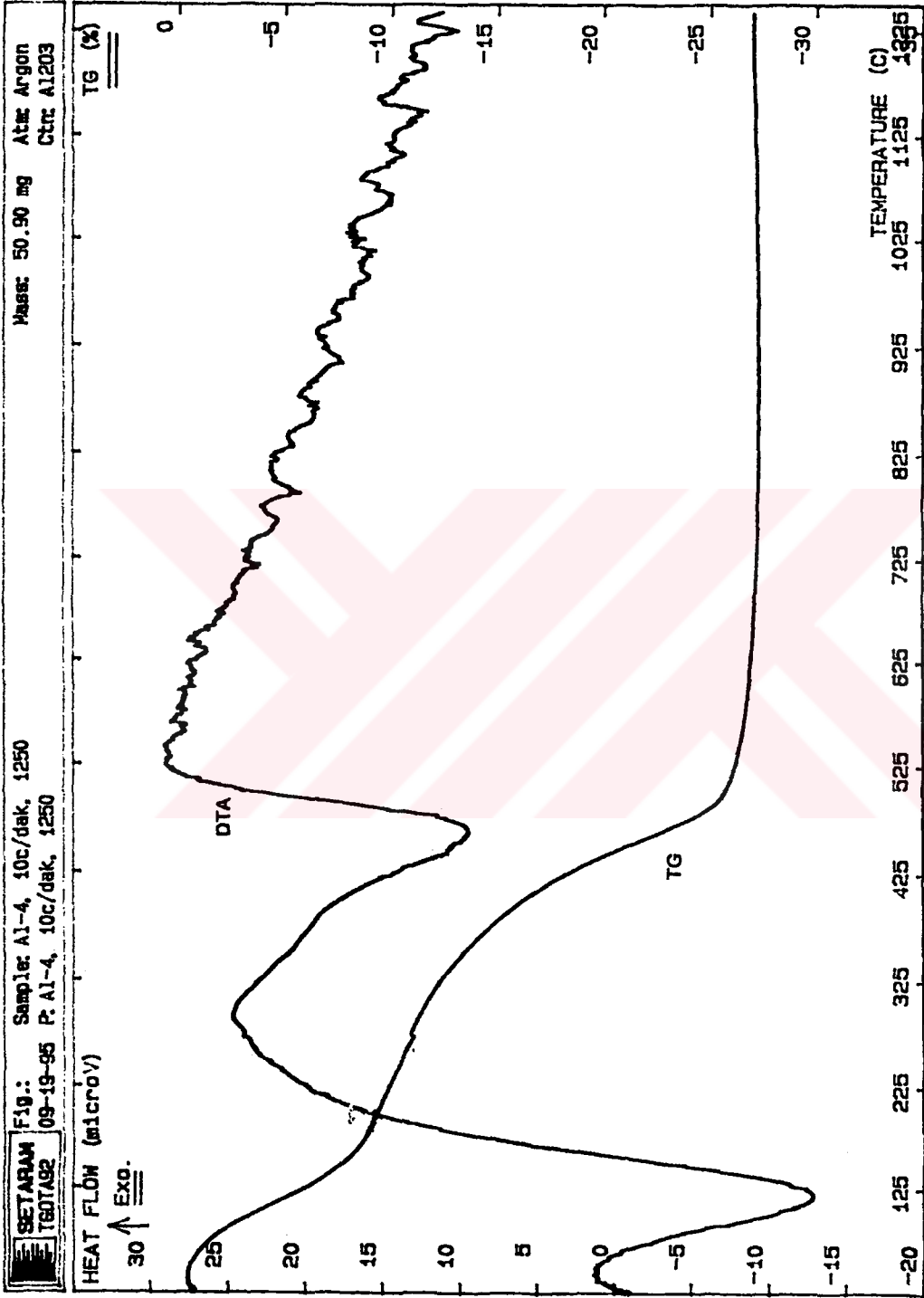
Yapılan karakterizasyon çalışmalarına göre %4 La_2O_3 katkılı Al-4 kompozisyonundaki jel kaplama için en uygun jel olarak seçilmiştir. Al-4 jelinin Hg-Porozimetredeki gözenek boyut ve dağılım analiz sonuçlarına göre gerek kalsinasyon sıcaklığı ve gerekse kalsinasyon süresinin artması karşısında ani bir değişikliğin (gözenek çaplarının yüksek oranda ve ani olarak büyümesi) olmadığı dolayısıyla diğer kompozisyondaki jellere göre kararlı bir yapıda olduğu görülmektedir. Ayrıca yine XRD faz analizlerine bakıldığında $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazından oluşması istenmeyen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşümü %4 La_2O_3 katkısı ile engellenmiştir. Bu durum DTA ve TG analizlerinde de ayrıca tesbit edilmiştir.



