

ÇEŞİTLİ SEPIOLİTLERİN KORDİERİT ÜRETİMİNDE KULLANIMI

Tahsin ÜNLÜ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

98062

2000-TOKAT

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YASALIK MERKEZİ**

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ SEPIOLİTLERİN KORDİERİT ÜRETİMİNDE KULLANIMI

TAHSİN ÜNLÜ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, 15 /09/ 2000 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Unvanı, Adı ve Soyadı

imza

Başkan : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA



Üye : Prof. Dr. Muammer CANEL



Üye : Doç. Dr. Baki ERDOĞAN



ONAY:

Bu tez, 14./09/ 2000 tarih ve...15.....sayılı Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen jüri üyelerince kabul edilmiştir.

...../...../ 2000

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Ergun DEMİR



ABSTRACT**THE USE OF VARIETIES SEPIOLITE IN THE PRODUCTION OF CORDIERITE****Tahsin ÜNLÜ****Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Science****Ph.D. Thesis
2000, 97 page****Supervisor : Doç. Dr. Baki ERDOĞAN****Jüry : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA****Jüry : Prof. Dr. Muammer CANEL**

In this study, Brown sepiolite was used as MgO source. The Brown sepiolite was calcinated at the temperature of 1000 °C. Calcinated sepiolite was subjected to crushing, grinding and sieving processes. To obtain a $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ stokiyoetric formula, calcinated sepiolite was mixed with alumina and kaolin. Kaolin has micronize grain distributed. This mixture was seperated into two equal parts (Sample A and Sample B) and Mono Aluminum Phosphate (MAP) was added to the one of the mixture (Sample A). Thus, two different samples were prepared. Both of these two samples were fired in crucibles made mullite at the temperature of 1450 °C during the soaking times of 2.5 hours. The obtained two different cordierite bodies were subjected to crushing, grinding and sieving proceeses respectively. Then, each of the bodies was subjected to the following processes respectively: dry pressing, pressing with injection method and pressing with extrusion method. The density, the porosity, the bending strength and the thermal expansion coefficient tests of these bodies were carried out. In order to investigate as qualitatively the cordierite crystalline phases formed in the fired bodies, X-ray difraction analyses of the two bodies were performed. According to the results of the tests, It was observed that the density, the porosity, the bending strength and the thermal expansion coefficient values are extremely agree with the expected values and to be conserved the crystalline structure of cordierite. As a result, We have believed that the addition of MAP to the sintered body will supply more facilities in the stage of the shaping cordierite body by extrusion method and in the production of catalyst carriers.

Key words: Cordierite, sepiolite, mono alumina phosphate, dry pressing, pressing with injection, pressing with extrusion, catalyst carrier

ÖZET**ÇEŞİTLİ SEPIOLİTLERİN KORDİERİT ÜRETİMİNDE KULLANIMI****Tahsin ÜNLÜ****Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı****Doktora Tezi
2000, 97 Sayfa****Danışman : Doç. Dr. Baki ERDOĞAN****Jüri : Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA****Jüri : Prof. Dr. Muammer CANEL**

Bu çalışmada, MgO kaynağı olarak “kahverengi sepiolit” kullanıldı. Kahverengi sepiolit 1000 °C’de kalsine edildi. Kalsine sepiolit kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirildi. $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ stokiyometrik formülünü oluşturmak üzere; kalsine sepiolit, mikronize tane dağılımlı kaolen ve alümina ile homojen bir karışım hazırlandı. Bu karışım, eşit iki kısma ayrıldı (Numune A ve Numune B) ve karışımlardan birine Mono Alüminyum Fosfat (MAP) ilave edilerek (Numune A) iki farklı numune hazırlandı. Her iki numune mullit potalar içerisinde 1450 °C’de 2.5 saat süreyle ısı işleme tabii tutuldu. Elde edilen iki farklı kordierit ürün sırasıyla; kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirildi. Daha sonra, her bir ürün sırasıyla; “kuru presleme, enjeksiyon ile presleme ve ekstrüzyon ile presleme” olmak üzere üç farklı şekillendirme işlemine tabii tutuldu. MAP içeren ve MAP içermeyen her iki kordierit malzemenin yoğunluk, porozite, eğme dayanımı ve dilatometre testleri yapıldı. Ayrıca, numunelerde oluşan kordierit kristal fazların incelenmesi için her iki malzemenin X-ışınları analizi yapıldı. Test sonuçlarına göre; MAP içeren numunenin yoğunluk, porozite, eğme dayanımı ve genleşme katsayısı değerlerinin beklenen değerlerle oldukça uyumlu olduğu gözlemlendi. Ayrıca, MAP içeren numunenin X-ışınları analiz sonuçlarında kordierit yapının korunduğu gözlemlendi. Sonuç olarak; sinterlenmiş malzemeye Mono Alüminyum Fosfat (MAP) ilavesinin, kordierit malzemenin ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme safhasında ve katalizör taşıyıcısı üretiminde büyük kolaylıklar sağlayacağı inancına varıldı.

Anahtar Kelimeler: Kordierit, Sepiolit, Mono Alüminyum Fosfat, kuru presleme, enjeksiyon ile presleme, ekstrüzyon ile presleme, katalizör taşıyıcısı

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her safhasında manevi yardım ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam, Sayın; Doç. Dr. Baki ERDOĞAN'a şükran ve hürmetlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince gerekli izni ve imkanlarını bana sağlayan Üniversitemiz Rektörü; Sayın Prof Dr. Mümtaz Turgut TOPBAŞ'a şükran ve hürmetlerimi arz ederim.

Yüklü programına rağmen değerli zamanlarını benden esirgemesiyle bilhassa çalışmalarımın son safhasında, bilgi ve manevi desteklerini gördüğüm değerli hocam, Sayın; Prof Dr. Yüksel SARIKAYA'ya teşekkürlerimi arz ederim.

Tez çalışmalarım süresince her türlü manevi yardımlarını gördüğüm Üniversitemiz Rektör Yardımcısı ve Ziraat Fakültesi Dekanı Sayın; Prof. Dr. Alper DURAK'a teşekkürlerimi arz ederim.

Tezin yazımında her türlü özveriye esirgemeyen ve tezin bu şekle gelmesinde büyük emekleri olan, üstün gayret ve yardımlarını benden esirgemeyen değerli meslektaşlarım; Yrd. Doç. Dr. Ahmet SARI'ya ve Yrd. Doç Dr. Hayati SARI'ya en derin duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı proje olarak destekleyen Gaziosmanpaşa Üniversitesi Araştırma Fon Başkanı Sayın; Prof Dr. Kemal ESENGÜN'e , Fon Saymanı Sayın; Selahattin UYUĞ'a ve personelleri; Durmuş GÜNER ve Melik Gazi ŞAHİNKUŞ'a

Doktora çalışmalarım sırasında kullanmış olduğum "Lenton" Marka fırının temininde ve ayrıca, maddi ve manevi desteğini gördüğüm KOMBASSAN Yönetim Kurulu Başkanı, Sayın; Haşim BAYRAM'a

Doktora çalışmalarımında gerekli olan hammaddelerin temininde bana yardımcı olan Toprak Seramik, Kaleporselen ve Sörmaş Müesseselerine,

Çalışmalarım sırasında manevi desteklerini gördüğüm başta Bölüm Başkanımız Sayın; Prof Dr. Osman ÇAKMAK ve diğer öğretim elemanı arkadaşlarıma

Ayrıca, tüm çalışmalarım boyunca büyük bir sabır ve anlayışla bana daima destek ve moral veren sevgili eşime ve sevgili çocuklarıma sevgi ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	4
2.1. Kordierit Minerali.....	4
2.2. Sentetik Kordierit.....	5
2.3. Kordieritin Kristal Yapısı.....	5
2.4. Kordieritin Fiziksel Özellikleri.....	7
2.4.1. Kordieritin Isıl Şoka Dayanımı.....	8
2.4.2. Kordieritin Düşük Genleşme Katsayısının Nedeni.....	11
2.4.3. Kordieritin Elektriksel Özellikleri.....	14
2.5. Kullanıldığı Yerler.....	15
2.6. Kordierit Üretimi.....	16
2.6.1. Sentetik Kordieritin Üretim Mekanizması.....	16
2.6.2. Kordierit Üretim Yöntemleri.....	20
2.6.3. Kordieritin Sırlanması.....	31
2.6.4. Sentetik Kordierit Üretiminde Kullanılan Endüstriyel Hammaddeler.....	33
2.6.4.1. Sepiolit.....	33
2.6.4.1.1. Kahverengi Sepiolitin Sinterleşme Davranışı.....	36
2.6.4.1.2. Sepiolitin Kullanım Alanları.....	37
2.6.4.2. Kaolen.....	37
3. MATERYAL VE METOD.....	41

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler.....	41
3.1.1. Kaolen.....	41
3.1.2. Sepiolit.....	42
3.1.3. Kalsine Alümina (Al_2O_3).....	44
3.1.4. Low Polimer.....	45
3.1.5. Parafin.....	46
3.1.6. Oleik Asit.....	46
3.1.7. Fosforik Asit.....	46
3.1.8. Alüminyum Tozu.....	46
3.1.9. Mono Alüminyum Fosfat (MAP).....	47
3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Alet ve Makineler.....	48
3.2.1. Kalsinasyon Fırını.....	48
3.2.2. Şekillendirme Fırını.....	50
3.2.2.1. Genel Tanımı.....	50
3.2.2.2. Isıtma Odası.....	50
3.2.2.3. Kontrol Sistemi.....	51
3.2.2.4. Güvenlik Önlemleri.....	51
3.2.3. Mullit Potalar.....	53
3.2.4. Şekillendirme Presi.....	55
3.2.5. Değirmenler.....	56
3.2.5.1. Kuru Değirmen.....	57
3.2.5.2. Yaş Değirmen.....	57
3.2.6. Çekiçli Kırıcı.....	59
3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analiz ve Test Teknikleri.....	60
3.3.1. X-Işımları Analizi.....	60
3.3.1.1. Yüksek Sıcaklık X-Işımları Analizi.....	60
3.3.2. Dilatometre Test Tekniği.....	61
3.3.3. Yoğunluk Tayini.....	61

3.3.3.1. Kaba Yoğunluk.....	61
3.3.3.2. Gerçek Yoğunluk.....	62
3.3.4. Porozite (Gözeneklilik) Tayini.....	62
3.3.4.1. Görünür Porozite.....	62
3.3.5. Eğilme (Kırılma) Dayanımı Testi.....	63
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	64
4.1. Sentetik Kordierit Üretim Öncesi Ön İşlemler	64
4.1.1. Laboratuvar Şartlarında $Al(H_2PO_4)_3$ Üretilmesi.....	64
4.1.2. Sepiolitin Kalsinasyonu.....	65
4.1.2.1. Öğütülmemiş Kahverengi Sepiolitin Kalsinasyonu.....	66
4.2. Kordierit İçin Hammadde Hazırlanması.....	66
4.2.1. Kırma, Öğütme ve Eleme.....	72
4.3. Şekillendirme İşlemleri.....	72
4.3.1. Kuru Presleme İle Şekillendirme.....	72
4.3.2. Enjeksiyon İle Şekillendirme.....	73
4.3.3. Ekstrüzyonla Şekillendirme.....	76
5. DENEY SONUÇLARI.....	78
5.1. X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçları.....	78
5.1.1. MAP İçeren Kordierit Numuneye Ait X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçları.....	78
5.1.2. MAP İçermeyen Kordierit Numuneye Ait X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçları.....	79
5.2. Numune A ve Numune B'ye Ait Dilatometre Test Sonuçları.....	80
5.3. Numune A ve Numune B'ye Ait Yoğunluk ve Porozite Değerleri.....	81
5.4. Eğilme Dayanımı Test Sonuçları.....	82
6. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	83

6.1. X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	83
6.2. Dilatometre Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	85
6.3. Yoğunluk, Porozite ve Eğilme Dayanımı Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	86
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	89
7.1. Tartışma.....	89
7.2. Öneriler.....	91
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	97



ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kordieritin kristal yapısı.....	6
2.2. 1300 °C’de pişirilmiş bünyelerin kimyasal bileşimine göre karşı ısı genleşme katsayısı.....	10
2.3. 1300 °C’de pişirilmiş bünyelerin kimyasal bileşimine göre oluşan kordierit miktarı.....	11
2.4. Tipik bir kordierit bünyenin ısı genleşme katsayısı.....	12
2.5. Hekzagonal ve ortorombik kordierit formlarının eksenel genleşme eğrileri.....	12
2.6. Kordierit kristalinde altılı halkaların sıcaklık etkisiyle dönmesi.....	13
2.7. Bazı elektriksel seramiklerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimi.....	15
2.8. MgO – Al ₂ O ₃ – SiO ₂ üçlü faz diyagramı.....	17
2.9. Kaolen’in D.T.A eğrisi.....	18
2.10. Talk’ın D.T.A eğrisi.....	18
2.11. Kordierit/Mullit oranının artan sıcaklıkla değişimi ve bu karışımın D.T.A eğrisi.....	19
2.12. Sierralit ve kaolin içeren bünyelerin genleşme eğrileri; (A)1290 °C’de pişirilmiş sierralit, (B) 1260 °C’de pişirilmiş % 50 sierralit, (B) % 50 kaolen karışımı, (C) 1290 °C’de pişirilmiş % 50 sierralit % 50 kaolen karışımı.....	22
2.13. Isıl genleşme katsayısına “alkali” etkisi.....	26
2.14. Isıl genleşme katsayısına “CaO” etkisi.....	27
2.15. Isıl genleşme katsayısına “pişirme hızının” etkisi.....	27

2.16. Pişirme esnasında kordierit karışımındaki fazların sıcaklıkla değişimi.....	28
2.17. % 40 – 50 arası mullit içeren kordierit - mullit bünyelerin ısı genleşme katsayılarının sıcaklıkla değişimi.....	29
2.18. % 40 – 60 arası mullit içeren kordierit - mullit bünyelerin sıcakta eğme dayanımlarının sıcaklıkla değişimi.....	30
2.19. Kordierit – Spodumen ikili faz diyagramı.....	31
2.20. Sepiolit mineralinin yapısı.....	33
2.21. Sinterleşmiş kahverengi sepiolitin çeşitli seramik özellikleri.....	36
2.22. Kaolenin tabakasının a-ekseni boyunca görülen ideal yapı diyagramı.....	38
2.23. İdeal bir kağıt düzlem yapısı (A) içerisindeki Si-O tetrahedral düzeni ve kaolen içerisinde bulunan ditrigonal düzenlenme (B).....	39
2.24. Bir mikro kristal yapı içerisinde yer alan düzenli dizilişe sahip (100) yüzeyi üzerindeki kaolenin yapı görünümü [A] ve [B] dıştaki hidroksilleri, [C] iç yüzey hidroksilleri, [D] içteki hidroksilleri göstermektedir).....	40
3.1. Kalsinasyon fırınının fotoğraf görüntüsü.....	50
3.2. Şekillendirme fırınının fotoğraf görüntüsü.....	53
3.3. Mullit potaların fotoğraf görüntüsü.....	55
3.4. Şekillendirme presinin fotoğraf görüntüsü.....	56
3.5. Kuru değirmenin fotoğraf görüntüsü.....	58
3.6. Yaş değirmenin fotoğraf görüntüsü.....	58

ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelgeler</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Wyoming, Greenland doğal kordieritlerinin ve teorik kordieritin kimyasal kompozisyonu.....	4
2.2. Kordieritin fiziksel özellikleri.....	7
2.3. Bazı seramiklerin ısı şoka dayanımları ve ilgili fiziksel özellikleri.....	9
2.4. Bazı seramiklerin elektriksel özellikleri.....	14
2.4. Bazı lületaşı sedimanter sepiolit ve atapulgitlerin kimyasal bileşimi.....	35
3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaolenin fiziksel özellikleri.....	41
3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan “Kalsine edilmemiş kahverengi sepiolit”inkimyasal bileşim ve mineralojik özellikleri.....	43
3.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan “Kalsine edilmiş kahverengi sepiolit”in kimyasal bileşimi.....	43
3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan “kalsine alümina”nın (SRM 30 GRADE) kimyasal bileşimi.....	43
3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan “kalsine alümina”nın (SRM 30 GRADE) fiziksel bileşimi.....	44
3.6. Şekillendirme çalışmalarında yardımcı bağlayıcı madde olarak kullanılan “Low polimer” genel özellikleri.....	45
3.7. Kalsinasyon fırınında kullanılan izolasyon tuğlasının malzemesinin genel özellikleri.....	48
3.8. Kalsinasyon fırınında kullanılan izolasyon malzemesinin genel özellikleri.....	49
3.9. Şekillendirme fırınının teknik özellikleri.....	52

3.10. Mullit potaların teknik özellikleri.....	54
4.1. Kalsine edilen sepiolit ve Rembrand kaoleninin kimyasal bileşimi.....	66
6.1. Kaba, görünür yoğunluk ve görünür porozite için test bulguları.....	87
6.2. Hesaplama sonucu bulunan ortalama kaba ve görünür yoğunluk, ortalama görünür porozite ve ortalama eğilme dayanımı değerleri.....	87



KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

Simgeler

Ω	Elektriksel direnç (ohm)
α	Doğrusal ısı genleşme katsayısı (1/ °C)
C	Özgül ısı (cal/g °C)
d	Yoğunluk (g/cm ³)
k	Isıl iletkenlik (kcal/cm ² °C)
S _T , E _d	Eğme dayanımı (kg/cm ²)
E	Elastiklik modülü (kg/cm ²)
L	Kayıp faktörü
L _o	Referans numunenin uzunluğu (mm)
T _e	Elektriksel direncin 106 Ω olduğu sıcaklık değeri
ϕ	Çap (cm)
ρ	Yoğunluk (g/cm ³)
W _A	Numunenin kuru ağırlığı (g)
W _B	Su emdirilen numunenin su içerisinde asılı haldeki ağırlığı (g)
W _C	Su emdirilen numunenin ağırlığı (g)
π	Porozite
P	Kırma kuvveti (N)
L	Ayaklar arası açıklık (mm)
b	Deney numune çubuğunun eni (mm)
h	Numune çubuğunun kalınlığı (mm)

Kısaltmalar

X-RD	X ışınları analizi
D.T.A	Diferansiyel termal analiz
MAP	Monoalüminyum fosfat
LPG	Likit petrol gazı
Pt-RhPt	Platin-Rodyum, Platin
A ₁ , A ₂	MAP'lı Kordierit numune
B ₁ , B ₂	MAP'sız Kordierit numune

1. GİRİŞ

Seramik; metallerin, yarımetallerin ve ametallerin bir kısmının tek başına element hallerinin, diğer bir kısmının da oksitleri, nitürleri, karbürleri, borürleri, silisürleri hallerinde yaptıkları bileşiklerinin, tabiatta ve sentetik olarak oluşturdukları kompozisyonlarını ve bu kompozisyonların, fiziksel, kimyasal yapı ve özelliklerini araştıran ve ayrıca, uygulama alanlarındaki fonksiyonlarını nicelik ve nitelik özellikler yönünden inceleyen bir bilim dalıdır.

Seramik bilimi; başta kimya olmak üzere, fizik, matematik, jeoloji, mineroloji, maden, cevher hazırlama, termodinamik, metalurji, elektrik, elektronik ve bilgisayar gibi bilim dallarını kapsar.

Günümüzde mevcut hızlı gelişmelerin, artan insan ihtiyaçlarını daha kaliteli, ucuz ve zamanında karşılama gereğine yönelik olduğu gerçeği en önemli bir olgu haline gelmiştir.

İnsanlar binlerce yıl öncesine dayanan tarihlerde yaşam mücadelelerini verirken seramik her zaman en önemli malzemelerden biri olmuş ve günümüze kadar bu önemini korumuştur. Hatta bugünkü gelişmeler ışığında seramik-kompozit malzemelerin 2000'li yılların malzemesi olacağı aşıkardır..

Dünyada oluşan gelişmelerin paralelinde Ülkemiz için de aynı yorumu yapmak doğru olacaktır. Çünkü, Türklerin yine binlerce yıl öncesine dayanan seramikle olan uğraşları ancak 1955-1957 yıllarından itibaren endüstriyel üretim safhasına geçmiş olmasına rağmen, geçtiğimiz altı yedi yıl içerisinde bilhassa yer ve duvar karoları, sağlık gereçleri ve bazı sahalardaki teknik seramik üretimi yapan ülkemiz kuruluşları teknolojilerini en son teknolojilere uygun hale getirerek başta ileri Avrupa ülkeleri olmak üzere, Dünya rekabetine hazır hale gelmişlerdir (Anonim, 1994; Birbilen, 1994).

Dünyadaki büyük üreticiler gelişen teknik seramikleri paralelinde stratejilerini hızla değiştirmeye, ekonomik ve teknik ömürlerini doldurmak üzere olan geleneksel seramikler yerine hızla ileri teknoloji seramiklerine yönelmeğe başlamışlardır. (Anonim, 1994).

Ülkemizde de “ileri teknoloji seramikleri” adı altında toplanan ve Dünyada hızla gelişen bu ürün grupları (Salmastra pulları, musluk diskleri, ateşleme izolatörleri, brülör elektrotları, iplik rehberleri, balistik plakalar, elektrik aksam ve parçaları, termostat parçaları, grenaj bilyaları, nozullar, termokupl boruları, parlatma elemanları vb.) ile ilgili teknolojileri öğrenme, geliştirme ve bu teknolojilerin lisans alınmadan kendi öz teknolojilerimizi geliştirerek yerli üretim çalışmaları ilk olarak 1990-1991’li yıllarda Tübitak- Marmara Araştırma Enstitüsü Başkanlığı tarafından başlatılmıştır.

21. yüzyılın malzemesi olarak belirtilen seramik ve seramik kompozitler düşük yoğunlukları aşınmalara karşı yüksek mukavemetleri, sertlikleri ve üstün elektriksel özellikleri nedeniyle Dünyada diğer malzemelerin önüne geçmeye başlamış olup bu alanda araştırmalar baş döndürücü bir hızla ilerlemektedir.

1960’lı yıllardan itibaren Amerika, Batı Avrupa ve Japonya’da büyük sanayi kuruluşları enerji santral bacaları ve motorlu araç egzostlarından atılan hidrokarbon, karbonmonoksit, azotmonooksit, azotdioksit ve kükürtdioksit gibi çevre ve insan sağlığı için son derece zararlı gazların zararsız bileşenler haline getirme çalışmaları sonucu “seramik katalitik konvertörler” geliştirilmiştir (Anonymous, 1993).

1970’li yıllardan beri sanayi bacalarında kullanılmaya başlanan, 1993 yılından itibaren ise ABD, Japonya ve bir çok Avrupa ülkesinde araç egzostlarında zorunlu olarak kullandırılan bu sistemlerin ana parçası bal peteği (Honeycomb) şeklindeki eşit gözenekli yapıya sahip kordierit esaslı filtredir. Bu filtre cm^2 ’de 64 tane deliğe sahip olup, 0.3 mm duvar kalınlığında kanallar vasıtasıyla atık gazları üzerinden geçirirken reaksiyon yüzeyini genişletmekte ve seramik üzerine yapılan platin, palladyum ve radyum gibi değerli metallerin kaplanması ile katalizör görevini yerine getirmektedir.

Yukarıda da ifade edildiği gibi, kordierit malzemenin heterojen katalizörlü gaz ve sıvı proseslerde iyi bir katalizör taşıyıcısı olabileceği söylenebilir. Ancak, katalizör taşıyıcı amaçlı kullanılacak kordieritin ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirilmesinde plastikliliğin ve homojenliliğin iki önemli unsur olduğu unutulmamalıdır.

Katalizör taşıyıcı amaçlı kordierit malzeme üretiminde belirtilen bu iki önemli unsurun malzemeye kazandırılmasında kullanılan “Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme” metodunu deneysel olarak gerçekleştirilmesi ve elde edilecek malzemenin spesifik özelliklerinin belirlenmesi çalışmamızın ana amacını teşkil etmektedir.

Bu amaçla, iki kordierit numune hazırlandı (Numune A ve Numune B). Ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme işleminde “plastikleştirici ve homojenleştirici” görevinde olan Mono alüminyum Fosfat (MAP) kimyasal maddesi ilave edildi (Numune A). Daha sonra, her iki numune de, sırasıyla “kuru presleme, enjeksiyon ile presleme ve ekstrüzyon yöntemiyle presleme” olmak üzere ayrı ayrı şekillendirme işlemlerine tabii tutuldu. Aynı deneysel şartlar altında, sentetik olarak elde edilen bu her iki numunedeki kordierit fazların gözlenebilmesi için numunelerin X-ışınları analizi yapıldı. Yapılan bu analizle, MAP içerikli numunenin diğer numunede olduğu gibi bünye içerisinde kordierit fazın korunduğu gözlemlendi. Ayrıca, yoğunluk, porozite (gözeneklilik), eğilme dayanımı ve genişleme katsayısının belirlenmesi için her iki numunede ilgili test işlemlerine tabii tutuldu. Bu testler ışığında da MAP içerikli kordierit bünyenin (numunenin) diğerine göre yoğunluk ve porozite bakımından yaklaşık olarak aynı olduğu fakat, MAP içerikli bünyenin eğilme dayanımının diğer numuneye oranla daha yüksek olduğu belirlendi.