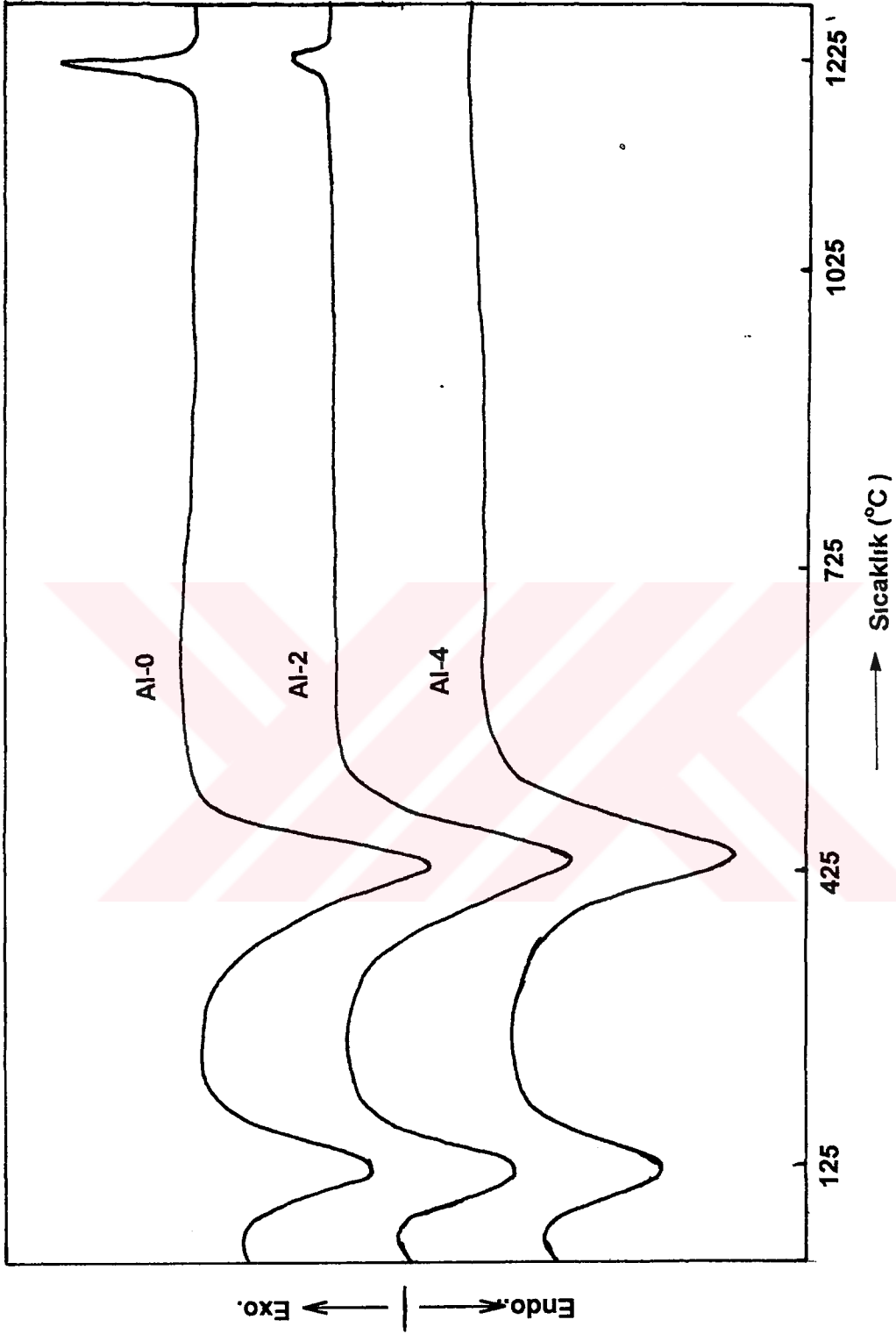
Şekil 6.41 : Katkısız (Al₂O₃) alümina jelin TG-DTA analizi



Şekil 6.42 : %2 La₂O₃ Katkılı (Al-2) alümina jelin TG-DTA analizi



Şekil 6.43: %4 La₂O₃ Katkılı (Al-4) alümina jelin TG-DTA analizi



Şekil 6.44 : Alümina jellerin DTA eğrileri

Al-0: %100 Al_2O_3 .