Yapılan deneysel, analiz ve test işlemleri sonuçlarına dayanarak; “ekstrüzyon yöntemi” ile kordierit malzemenin şekillendirme işleminde “malzemeye MAP kimyasal maddesinin ilavesi” şeklinde geliştirdiğimiz yeni bir yöntemin ekstrüzyon işleminde kolaylık sağlayacağı ve katalizör taşıyıcısı üretiminde yine bu yeni yöntemin son derece faydalı olacağı inancına varıldı.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Kordierit Minerali

Doğal kordierit, kimyasal formülü $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}.nH_2O$ olan bir magnezyum aluminosilikat mineralidir. Doğada pek sık olmamakla birlikte daha çok steatit ve kil içeren oluşumlar içinde rastlanır. Kordierit minerali mikroskop altında cam gibi görünümü ile kuvarsa çok benzer fakat dilinimli olduğundan kuvarstan kolayca ayırt edilir. Mineralin içinde ayrıca zirkon kristallerine ve silimanit iğnelere rastlanır (Sayar, 1955; Hodge, 1988; Yaman, 1988).

Kuzey Amerika'da Wyoming ve Greenland'da iki yatağın varlığı bilinmektedir. Bu iki doğal kordieritin ve teorik kordieritin kimyasal kompozisyonları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Singer and Singer 1979).

Çizelge 2.1. Wyoming, Greenland doğal kordieritlerinin ve teorik kordieritin kimyasal kompozisyonu

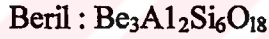
	Teorik Kordierit	Wyoming Kordieriti	Greenland Kordieriti
SiO ₂	51,4	50,10	49,17
Al ₂ O ₃	34,9	29,70	31,71
MgO	13,7	6,82	10,16
MnO	-	-	0,33
Fe ₂ O ₃	-	12,12	-
FeO	-	-	8,32
CaO	-	1,77	-

2.2. Sentetik Kordierit

Kordierit, plastik kil (Ball Clay), kaolen (China Clay), talk, sepiolit, mağnezit ve lumina gibi hammaddelerin uygun oranlarda karıştırılarak 1250 °C yada daha yüksek sıcaklıklarda pişirilmesiyle sentetik olarak elde edilebilir (Dodd, 1964; Clarkand Reed, 1986).

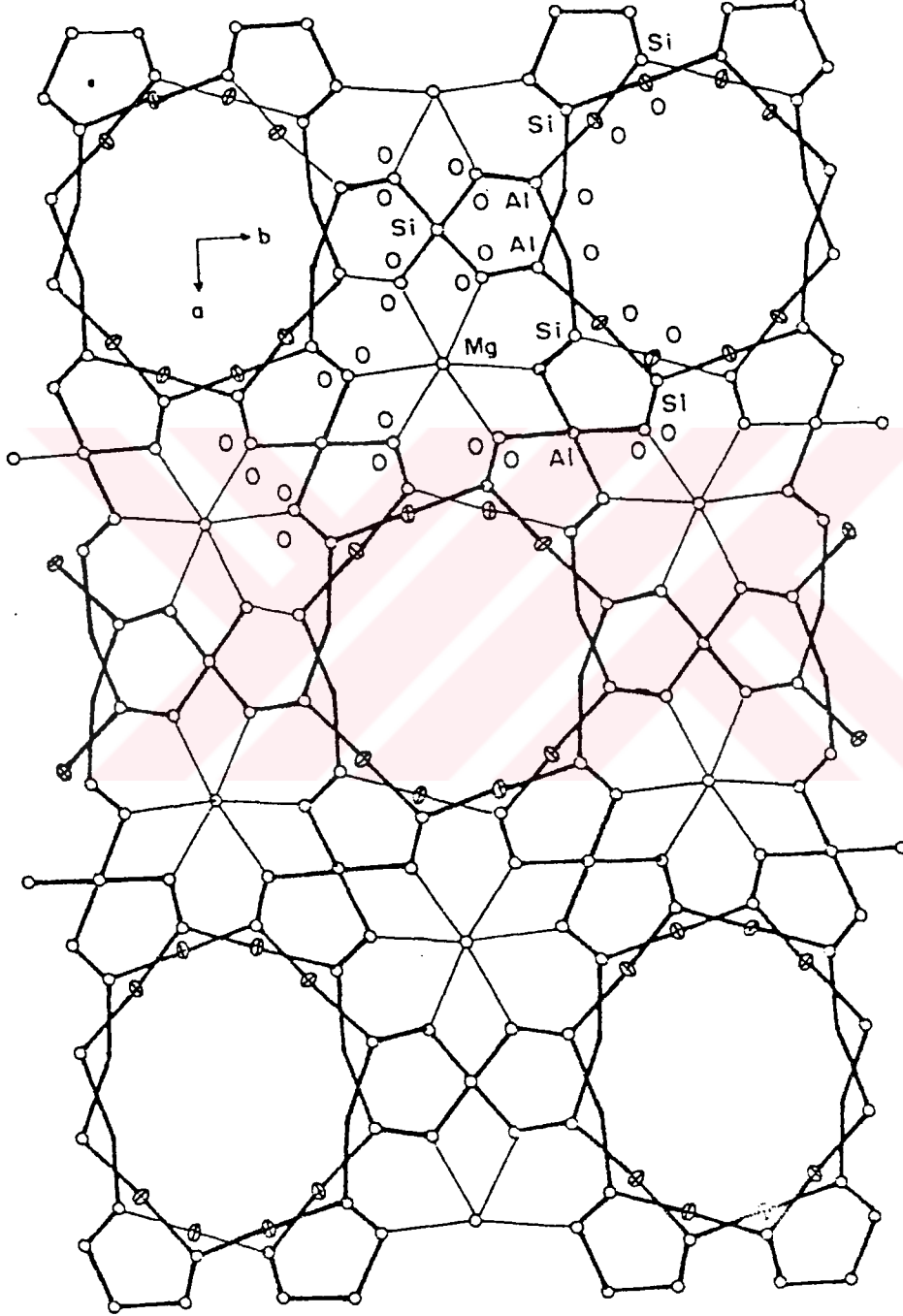
2.3. Kordieritin Kristal Yapısı

Mg-Kordieritin kristal yapısının beril yapısında olduğu Bystom tarafından gösterilmiştir (Bystom, 1942). Her altılı halkada bir Si atomu, bir Al atomu ile yerdeğişirmiştir. Kordieritin kristal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir (Johnson and Ortep, 1965; Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988).



Kordierit polimorfizm gösterir. Üç kristal formu olduğu belirlenmiştir ve hepsi de fibersi kristal yapısındadır (Grimshaw, 1971). Bunlardan ortorombik α -formu doğada bulunan, sentetik olarak elde edilen ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan tek kordierit formudur. α -kordierit düşük sıcaklıklarda küçülme ve yüksek sıcaklıklarda ise çok az bir genleşme gösterir. Yarı kararlı hegzagonal formu μ -kordierit (İndiyalit) düşük sıcaklıklarda oluşur ve genleşme katsayısı yüksektir. Bu form 925°C -1150°C arasındaki sıcaklıklarda kararlı α -formuna dönüşür (Sorrel, 1960). Üçüncü form olan β -kordierit ancak özel koşullarda, 830°C nin altında elde edilir. Bu sıcaklığın üzerinde β -formu da α -formuna dönüşür (Karkhanavala and Hummel, 1953¹; Öcal, 1985; Fesligil, 1983).

Fe-kordierit, Mg-kordieritte Mg⁺² nin, Fe⁺² ile yer değışirmesiyle oluşmuştur. Demir kordieritin hatalı pişirilmiş ateş kili tuğlalarında çok ince kristaller halinde bulunduğu bilgisi literatürde mevcuttur (Rigby, 1953).



Şekil 2.1. Kordieritin kristal yapısı

2.4. Kordieritin Fiziksel Özellikleri

Sentetik kordieritin fiziksel özellikleri kullanılan hammaddelere ve üretim koşullarına bağlı olarak Çizelge 2.2'de verilen sınır değerleri arasında değişir (Singer and Singer, 1979; Von Hippel, 1954; Davis and Hackler, 1961).

Çizelge 2.2. Kordieritin fiziksel özellikleri

<i>Genel Özellikleri</i>	
Özgül Ağırlık	1,6-2, 2
Kütle Yoğunluğu (g/cm ³)	2,1
Hacim (cm ³ /g)	0.48
Su Emme (%)	0, 0-15, 0
Mohs Sertliği	6.0-7.5
<i>Mekanik Özellikleri</i>	
Çekme Dayanımı (kg/cm ²)	70-350
Basma Dayanımı (kg/cm ²)	1400-4921
Eğme Dayanımı (kg/cm ²)	105-84.3
Çarpma Dayanımı (cm-kg) (Çap 1,27 cm)	1,0-2,5
Elastiklik Modülü (kg/cm ²)	1,4-9,1x10 ⁵
<i>Isıl Özellikleri</i>	
Isıl Genleşme katsayısı (1/°C)(20°C-700°C)	2,0-3,0x10 ⁻⁶
Isıl İletkenlik (C.G.S)	0,0025-0,0061
Isıl Şoka Dayanımı	Çok iyi
Güvenilir Kullanım Sıcaklığı(°C)	1250°C
Özgül Isı (C.G.S)	0,20-0,22
Kapasite (ppm/°C)	0,76

Çizelge 2.2'nin devamı

<i>Elektriksel Özellikleri</i>	
Dielektrik Kuvveti (V/mm)	390-9840
Elektriksel Direnci (Ω -/cm ³)	10 ¹¹ -10 ¹⁵
Te Değeri (°C)	400-700
Dielektrik Sabiti	4,1-5,5
Kayıp Faktörü	0,012-0,038
Güç Faktörü (1 MHz de)	0,003-0,010
<i>Ortorombik Kristalin Optik Özellikleri</i>	
Kırınım İndeksi	1,54
Çift Kırınım	0,008
Kristal Davranımı	Prizmatik
Renk	Yok

Kordieritin fiziksel özellikleri içinde en önemlisi ısı genleşme katsayısının çok düşük olması, dolayısıyla ısı şoka dayanımının çok iyi olmasıdır.

2.4.1. Kordieritin Isıl Şoka Dayanımı

Isıl şoka dayanımı doğrudan veren bir bağıntı bulunmamakla beraber Hummel ve arkadaşları tarafından önerilen aşağıdaki bağıntıyla doğru orantılı olduğu bilinmektedir (Hummel, 1955; Mohr, 1976; Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988).

$$T_m = \frac{S k}{E \alpha} (1 - \mu) \quad (2.1)$$

Burada; T_m , Malzemenin dayanabileceği en büyük sıcaklık farkı; S, yüke dayanım; k, ısı iletkenlik; E, elastiklik modülü; α , ısı genleşme katsayısı; μ ise, "Poisson oranı"dır.

Daha sonra ısı şok indeksini verebilen bir formül geliştirilmiştir (Hummel, 1955).

$$\text{Isıl şok indeksi} = \frac{S_T}{\alpha E} \sqrt{\frac{k}{Cd}} \quad (2.2)$$

Burada; S_T , eğme dayanımı; α , doğrusal ısı genleşme katsayısı; E , elastiklik modülü; k , ısı iletkenlik; C , Özgül ısı; d ise, yoğunluktur.

Çizelge 2.3'de bazı seramiklerin bağıl ısı şok dayanımları ve buna etki eden fiziksel özellikleri verilmiştir (Singer and Singer, 1979; Von Hippel, 1954).