Al-2: %2 La_2O_3 + %98 Al_2O_3

Al-4: %4 La_2O_3 + %96 Al_2O_3

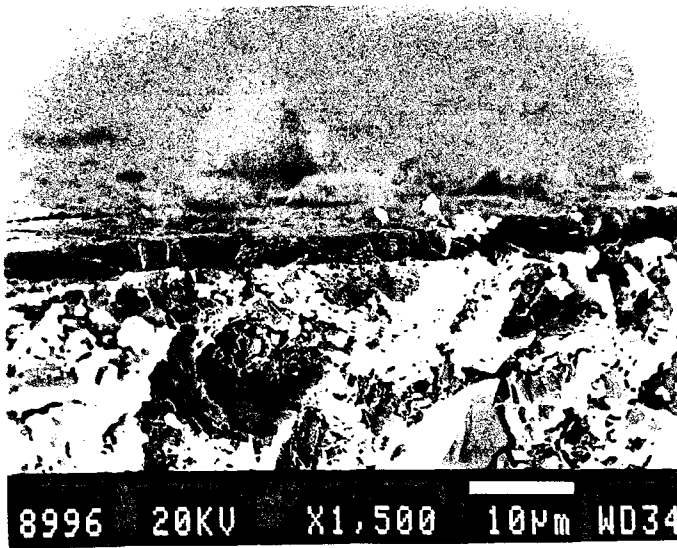
6.3 Sol-Jel Kaplama ve Membran

1) Kaplama morfolojisinin tesbiti:

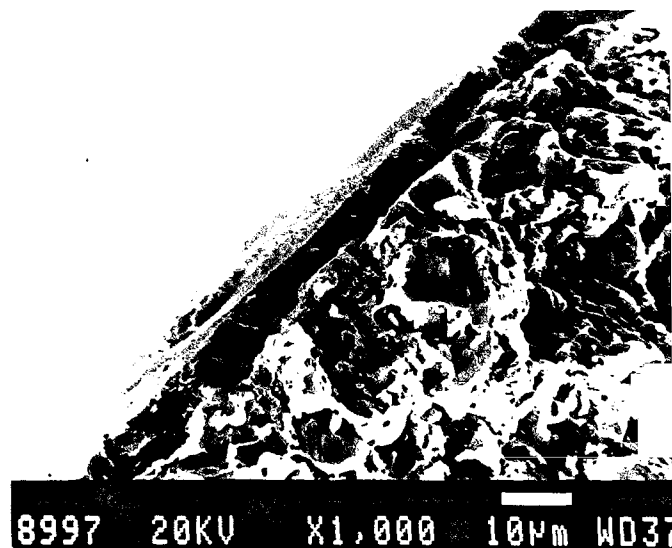
Farklı sıcaklıklarda (950, 1000 ve 1100 °C) sinterlenen kaolin altlıklar (45 mm çapında ve 3 mm kalınlığında, tablet şeklinde), A(%4La₂O₃ katkılı Böhmit solüsyonu) / B(PVA çözeltisi) = 1/1 ve 2/1 oranında hazırlanan solüsyonların içerisine daldırılarak (daldırma süresi 5 sn) kaplama yapılmıştır (Bkz. Şekil 5.10). Daha sonra nem dolabında kurutulup 600 °C'de 3 saat kalsine edildikten sonra kaplamanın nasıl olduğunu görmek maksadıyla kırık ve parlak yüzeyden SEM fotoğrafları çekilmiştir.

Şekil 6.45 a ve b'de 1000 °C'de sinterlenerek altlık haline getirilen Doğaköy ve Dümbüldek kaolinlerinin A / B = 1/1 solüsyonu ile kaplandıktan sonra kırık yüzeyde çekilen SEM fotoğraflarıdır. Görüldüğü gibi kaplama bütün bir yüzey boyunca homojen bir yapıda olup kaplama kalınlıkları 5 -7 µm 'dir. Şekil 6.45 c ve d'deki kırık yüzey fotoğrafları ise 1100 °C'de sinterlenen altlıkların yine 1/1 kompozisyonu ile yapılan kaplamaları göstermektedir. Fakat burada başarılı bir kaplama işlemi gerçekleştirilememiş olup kaplama ile altlık arasında boşluk mevcuttur.

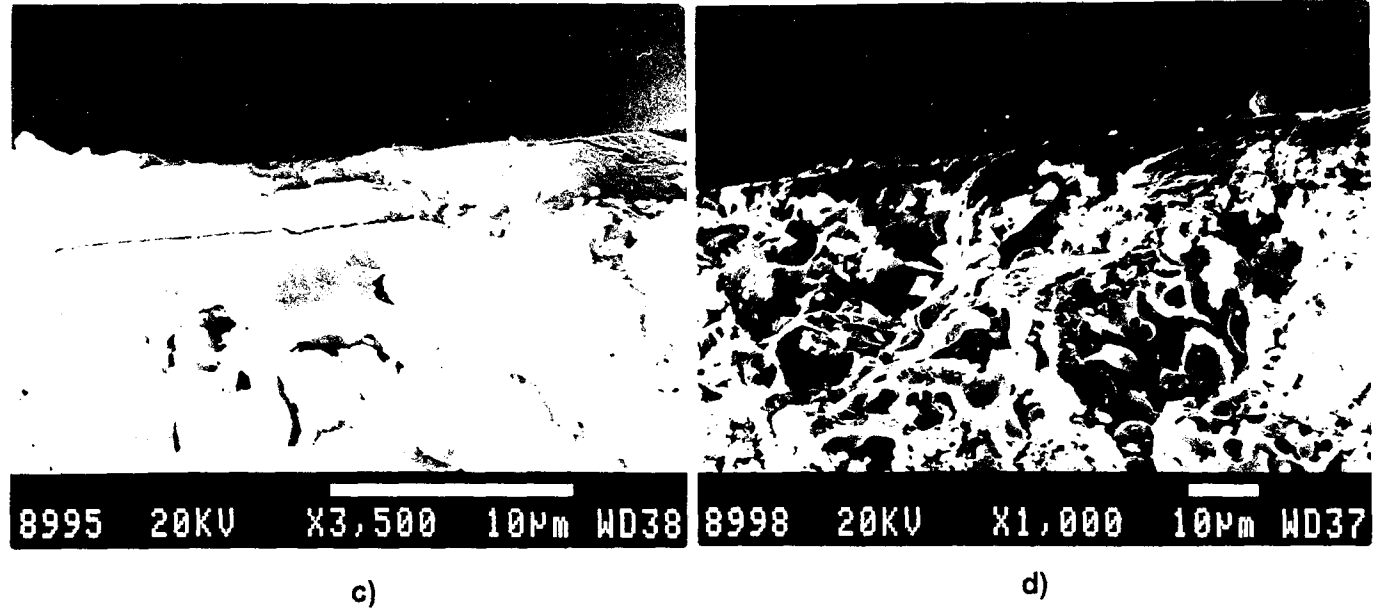
Şekil 6.46 'daki fotoğraflar ise A:B = 2/1 kompozisyonunda yapılan kaplamaların kırık yüzeylerinin parlatıldıktan sonra çekilmiş SEM fotoğraflarıdır. Bu kompozisyonla yapılan kaplamaların kırık yüzey fotoğraflarında kaplamaya rastlanamazken (şekil 6.46 b), parlatılmış yüzeylerinde kaplamalar görülmektedir ve kaplama kalınlığı 5 µm civarındadır (şekil 6.46 a).



a)



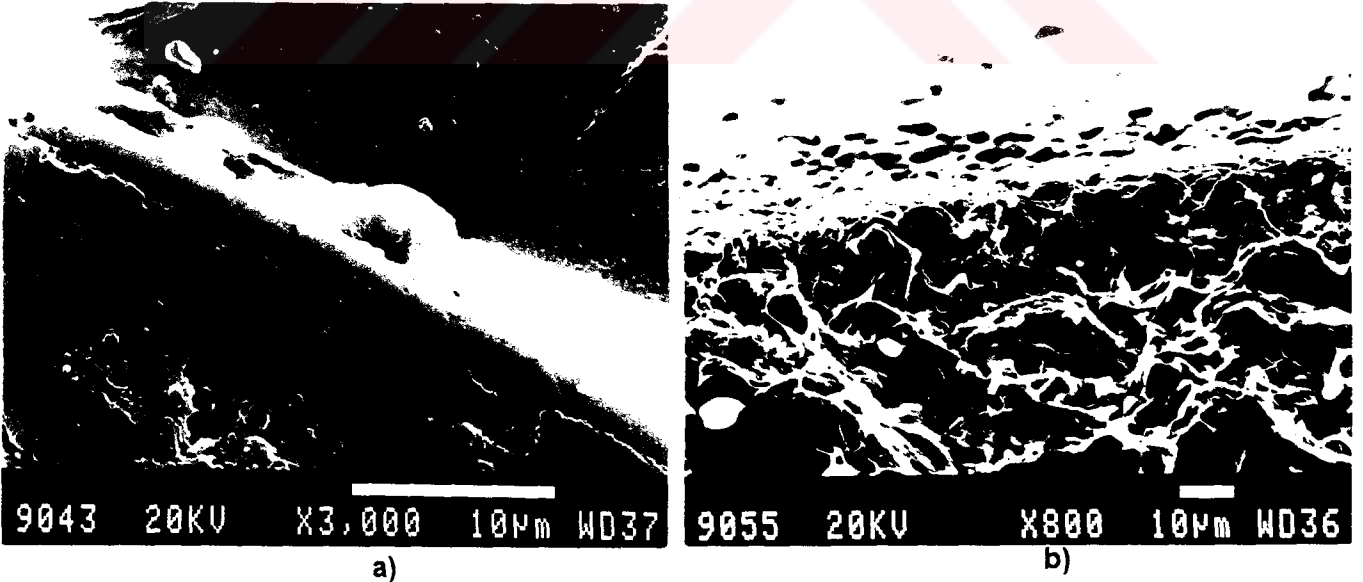
b)