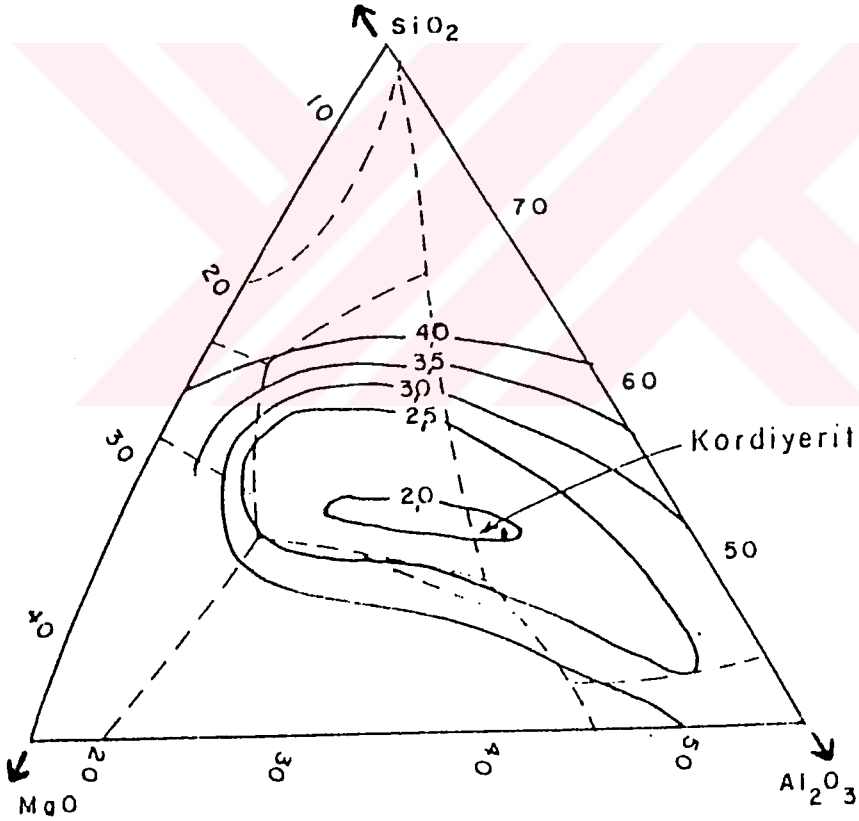
Çizelge 2.3. Bazı seramiklerin ısı şoka dayanımları ve ilgili fiziksel özellikleri.

Seramiğin Adı	Bağıl ısı şok dayanımı	Isıl genleşme katsayısı $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Isıl iletkenlik Kcal-cm/s-cm^2 $^{\circ}\text{C}$	Eğme dayanımı kg/cm^2	Elastiklik modülü $\times 10^6 \text{kg/cm}^2$	Poisson oranı
Silika camı	7	0,5	0,0038			
Kordierit	6	2,0	0,0025-0,00061	560	0,1-0,9	
Zirkon	5	4,0	0,016	1050	1,41	0,35
Müllit	4	4,0	0,015	910	1,48	0,30
Alumina	3	8,0-9,0	0,072	3160	13,59	0,20
Porselen	2		0,0041	700	0,70	0,30
Steatit	1	7,7	0,0035	1265		

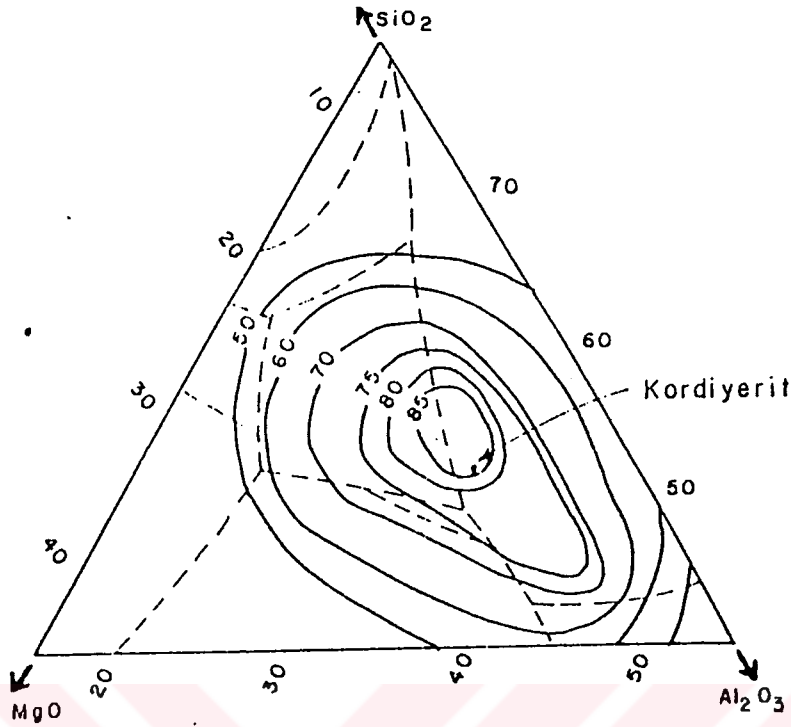
Çizelge 2.3 incelendiğinde kordieritin, silika camından sonra ısı şoka en iyi dayanan seramik malzeme olduğu ve yukarıda verilen bağıntılar göz önüne alındığında bunun büyük ölçüde ısı genleşme katsayısının çok düşük olmasından kaynaklandığı görülmüştür. Beals ve Cook tarafından $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ üçlü diyagramı üzerinde yapılan

çalışmada kimyasal kompozisyon ile 1300°C de pişirilen ürünlerin ısı genleşme katsayısı ve oluşan kordierit miktarı arasındaki ilişki incelenmiştir (Beals and Cook, 1952). Şekil 2.2 ve 2.2'de verilen diyagramlardan da görüleceği gibi oluşan kordierit miktarı arttıkça ürünün ısı genleşme katsayısı azalmıştır (Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988).

Kordieritin genleşme miktarının sıcaklıkla değişimi Lachman, Bagley ve Lewis tarafından incelenmiştir (Lachman et al., 1981). Şekil 2.3'den anlaşılacağı gibi kordierit düşük sıcaklıklarda bir miktar küçülme ve yüksek sıcaklıklarda ise çok az bir genleşme göstermiştir.



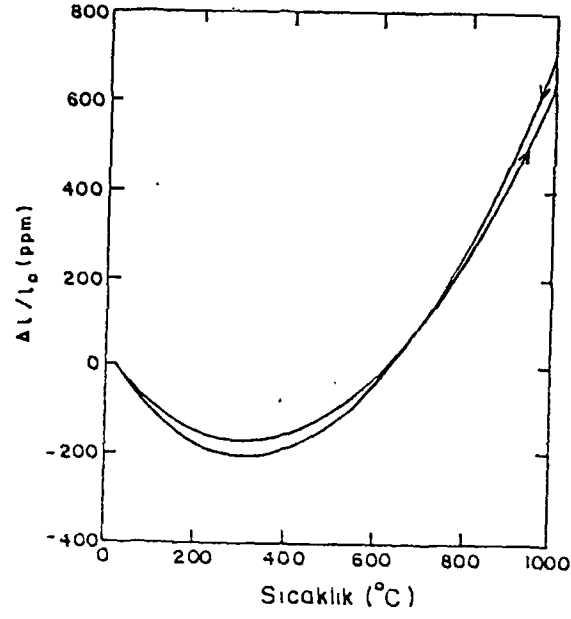
Şekil 2.2. 1300°C'de pişirilmiş bünyelerin kimyasal bileşimine göre ısı genleşme katsayısı ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)



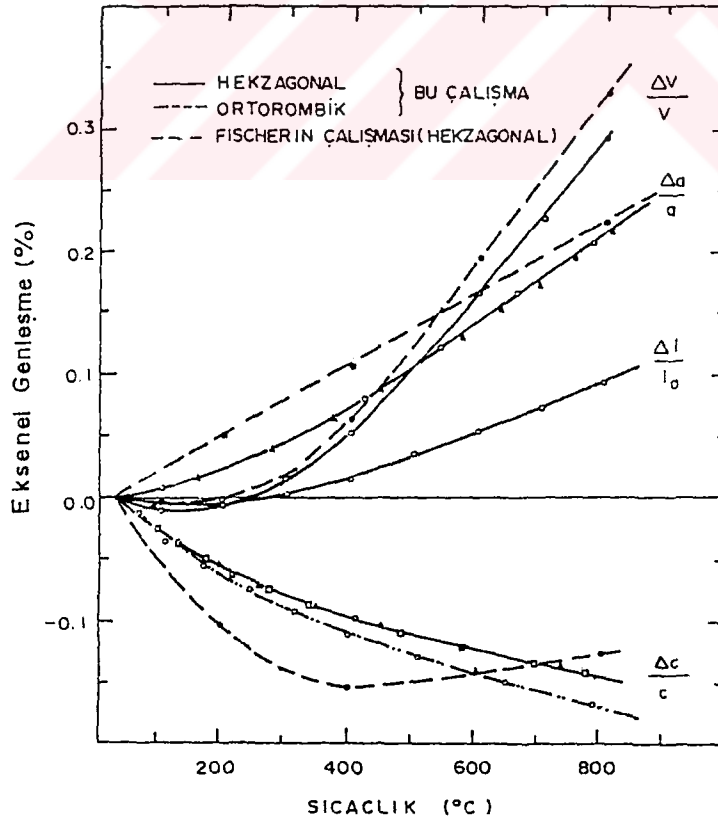
Şekil 2.3. 1300°C'de pişirilmiş bünyelerin kimyasal bileşimine göre oluşan kordierit miktarı (%)

2.4.2. Kordieritin Düşük Genleşme Katsayısının Nedeni

Sıcaklığın kordieritin kristal yapısı üzerindeki etkisi incelenmek üzere Lee ve Pentecost tarafından kordierit, PbO ve V₂O₅ karışımı 1280°C ye ısıtılıp Çok düşük bir hızla Soğutularak hekzagonal prizma şeklinde tek bir kordierit kristali elde edilmiştir (Lee, Pentecost, 1976). Sonra bu kristal 1260°C de uzun süre tutularak ortorombik forma dönüştürülmüştür. Dilatometrik interferometre ile yapılan incelemelerde sıcaklık arttıkça a ve b eksenleri yönünde genişlemenin buna karşılık c ekseni yönünde küçülmenin olduğu görülmüş, ayrıca ortorombik formun c ekseninde küçülmenin hekzagonal forma göre daha çok olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.4). Milberg ve Blair tarafından yapılan çalışmada elde edilen hekzagonal kordieritin genişmesi XRD (X-Işını Kırınımı) yöntemiyle incelenmiş ve sonuçların Le ve Pentecost'un sonuçları ile tamamen uyduğu görülmüştür (Milbfg, and Blair, 1977). Ortalama genleşme katsayısı 800 °C de 700 ppm olarak ölçülmüştür

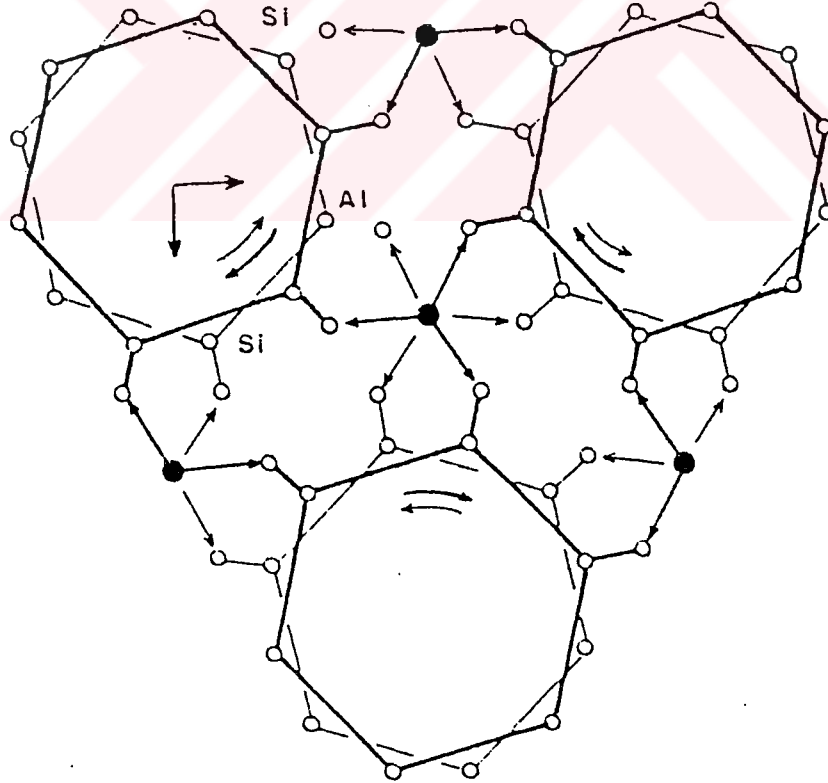


Şekil 2.4. Tipik bir kordierit bünyenin ısı genleşme katsayısı



Şekil 2.5. Hekzagonal ve ortorombik kordierit formlarının eksenel genleşme eğrileri

Magnezyumca ve demirce zengin iki doğal kordierit mineralinde sıcaklık etkisiyle görülen değişiklikler Hochella, Brown ve Ross tarafından geniş bir şekilde incelenmiştir (Hochella et al., 1979) . Bu çalışmada sıcaklık arttıkça kristal yapıdaki Si-O ve Al-O bağlarının boylarının değişmeden kaldığı halde Mg-O ve Fe-O bağlarının boylarının uzadığı XRD yöntemiyle gözlenmiştir. Mg-kordieritin düşük termal genişmesinin daha sağlam tetrahedral dokudan ve izole durumda olan oktahedra ile anizotropik genişlemesinden kaynaklandığı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Bu anizotropik genişlemenin, c eksenine dik yönde ard arda gelen altılı halkaların birbirlerine ters yönde hafif dönmeleri ile birlikte c ye paralel yapının çökmesi, a ve b ye paralel yapının genişlemesi şeklinde olduğu bunun sonucu olarak daha sıkı paketlenmiş bir yapının ortaya çıktığı açıklanmıştır (Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Kordierit kristalinde altılı halkaların sıcaklık etkisiyle dönmesi

2.4.3. Kordieritin Elektriksel Özellikleri

Çizelge 2.4'de bazı seramiklerin elektriksel özellikleri verilmiştir (Singer and Singer, 1979; Von Hippel, 1954; Hisao et al., 1992).