Şekil 6.45: A/B = 1/1 kompozisyonu ile yapılan sol-jel kaplamalı alümina (Al_2O_3 - La_2O_3)

membranların kırık yüzey SEM fotoğrafları

- a) 1000 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin (Kütahya) altlıklı ,
- b) 1000 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin(Kütahya) altlıklı
- c) 1100 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlıklı
- d) 1100 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlıklı



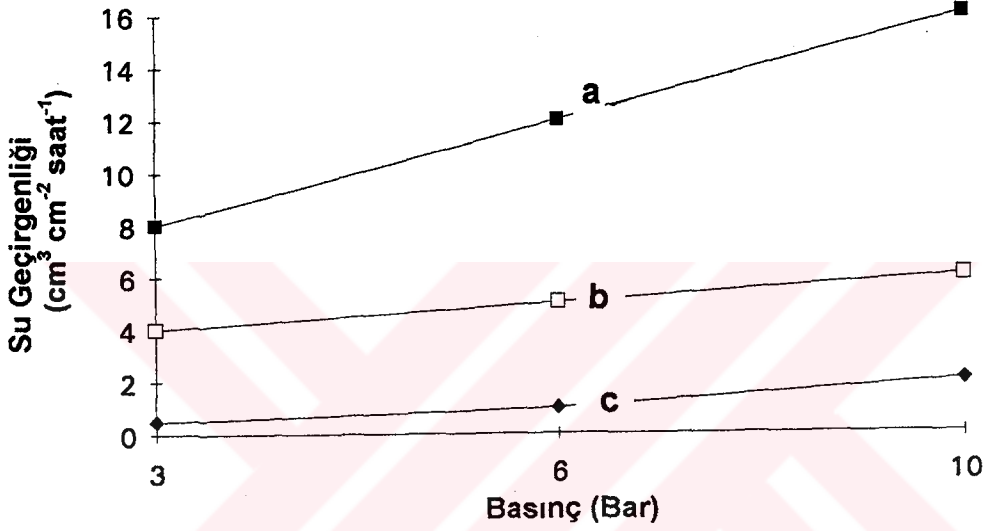
Şekil 6.46: A/B=2/1 kompozisyonu ile yapılan sol-jel kaplamalı alümina

(Al_2O_3 - La_2O_3) membranların kırık ve parlak yüzey SEM fotoğrafları

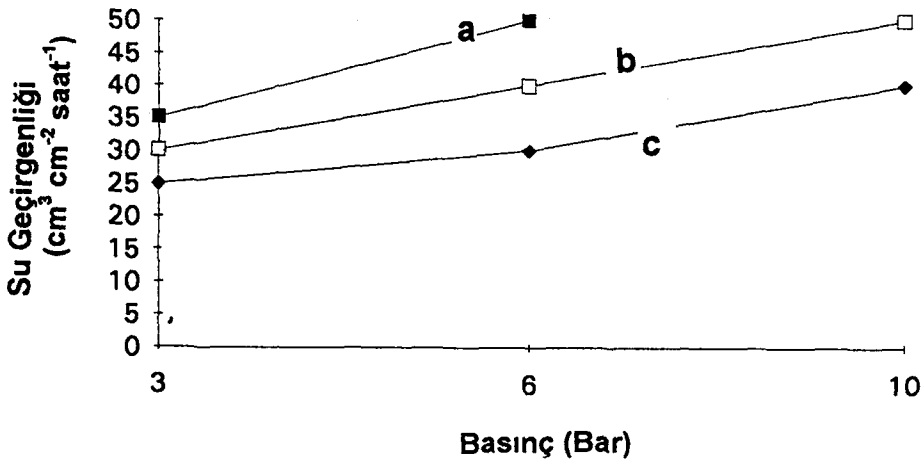
- a) 1100 °C'de sinterlenen Doğaköy kaolin altlıklı
- b) 1100 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlıklı

II) Membranların su geçirgenlik (water flux) testi:

0-10 bar basınç altında yapılan su geçirgenlik testi sonuçları aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Testler 950, 1000 ve 1100 °C'de sinterlenen iki ayrı kaolin altlığın kullanıldığı alümina (lantan oksit katkılı) membranlar üzerinde gerçekleştirilmiştir (kaplamalar A/B=1/1 kompozisyonu ile yapılmıştır). Altlık sinterleme sıcaklığının artmasına karşı geçirgenlik miktarı azalmakta ve 950 °C'de sinterlenen Dümbüldek kaolin altlıklı membran hariç diğerlerinin 10 bar basınca dayanıklı olduğu görülmüştür.



Şekil 6.47 Farklı sıcaklıklarda (a)900, b)1000, c)1100 °C) sinterlenmiş Doğaköy kaolin altlıklı alümina membranların basınç altında su geçirgenliği



Şekil 6.48 Farklı sıcaklıklarda a)900, b)1000, c)1100 °C sinterlenmiş Dümbüldek kaolin altlıklı alümina membranların basınç altında su geçirgenliği

BÖLÜM 7 GENEL SONUÇLAR

1) Membran sisteminde Altlık olarak kullanmak için Balıkesir ve Kütahya yöresinden temin edilen kaolinlerin mekanik mukavemet ve porozite analizleri neticesinde Kütahya kaolinlerinin altlık için uygun olduğu tesbit edilmiştir (1000 °C'de sinterlendikten sonra üç nokta eğme dayanımı, Doğaköy Kaolinde 7 ve Dümbüldek Kaolinde 12 Mpa, porozite miktarı Doğaköy.Kaolinde %38 ve Dümbüldek kaolinde %28'dir).

2) Altlıkların gözenek boyut dağılımlarının 0.1-10 µm arasında değiştiği fakat homojen bir dağılıma sahip olmadığı tesbit edilmiştir.

3) Kaolin altlık üzerine böhmit (AlOOH) tozu + $La_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ + HNO_3 + PVA (bağlayıcı) 'dan oluşan solüsyon, sol - jel yöntemi ile hazırlanıp kaplanarak 10 bar basınçta mekanik stabilitesini ve 1200 °C'de termal stabilitesini koruyabilen, ultrafiltrasyon ve gaz karışımlarının ayırt edilmesi işlemlerinde kullanılabilmesi mümkün olan kaolin altlıklı alümina membran sistemi üretilmiştir.

4) Böhmit solüsyonuna %4 La_2O_3 miktarına tekabül edecek $La_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ katılarak elde edilen jellerin genellikle yüksek sıcaklıklarda (1100-1200°C) meydana gelen $\gamma-Al_2O_3$ fazından $\alpha-Al_2O_3$ dönüşümü engellenmiş ve dolayısıyla membran sisteminde yüksek sıcaklıklarda arzu edilen $\gamma-Al_2O_3$ faz yapısı (termal stabilitesi) korunmuştur.

5) Membran sistemindeki esas ayırım işlemini gerçekleştiren Jel (%4 La_2O_3 + %96 Al_2O_3) tabakasının gözenek boyut dağılımının 3-15 nm arasında olduğu ve kaplama kalınlığının 5-7 µm olduğu tesbit edilmiştir.

6) Altlıkların solüsyona daldırılması yöntemiyle yapılan kaplama işleminde PVA miktarı, solüsyonun viskozitesi, daldırma süresi ve şekli önemlidir.