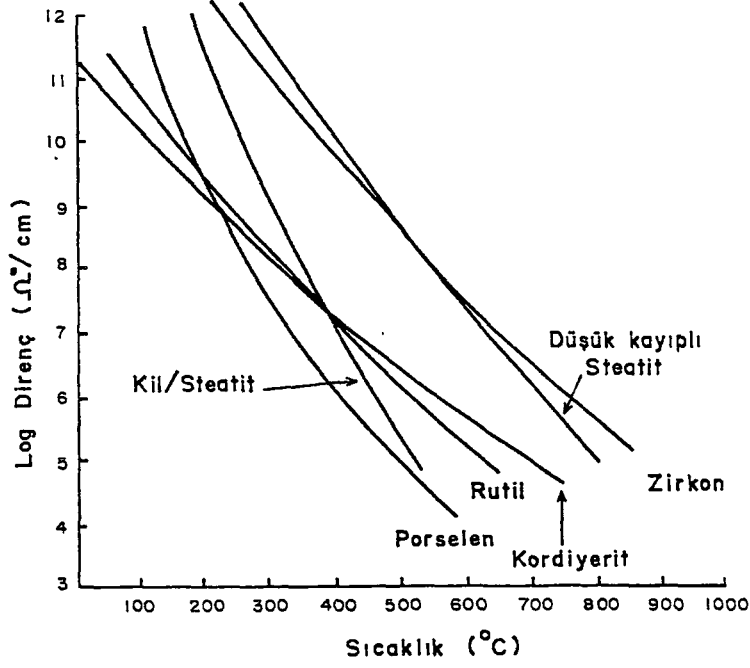
Çizelge 2.4. Bazı seramiklerin elektriksel özellikleri

Seramiğin adı	Kordierit	Müllit	Steatit	Forsterit	Alumina
Direnç/(Ω/cm^3) 20°C	10^{11} - 10^{15}	10^{14} - 10^{15}	10^{13} - 10^{15}	10^{13} - 10^{15}	10^{14} - 10^{15}
Te Değeri (1)	400-700	500-650	450-1000	1000	500-800
Dielektrik kuvveti (V/mm)	390-9840	9840-15750	7870-3780	7870- 11810	9840-15750
Dielektrik Sabiti	4,1-5,5	6,2-6,8	5,5-7,5	6-2	8,0-9,0
Güç Faktörü	0,003-0,010	0,004-0,005	0,008- 0,0035	0,0003	0,001-0,002
Kayıp Faktörü (1MHz de)	L-3-L-4	L-2-L-3	L-3-L-5	L-6	L-2-L-5

1)Te değeri direncin $10^6 \Omega$ olduğu en yüksek sıcaklıktır.

2)Kayıp faktörü için verilen L derecelendirilmesi şöyledir: L-1 0,150, L-2 0,070, L-3 0,035, L-4 0,016, L-5 0,008, L-6 0,004

Çizelge 2.4'den de görüleceği gibi kordieritin elektriksel özellikleri bir elektriksel seramik olarak kullanılmasını sağlayacak düzeydedir. Şekil 2.7'de bazı elektriksel seramiklerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimleri verilmiştir (Grimshaw, 1971).



Şekil 2.7. Bazı elektriksel seramiklerin dirençlerinin sıcaklıkla değişimi

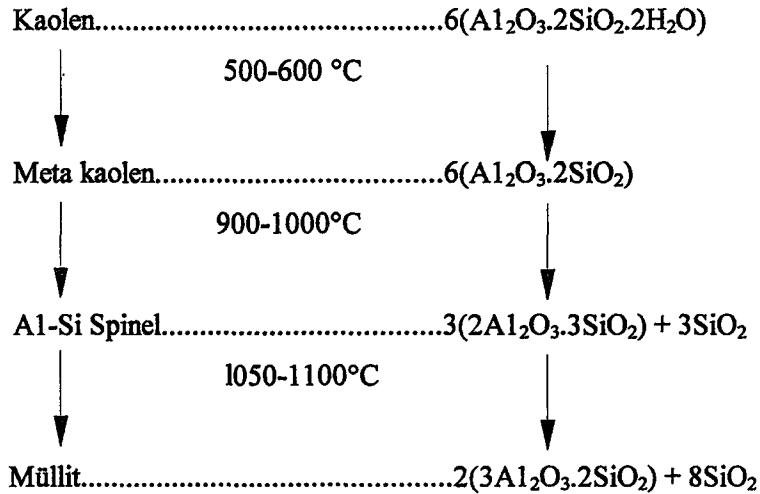
Eğriler incelendiğinde, sıcaklık arttıkça kordieritin direncindeki azalmanın diğer elektriksel seramiklerinkinden daha az olduğu görülmüştür. Bu özelliği ile kordieritin

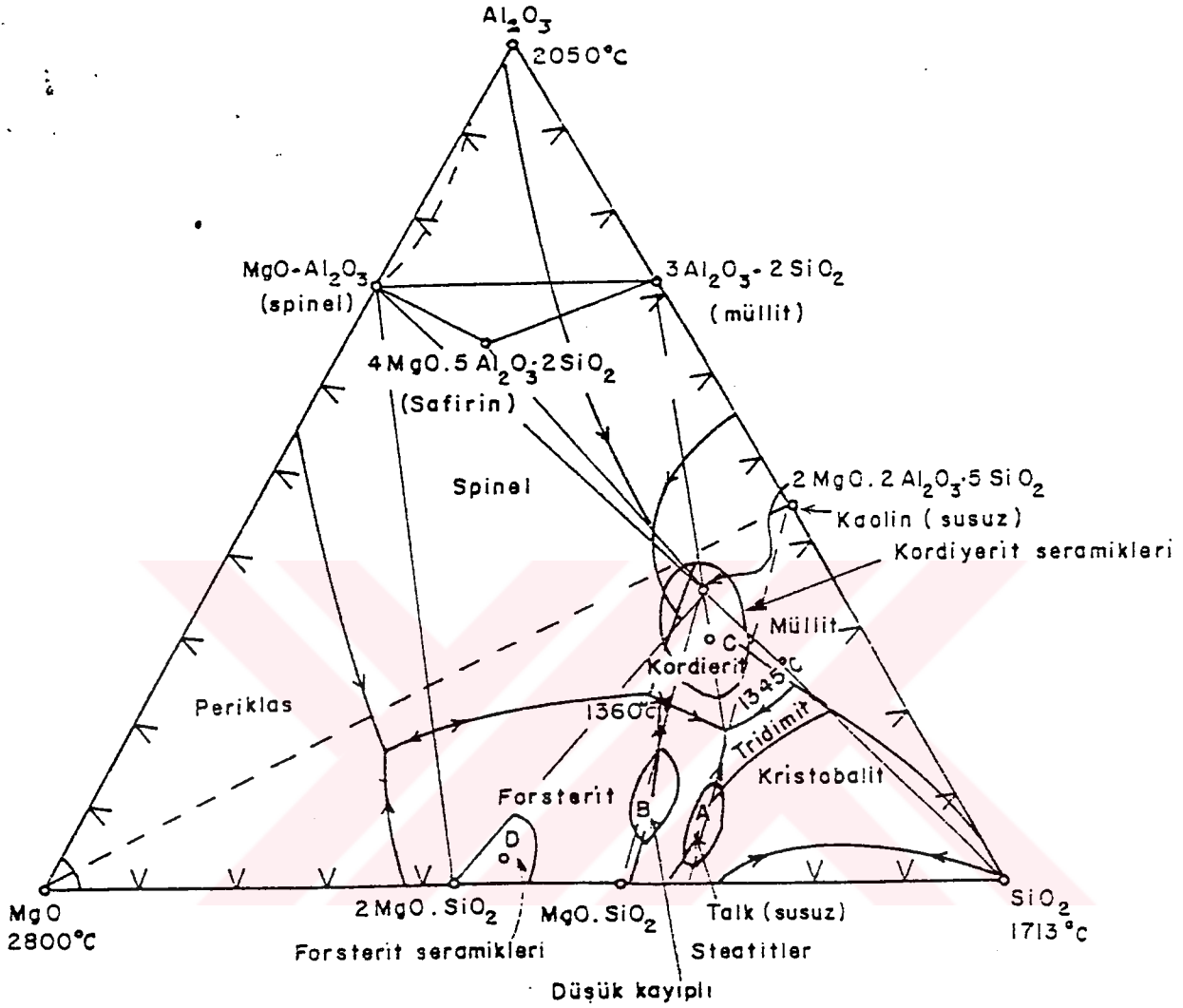
elektrikli su kaynatıcısı izolatörleri, sigorta çekirdekleri, yüksek akım koruganları, reosta blokları gibi malzemeler kordieritten yapılmakta, ayrıca dolomitik tip refrakter, düşük genleşmeli harcı yapımında ve giderek artan bir şekilde artık gaz ve araba egzoz emisyonlarındaki işlemlerde katalitik destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yakın bir gelecekte gaz türbin rejeneratör çekirdeklerinde de kullanılması düşünülmektedir (Sursh et al., 1991; Knickerbocker et al., 1993; Clark and Reed, 1986).

2.6. Kordierit Üretimi

2.6.1 Sentetik Kordieritin Oluşum Mekanizması

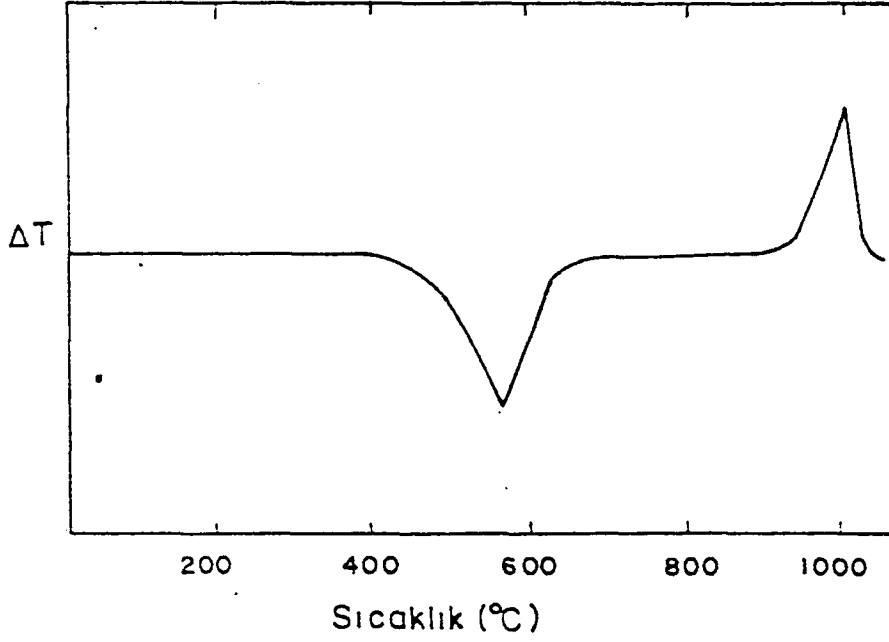
Saf MgO, Al₂O₃ ve SiO₂ oksitlerinden oluşan bir karışım ısıtılmaya başlandığında 1345 °C de ilk sıvı fazın meydana geldiği gözlenir. Bu MgO-Al₂O₃-SiO₂, üçlü faz diyagramında (Şekil 2.8) kordierit-tridimit-protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki erimedir ve oluşan faz kordierit fazıdır (Kinger et al., 1975). Isıtmaya devam edilirse 1360°C de kordierit-enstatit-forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya varılır ve kordierit fazı oluşmaya devam eder. İçinde kaolen ve talk bulunan bir karışım ısıtıldığı zaman kaolen aşağıda verilen tepkime dizisini izleyerek mullite dönüşür (Ford, 1967; Andre, 1992; Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988).