7) Kil esaslı bir altlık üzerine yapılacak kaplamada kilin mineralojik ve kimyasal kompozisyonu ve sinterlenme sıcaklıkları, iyi bir kaplamanın yapılabilmesi ve aynı zamanda membranın mekanik stabilitesi açısından önemlidir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] : "Alumina", Ceramic Bulletin, 71, 5, p 780-82, 1992.
- [2] :STRATHMANN, H., "Membranes and Membrane Separation Processes", Ullman's encylopedias of industrial chemistry, vol.A16., p.187-195.
- [3] :UHLHORN, R.J., "Ceramic Membranes for Gas Separation", Amsterdam,ISBN 90-9003618-0, p.2.
- [4] :AVCI, G.G. ve GÜNAY, V., "İnce Alüminyum Oksit Filmlerin Hazırlanması ve Membran Amaçlı Kullanımı", II. Uluslararası seramik kongresi bildiriler kitabı, 2.cilt, s.148-154, 1994.
- [5] : ONARAN, K., "Malzeme Bilimi", Bilim teknik yayınevi ,İst., 1995.
- [6] :SÜMER, G., "Endüstriyel Seramikler", Anadolu Üniv. G.S.Yük.Ok. Yayınları no:2, s.1-15, Eskişehir, 1990.
- [7] :KUMBASAR, I., "Silikat Mineralleri", İTÜ Maden Fak., İTÜ matbaası, 1977.
- [8] :ARCASOY, A., "Seramik Teknolojisi", M.Ü.G.S.Fak., Yayın no:1, s. 8-16, 1983.
- [9] :BOZDOĞAN, I. ve TOPÇUOĞLU, Y., "Kaolen, Kil, Feldispat", Bor Dışı Endüstriyel Hammaddeler (II.Bölüm), DPT yayın no: 2147, s.226-251, Ankara, 1988.
- [10] :YILMAZ, H., "Kil Minerallerinin Duraylılık Alanları ve Oluşum Ortamları", Dokuz Eylül Üniv. M.M.Fak. Jeoloji böl., s.1-5, İzmir.
- [11] :SARIGAN, O., "Kuvars, Kuvarsit ve Kuvars Kumu", Bor Dışı Endüstriyel Madenler (II.Bölüm), DPT Yayın no: 2147, s.252-263, Ankara, 1988.
- [12] :GÖK, S., "Kuzey Batı Anadolu Kil Yatakları", II. Ulusal kil sempozyumu, s.417-433, hacettepe Üniv., Ankara, 1985.
- [13] :GEÇKİNLİ, A.E., "İleri Teknoloji Malzemeleri", İTÜ Kimya Metalurji. Fak., İTÜ matbaası, 1991.
- [14] :BAYKARA, T. ve Ark., "Yüksek Teknoloji Seramikleri Uygulama Alanları", Bilim-Teknik dergisi, cilt 25, sayı 293, Nisan 1992.
- [15] :ÇEŞMECİ, R. VE ÖZKAN, O.T., "ZnO Esaslı Varistörlerde Bi₂O₃ Katkısının Malzeme Özelliklerine Etkisi", 8.Uluslararası metalurji ve malzeme kongresi bildiriler kitabı , cilt 1, 1995.
- [16] : WEFERS, K. and BELL, G.M., "Oxides and Hydroxides of Alüminum", Technical Paper no:19, Alüminum Company of America, Pittsburgh, Pa., p.1-20, 1972.
- [17] :GÜMÜŞ, A., "Metalik Maden Yatakları", Bilim ofset merkezi, s.126, 1987.
- [18] :VALETON, I., "Bauxites", Developments in soil science 1, Elsevier pub. comp., 1972.

- [19] :HART, L.D., "Alümina Science and Technology Handbook Chemicals", The American Ceramic Society, Inc. Westerville, Ohio, 1990.
- [20] :ÖNAL, G., "Cevher Hazırlama", İTÜ Maden Fak., İTÜ Matbaası, İst., 1979.
- [21] :MACKETTA, J.J. and CUNNINGHAM, W.A., "Encyclopedia Of Chemical Processing and Design" vol.3, Newyork 1977.
- [22] :TOY, Ç. ve BAYKARA, T., "Alüminanın Yapısal Amaçlı Uygulamaları", Bilim-Teknik dergisi, Ekim 1993.
- [23] :BAYKARA, T. ve TOY, Ç., "Geleceğin Malzemeleri", Seramik Dünyası, Yıl 2, Sayı 6, Nisan 1994.
- [24] :EBELMEN, A., " , s.7, 319, 1846.
- [25] :GEFFCKEN, W. ve BERGER, A., Detsch. Reichs patent 736411, Jenaer Glaswerk Schoot Gen., Jena, 1939.
- [26] :DISLICH, H., HİNZ, P. and KAUFMANN, R., FRG Patent 1941 191, Jenaer Glaswerk Schoot and Mainz, FRG.
- [27] :MAZDISYAINI, K.S., DOLLOF, R.T. and SMITH, J.S., J.Amer.Ceram.Soc., 52(1969)513, 53(1970)91.
- [28] :ULRICH, B.R., "Prospects Of Sol-Gel Processes", J.Non-Crystalline Solids 100(1988)174-193.
- [29] :DISLICH, H., "Sol-Gel 1984 → 2004 (?)", J.Non-Crystalline Solids 73(1985)599-612 .
- [30] : SCHMIDT, H., " Chemistry Of Material Preparation By the Sol-Gel Process", J.Non-Crystalline Solids 100(1988)51-64.
- [31] :YOLDAŞ, B.E., "Transparent Porous Alümina ", Ceramic Bulletin, vol.54, no:3, 1975.
- [32] :ZELINSKI, B.J.J., and ULMANN, D.R., "Gel Technology In Ceramics", J.Phys.Chem.Solids, vol.45, no:10, p.1069-1070.
- [33] : YOLDAŞ, B.E., "Scientific and Technological Significance of Sol-Gel Process of Ceramics", Uluslararası Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı , Türk seramik derneği yayınları no:5 ,s.447 , Ekim 1992.
- [34] :MESSING, G.L., SHELLEMAN, R.A. and KUMAGAI, M., "Alpha Alümina Transformation In Seeded Boehmite Gels",J.Non-Crystalline Solids 82(1986)277-285.
- [35] :PAUL, D.R., and MOREL, G., "Membrane Technology", Encyclopedia Of Chemical Technology, vol.15, p.92-132.
- [36] :WIESNER, M.R., and NAZZAL, F.F., " Ph and Ionic Strength Effects On The

- Performance Of Ceramic Membranes In Water Filtration", Journal of Membrane Science 93(1994)91-103.
- [37] :TOY, Ç., "Seramik Hammadde Sentezi ve Karakterizasyonu", Seramik kontrol metodları semineri bildiriler kitapçığı, Seramik demeği yayınları no:4
- [38] :KEIZER, K., UHLHORN, R.J. and BURGRAAF, A.J., "Gas Separation Mechanisms In Microporous Modified γ -Al₂O₃ Membranes", Journal of Membrane Science 39(1988)285-300.
- [39] :REVV, M.R. and BAUER, D.J., "The Effect of Foreign Ions On The Stability Of Activated Alümina "J. of Catal., 7(1983)211-220.
- [40] :SCHAPER, H., DOESBURG, E.B.M., DEKORTE, P.H.M. and Van REIJAN, L.L., "Thermal Stabilization of High Surface Area Alümina", Solid State Ionics 16(1985)261-265.
- [41] :DELL, R.M., "Proc.7th. Int. Symp. Reactivity Of Solids", p.553, London 1972.
- [42] :OKUT, M. ve Diğerleri, "Balıkesir Sındırđı İlęesi Düvertepe Çevresi Kaolin Etüd Raporu", MTA Bölge Müd., Rapor no:464, Balıkesir 1984.
- [43] :OKUT, M. ve Diğerleri, "Kütahya İli Emet-Simav İlęeleri Kaolin Zuhurları ve Dolayının Jeoloji Raporu", MTA Bölge Müd., Rapor no:273, Balıkesir 1978.
- [44] :BAYSAL, O., "Kırka Borat Yataklarındaki Kil Mineralleri Üzerine Ön İnceleme", T.J.K. Bülteni, sayı 1, cilt7 , s.17, 1974.

ÖZGEÇMİŞ

Bahri ERSOY 1970 yılında Malatya/Darende'de doğdu. Orta ve lise öğrenimini Elbistan (KMaraş) ve Gaziantep'de tamamladı. 1986 yılında girdiği DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ Müh.Mim.Fak. Maden Mühendisliği Bölümü'nden "Elbistan linyitlerinin biriktenebilirliği üzerine kül oranı ve pres basıncının etkisi" konulu bitirme tezi ile lisans eğitimini tamamlayıp 1991 yılında mezun oldu. Kuzey Anadolu Madencilik yeraltı linyit işletmesi (Bolu/Mengen) ve Akpınar Madencilik açık ocak kömür işletmesi (Kütahya/Tavşanlı)'nde çalıştı. 1993 yılında kısa dönem olarak askerlik hizmetini tamamladıktan sonra Özdoğan Madencilik dekapaj işletmesi (Kütahya/Tunçbilek)'nde çalıştı. 1994 yılında DUMLUPINAR Ün. Müh.Fak. Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilimdalı'nda yüksek lisansa başladı. Bir yıl süreyle TÜBİTAK-MAM ile DUMLUPINAR Ün. arasındaki işbirliği protokolü kapsamında Malzeme Araştırma Bölümü (Gebze/KOCAELİ)'nde yürütülmekte olan "Alümina Seramik Membranlar" projesinde görev aldı. Bu proje ile yüksek lisans tezini hazırladı. Halen DUMLUPINAR Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi'dir.