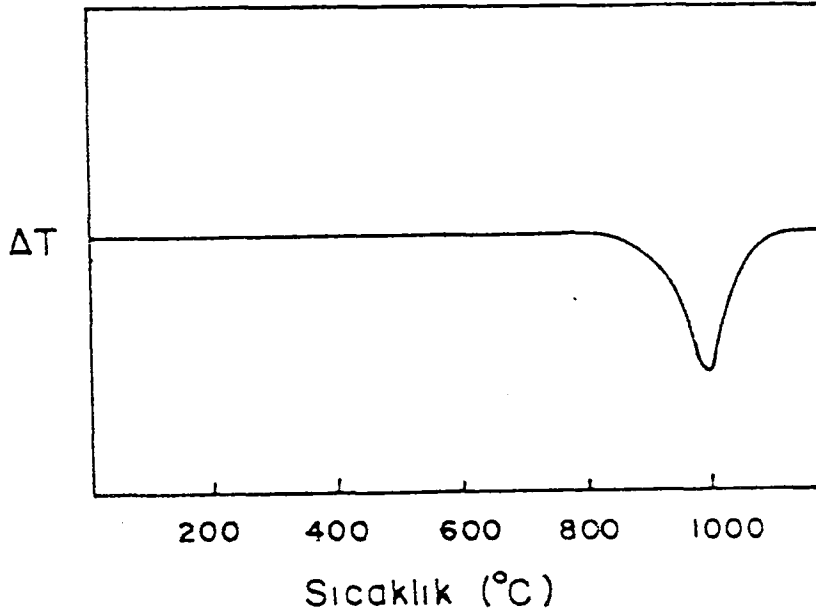
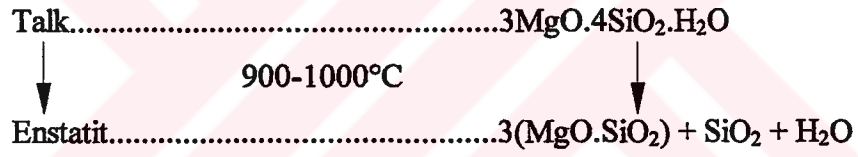
Şekil 2.8. MgO – Al₂O₃ – SiO₂ üçlü faz diyagramı

Şekil 2.9'da tipik bir kaolenin D.T.A. eğrisi verilmiştir (Ford, 1967). Eğride 500-700°C arasında görülen endotermik pik kaolenin yapısındaki suyu kaybederek meta kaolene dönüşmesini göstermektedir. 980°C civarında görülen ekzotermik pike bu güne kadar kesin bir açıklama getirilememiş olmakla birlikte bazı faz değişikliklerine başlanabileceği düşünülmüştür. Kaolenin D.T.A. eğrisinde ayrıca 1100-1200°C arasında bir ekzotermik pik gözlenebilir. Bu pikin ani müllit ve/veya kristobalıt kristallenmesiyle ilişkili olduğu sanılmaktadır (Mackenzie, 1970; Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988).



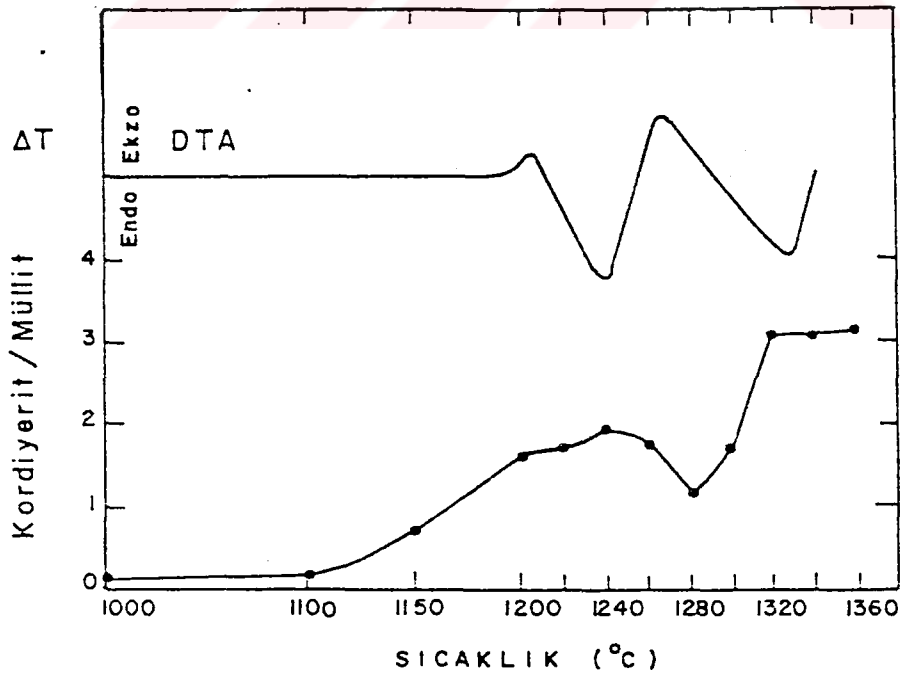
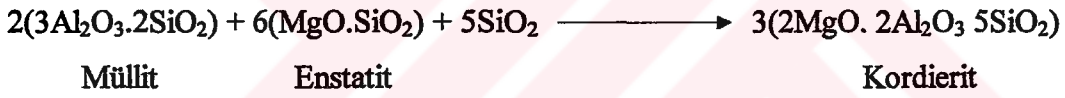
Şekil 2.9. Kaolen'in D.T.A eğrisi

Talk 900-1000°C arasında endotermik bir tepkimeyle enstatite dönüşür (Şekil 2.10)



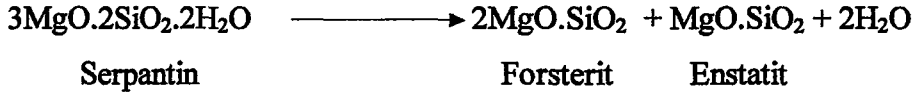
Şekil 2.10. Talk'm D.T.A eğrisi

Ford tarafından, kil ve talktan oluşan bir karışım pişirildiğinde % 100 kordierit elde edilemeyeceği ancak % 86 kordierit içeren bir ürün elde edilebileceği söylenmiştir. MgO - Al₂O₃ - SiO₂ üçlü diyagramında (Şekil 2.8) kaolen ve talkı birleştiren çizginin kordieritin teorik kompozisyonunu gösteren noktanın yakınından geçtiği açıkça görülmektedir. Sorrel (1960) tarafından yapılan çalışmada kaolen, plastik kil, talk, sierralit, mullit, kıyanit karışımı ısıtılarak karışmada oluşan yapısal değişimler incelenmiştir. Şekilden D.T.A. eğrisinde iki endotermik ve bir ekzotermik pik görülmüştür (Şekil 2.11). 1267°C deki ekzotermik pikin mullit oluşumunu, 1238°C ve 1330°C'lerdeki endotermik piklerin kordierit oluşumunu gösterdiği anlaşılmıştır. Aynı şekil üzerinde oluşan kordieritin karışmada bulunan müllite oranının sıcaklıkla değişimi de verilmiştir. 1000°C de mevcut fazlar hammaddelerin ayrışması sonucu ortaya çıkan müllit, enstatit ve silikadır. Böyle bir ortamda, 1000°C nin üzerine çıkıldığı anda kordierit oluşmaya başlar.



Şekil 2.11. Kordierit/Müllit oranının artan sıcaklıkla değişimi ve bu karışımın D.T.A eğrisi

1200°C ye kadar kordierite dönüşüm hızı, müllitin oluşum hızının üzerindedir. Bundan sonra ortamda yeterli müllit bulunmadığı için kordierit de oluşmamaktadır. 1267°C de müllitleşmenin en yüksek düzeye çıkışıyla birlikte hızla yeniden kordierit oluşmaya başlar. Talk yerine serpantin de kullanılarak kordierit oluşumu sağlanabilir. Serpantin 1000°C'ye kadar ısıtıldığında forsterit ve enstatite dönüşür.



Ayrıca MgO - Al₂O₃ - SiO₂ üçlü diyagramından da görüleceği gibi kaolen ve MgO karışımı da ısıtıldığında kordierit oluşmaktadır. MgO kaynağı olarak magnezit (MgCO₃) kullanılabilir.

2.6.2. Kordierit Üretim Yöntemleri

Kordierit üretimi üzerinde ilk çalışmalardan Singer ve Cohn tarafından % 43 talk, % 35 plastik kil ve % 22 Alümina'dan oluşan bir karışım hazırlanarak 1400 °C'de sinterlenmiş ve doğrusal ısıl genleşme katsayısı 0 ile 200°C aralığında 0,53 10⁻⁶ olan bir ürün elde edilmiştir (Singer and Cohn; 1929; Naoto et al., 1993).

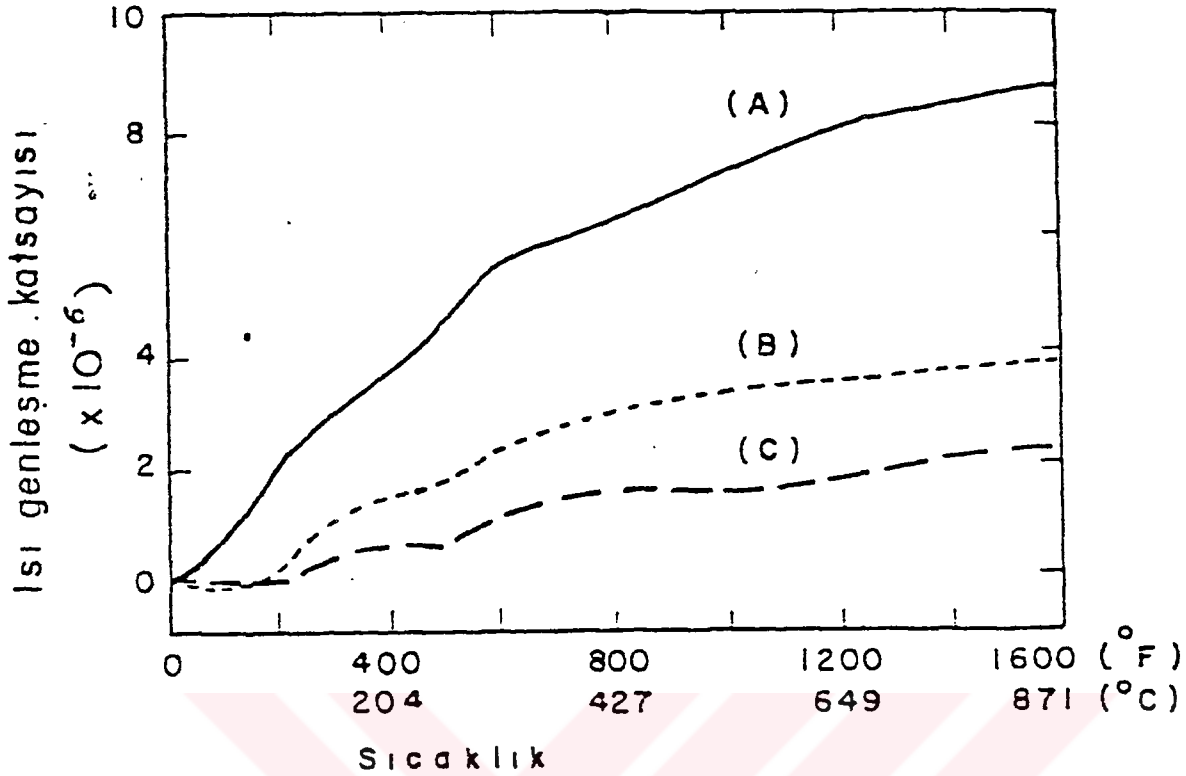
Daha sonra Geller ve Insley (1932) tarafından aynı çalışma plastik kil yerine Florida kaoleni ve alumina kaynağı olarak korundum kullanılarak ve ayrıca benzer bir bünye % 39,5 talk, % 47,2 Georgia kaoleni ve % 13,3 kalsine alümina ile tekrarlanmıştır. Sinterlenme sıcaklığı olarak daha düşük bir sıcaklık, 1350°C seçilmiştir. Esas olarak kordierit kristalleri içeren ürünlerin ısıl genleşme katsayılarının, 25°C - 100°C aralığında 0,2-0,7 10⁻⁶ arasında ve 25°C-600°C aralığında 0,9-1,9 10⁻⁶ arasında değiştiği bulunmuştur. Ürünlerin gözenekli olduğu ve renklerinin açık kahverengiden geriye kadar değiştiği gözlenmiştir.

Her ne kadar kaolen ve talk karışımından kordierit elde etmek mümkünse de böyle bir bileşimin sinterlenme aralığı dar ve kilin tamamı ham ise küçülme çok olur. Kilin bir kısmı alümina yada sillimanit ile değiştirilerek hem küçülme azaltılabilir ve hem de üründeki kordierit miktarı arttırılabilir (Ford, 1967). Buna karşılık alüminanın öğütülmesi güç ve aşındırması fazla olduğundan Al_2O_3 'ce zengin olan hammaddeler seçilebilir. Sinterlenme aralığını genişletmek yada vitrifikasyonu sağlamak için ZnO, BeO, spodumen, nefelin siyenit gibi eriticiler denenebilir (Green and Stewart, 1953).

Magnezit pişmiş ürünün genleşme katsayısını düşürür. Fakat kızdırma kaybı çok olduğundan fazla küçülmeye neden olur. Küçülmeyi azaltmak için kalsine edilmiş magnezit kullanılabilir. Pişirme $1150^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$ arası bir sıcaklıkta yapılabilir. Sert pişirim genleşme katsayısını azaltır. Keza, hammaddelerin içinde demir bulunuşu da düşük genleşme katsayılı bünyenin daha düşük sıcaklıklarda gelişmesini sağlar. FeO, MgO'in yerini alarak demirli kordierit ($2FeO.2Al_2O_3.5SiO_2$) oluşturur. Fakat uygulamada ürün kordierit yerine genellikle fayelit ($2FeO.SiO_2$) ve hersinittir ($FeO.Al_2O_3$).

Lamar (1949) tarafından, talk kullanıldığı zaman alumina ekleme zorunluluğu dikkate alınarak, talk yerine bir hidro magnezyum alüminyum silikat minerali olan sierralit kullanılmıştır. Bu mineral % 36,24 SiO_2 ; %23,56 Al_2O_3 ve %23,39 MgO içermektedir. %50 sierralit ve % 50 kaolen'den oluşan bir karışım hazırlanarak $1090^{\circ}C$ ve $1290^{\circ}C$ arası sıcaklıklarda pişirilmiştir (Grosjean, 1995).

Şekil-11 den görüleceği gibi $1290^{\circ}C$ de sinterlenen karışımın (C) ısıl genleşme katsayısı daha düşük bulunmuştur. Hem $1260^{\circ}C$ ve hem de $1290^{\circ}C$ 'de sinterlenen karışımlar düşük sıcaklıklarda negatif genleşme göstermişlerdir. Şekil 2.12'de ayrıca $1290^{\circ}C$ 'de sinterlenmiş sierralit mineralinin genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi de verilmiştir.



Şekil 2.12. Sierralit ve kaolin içeren bünyelerin genişleme eğrileri; (A) 1290 °C'de pişirilmiş sierralit, (B) 1260 °C'de pişirilmiş % 50 sierralit, % 50 kaolen karışımı, (C) 1290 °C'de pişirilmiş % 50 sierralit % 50 kaolen karışımı

Hazırlanan karışımın ısıl genişleme katsayısının çok düşük almasına karşın pişirme aralığının dar olduğu belirtilerek, katsayıyı yükseltmeden pişirme aralığını genişletmek için karışıma % 5-20 oranında zirkon ilave edilebileceği söylenmiştir. Daha sonra Lamar ve Warner (1924) tarafından kordierit oluşum mekanizması ve pişmiş ürünlerin özellikleri üzerinde daha geniş bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı:

- 1) Kordierit seramiklerinin pişirimiyle ilgili esasların daha iyi anlaşılması,
- 2) Refrakter, dielektrik ve diğer ticari uygulamaları için, pratik değerlere sahip gözenekli ve gözeneksiz kordieritlerin geliştirilmesi,
- 3) Kordieritin sinterlenme aralığının genişletilmesi ve kordieritin olgunlaşma sıcaklığının düşürülmesi.

Çalışmada, en düşük ısıl genişleme katsayısını sağlamak için, bileşimler hammaddelerin çeşitli karışımları ile, ancak (MgO:Al₂O₃:SiO₂) molar oranı 2:2:5 e olabildiğince yakın tutularak hazırlanmıştır.

A serisi = Kaolen - Yellowstone talkı - $MgCO_3$

Kaolen - Talk

B ve D serileri = Kaolen - Sierralit (proklorit)

Kaolen - Sierralit - Talk

C serisi = Kaolen - Talk - α - Alumina

Bu bünyelere değişen miktarlarda $BaCO_3$ ve/veya $PbSiO_3$ katılmış karşımlar, preslenip kurutulduktan sonra elektrikli laboratuvar fırınında pişirilmiştir. Her bir hammaddenin ve pişirilmiş bünyenin D.T.A. sı çekilmiş ürünlerin X-ışını kırınımları, ısı genleşme katsayıları ve dielektrik özellikleri saptanmış, böylece tepkimelerin oluştuğu sıcaklıklar ve ürünlerin bağlı oranları bulunmuştur. D.T.A sonuçları kordieritin $1300^\circ C$ kristallendiğini, ortamda $PbSiO_3$ bulunduğu zaman bunun $1260^\circ C$ ye düştüğünü göstermiştir. Ortamda $BaCO_3$ bulunduğu zaman ise, ilk defa Wisley ve Gebler tarafından tanımlanan $2MgO.BaO.3Al_2O_3.9SiO_2$ ve $3MgO.BaO.4Al_2O_3.9SiO_2$ ile formüllendirilen, bir faz oluşturmuştur (Wisely and Gebler, 1954). Bu, Ba-kordierit olarak tanımlanan faz $1250^\circ C$ de kristallenmiş, tepkime bütün Ba^{2+} bitinceye kadar hızlı bir, şekilde devam etmiştir. $PbSiO_3$ bu kristallenme sıcaklığını bir $60^\circ C$ kadar daha düşürmüştür. X-ışını kırınımı ile hangi bünyelerin tamamen kordierit ve/veya Ba-kordieritten oluştuğu ve hangi bünyelerin önemli miktarda mullit ve spinel içerdiği bulunmuştur. Yalnız kordieritten oluşan bünyelerin ısı genleşmelerinin son derece az olduğu gözlenmiştir. Ba-kordieritin yaklaşık iki misli fazla genleşmesine rağmen iyi bir ısı şok dayanımı için yine de yeterince düşük bir genleşme katsayısına sahip olduğu belirtilmiştir.

Mullitin genleşme katsayısı büyük olduğu için az miktarı bile kordieritin genleşme katsayısını yükseltmiştir. $PbSiO_3$ bir miktar kurşun camı oluşmasına sebep olduğundan hem varlığıyla ve hemde kordierit oranını düşürdüğü için genleşmeyi arttırmıştır. Sonuç olarak $BaCO_3$ ve $PbSiO_3$ ün varlığını genelde kordieritin olgunlaşma sıcaklığını düşürdüğü ve sinterlenme aralığını genişleterek yoğun ve düşük genleşmeli büyelerin üretimini

kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır. Gözenekli bünyelerin ise, düşük genleşme ve iyi bir refrakterlikle fırın malzemesi olarak kullanılabilmesine karar verilmiştir.

Kordierit üretiminde kaolen, serpantin ve asbest artıklarını da değerlendirmek mümkündür. Bu konuda çalışan Jackson (1972) tarafından hammadde karakteristiklerinin, üretimin tüm basamaklarını ve ürünün mikroyapısı ile fiziksel özelliklerini etkileyebileceği göz önüne alınarak serpantin 0,074 mm altına öğütülmüş sonra sulu ortamda diğer hammaddelerle karıştırılmıştır. Kurutulup % 10 oranda nemlendirildikten sonra 1125 kg/cm² basınç altında disk ve çubuk halinde şekillendirilen numuneler gazlı fırında 170°C/saat hızla ayrı ayrı 1315°C, 1326°C ve 1346°C sıcaklıklara ısıtılıp bu sıcaklıklarda 8 saat süreyle pişirilmişlerdir. Ürünlerin küçülme, yoğunluk, pişirme kaybı, porozite, genleşme katsayısı gibi fiziksel özellikleri saptanarak;

- 1- Kimyasal kompozisyon saf kordierit kompozisyonuna yaklaştıkça,
- 2- Sinterlenme sıcaklığı 1315°C den 1346°C ye yükseldikçe,
- 3- İyi bir karıştırma sağlandıkça,
- 4- Hammaddelerin tane iriliği azaldıkça üzerindeki kordierit oranının arttığı sonucuna varılmıştır.

Gebler ve Wisely (1943) tarafından herhangi bir eritici kullanmaksızın düşük sıcaklıklarda sinterlendiği halde gözeneksiz mekanik dayanımı yüksek, genleşmesi düşük ve aynı zamanda elektriksel özellikleri iyi olan bir ürün elde etmek amacıyla; talk, magnezit, kaolen, plastik, kil, Al(OH)₃ gibi hammaddelerden çeşitli kompozisyonlar hazırlanmıştır (Gebler and Wisely, 1943). Elektriksel özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmemesi için alkali kullanmaktan kaynaklanmıştır. 1300°C, 1350°C ve 1400°C de pişirilen karışımlardan 1400°C'de pişirilenlerin çoğu erimiştir. Diğerlerinden su emmesi en düşük olan 4 tanesi seçilmiş, hammaddelerin bir kısmı 1200°C de kalsine edilerek geri kalan ham kaolen ve plastik kil ile karıştırılmıştır % 23 sulu çamurdan ekstruder ile çubuklar çekilmiş, % 8 nemli fazdan 703 kg/cm² basınçta peletler basılmış ve kurutulan örnekler 1300°C de pişirilmiştir. Her bir ürünün fiziksel özellikleri saptanmış olup aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur. Ürünlerin yoğunlukları = 2,2-2,4 g/cm³, eğme dayanımları = 935-1287 kg/cm², ısı genleşme katsayıları (oda sıcaklığı ile 300°C arasında)

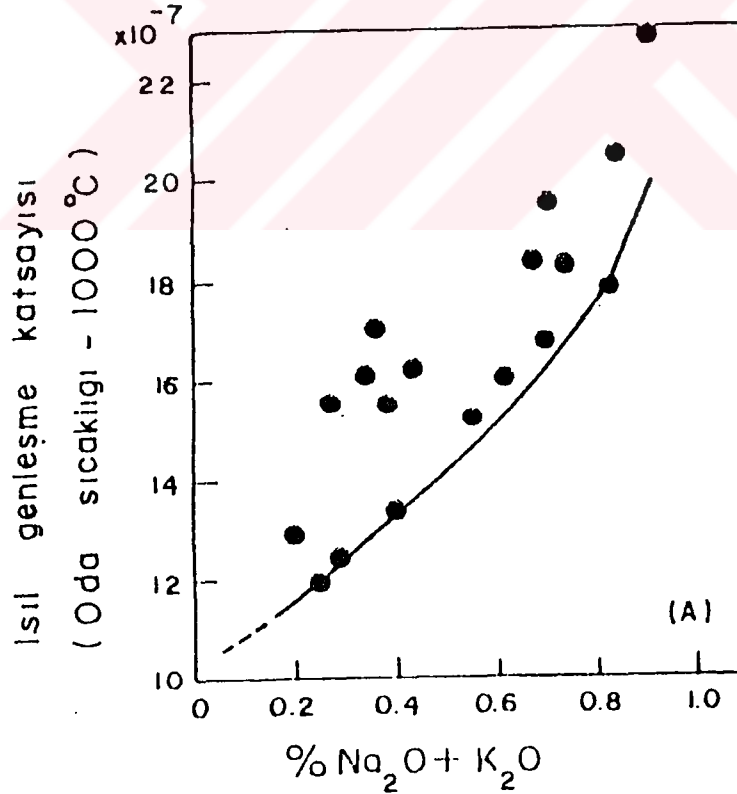
= $0,87-0,98 \times 10^{-6}$, kayıp faktörleri = $0,115-0,325$, dielektrik sabitleri (1MHz'de) = $4,7-5,5$, dielektrik kuvvetleri = $7870-8660$ V/mm ve su emmeleri = % $0,00-0,03$ arasında değişmiştir. Isıl şoka dayanımlarını saptamak için 200°C den başlanıp 50°C 'er derece arttırılarak her sıcaklıktan 30°C deki suya ani soğutma yapılmış böylece numuneler çatlamadan $350^{\circ}\text{C}-400^{\circ}\text{C}$ ye kadar çıkılmıştır. Sonuç olarak yeterli bir mekanik dayanım, düşük genleşme, iyi bir ısı şok dayanımı gösteren ve kabul edilebilir bir sıcaklık aralığında vitrifiye olan kordierit bünyelerin, hammaddelerin bir kısmını önceden kalsine etmek suretiyle hazırlanabileceği gösterilmiştir.

Thiess (1943) tarafından, vitrifikasyonu sağlamak için kordierit hammaddelerine feldspat, beril, spodumen, nefelin siyenit gibi eriticiler eklenerek 28 karışım hazırlanmıştır. Bunlar döküm ve ekstrüzyonla şekillendirilerek 1350°C , 1400°C ve 1430°C de gazlı fırında pişirilmiştir, Su emmeleri = % $0-21$, eğme dayanımları = $562-773$ Kg/cm^2 ve dielektrik kuvvetleri = $1378-5825$ V/mm arasında değişen çeşitli kordierit bünyeler elde edilmiştir. Bu araştırmada feldspat, nefelin siyenit ve feldspat-ZnO eritici olarak katıldığı zaman daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Diğer eriticiler de vitrifikasyonu sağladığıysa da yüzeyleri kendiliğinden sızlanmamış sinterlenme aralıkları çok dar bulunmuştur. Feldspat, kuvars ve kilden oluşan diğer elektroporselenlerle karşılaştırıldığında çok daha iyi mekanik, elektrik, dilatometrik ve ısı şok özellikleri gösterdiği görülmüştür.

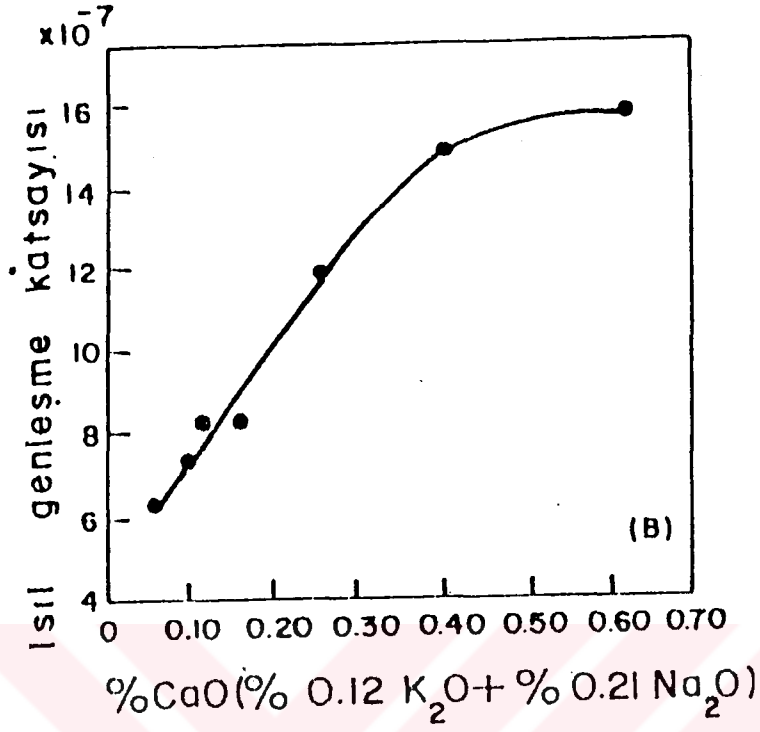
Beals, ve Cook (1952) tarafından hammaddeler olarak sierramik talk (Al_2O_3 oranı yüksek talk), Florida kaoleni, alumina, Ottawa flinti (kuvars) seçilerek sulu ortamda öğütüldükten sonra kurutulmuş 351 kg/cm^2 de peletler halinde basılmıştır. 1300°C , 1350°C ve 1400°C de pişirilen peletlerde X-ışını kırınımı ile kordierit dönüşüm yüzdeleri ve interferometre ile ısı genleşme katsayıları bulunmuştur. Kordierit yüzdeleri % $38-97$ arasında (Şekil-3) ve genleşme katsayıları = $0,98-5,05 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ arasında (Şekil-2) değişmiştir. Şekiller incelendiğinde kordierit yüzdesi arttıkça ısı genleşme katsayısının azaldığı açıkça görülmektedir. Bazı bünyelerde 140°C ye kadar yapılan interferometrik ölçümlerde küçülme gözlenmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak, genleşme katsayısının düşük olması için 1350°C ile 1450°C arasında bir sinterlenme sıcaklığı seçilmesi gerektiğine karar verilmiştir. 1350°C 'nin altında oluşan kordierit yüzdesinin düşük olduğu

ve 1450°C'nin üzerinde ise kordieritin forsterit ve müllite dönüşmesi nedeniyle genişleme katsayısında bir artış olduğu belirtilmiştir (Öcal, 1985; Fesligil, 1983; Yaman, 1988).

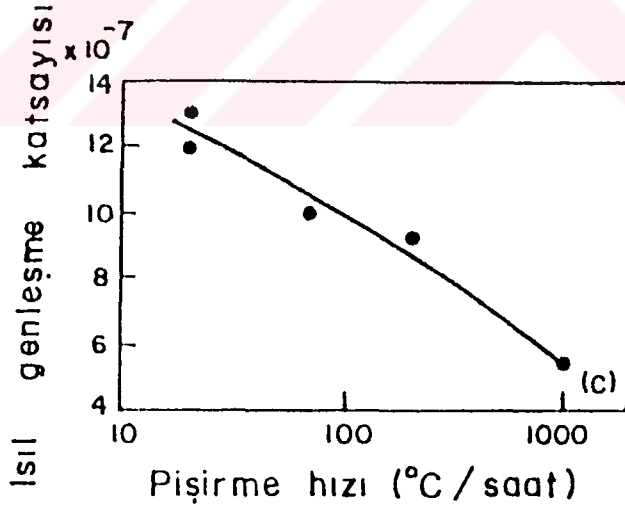
Lachman et al., (1981) tarafından, ekstrüzyonla ısı genleşme katsayısı arasındaki ilişki incelenmiştir. Hammadde olarak kaolen, talk, alumina $Al(OH)_3$ ve SiO_2 kullanılmıştır. Ekstrüzyon esnasında anizotropik hammadde taneciklerinin ekstrüzyon eksenine paralel dizilmesi sebebiyle, pişme sonucu oluşan kordierit kristallerinin de aynı yönlenebilirliği gösterdiği ve bunun çok düşük bir ısı genleşme katsayısı sağladığı bulunmuştur (Paolo et al., 1993; Sundar et al., 1993). Ayrıca, artan alkali ve CaO miktarları ısı genleşme katsayısının artmasına (Şekil 2.13 ve 2.14) ve artan pişirme hızı ise katsayının azalmasına (Şekil 2.15) sebep olmaktadır.



Şekil 2.13. Isıl genleşme katsayısına "alkali" etkisi



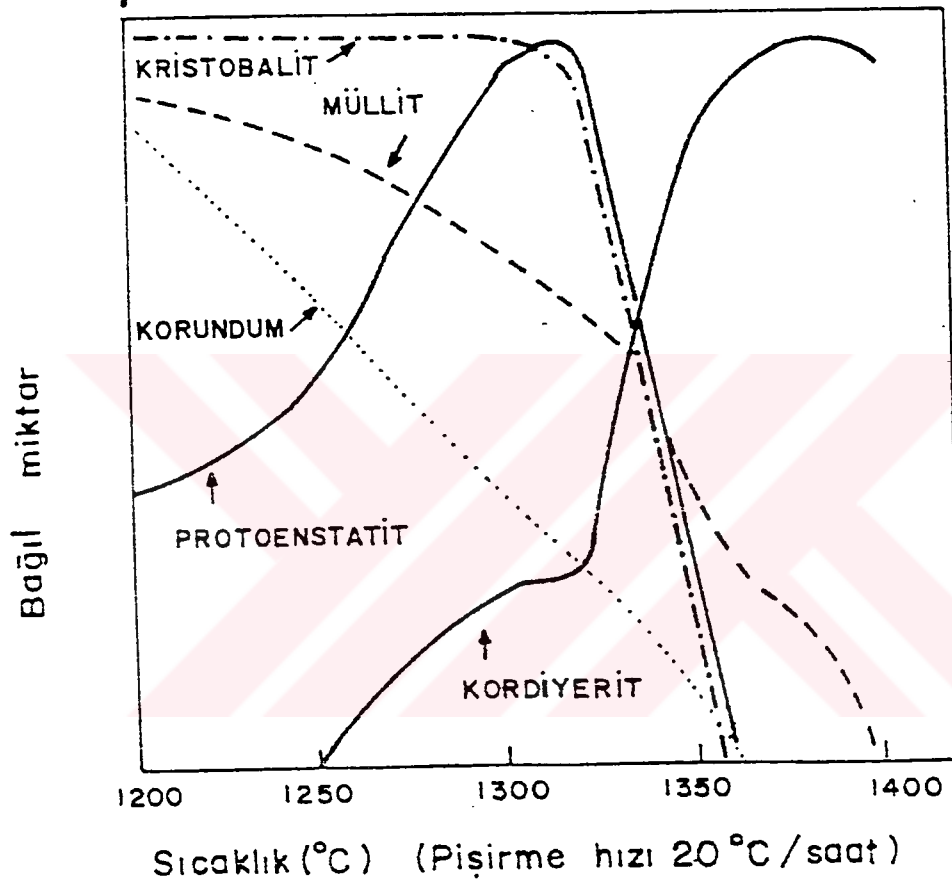
Şekil 2.14. Isıl genleşme katsayısına "CaO" etkisi



Şekil 2.15. Isıl genleşme katsayısına "pişirme hızının" etkisi

Düşük genleşmeli bileşimlerin MgO ve Al₂O₃ bakımından biraz zengin olabileceği de belirtilmiştir. Isıl genleşmenin yanı sıra sıcaklık artışıyla oluşan fazlar ve bunların bağlı miktarları X-ışını kırınımı yöntemiyle saptanmıştır.

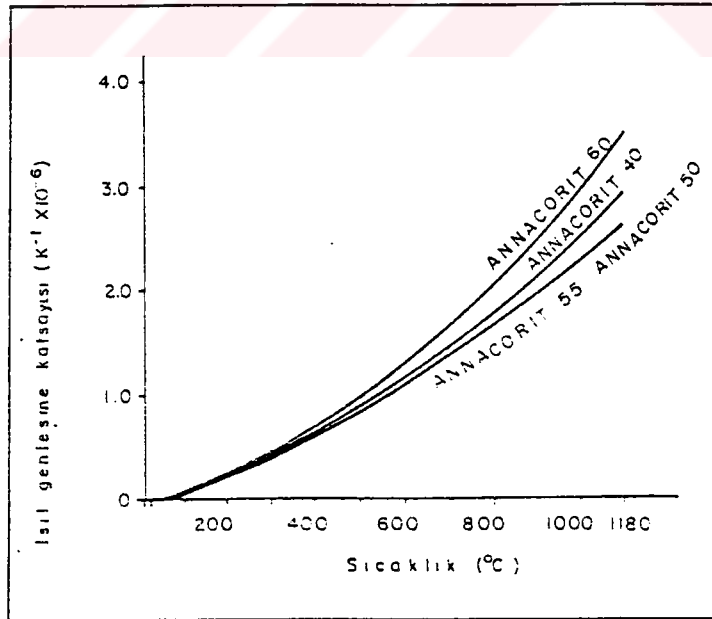
Şekil 2.16'da görüldüğü gibi ortamdaki mullit, protoenstatit, kristobalit ve korundum fazları azalırken kordierit fazı özellikle 1350°C e yakın sıcaklıklarda hızla artmaktadır.



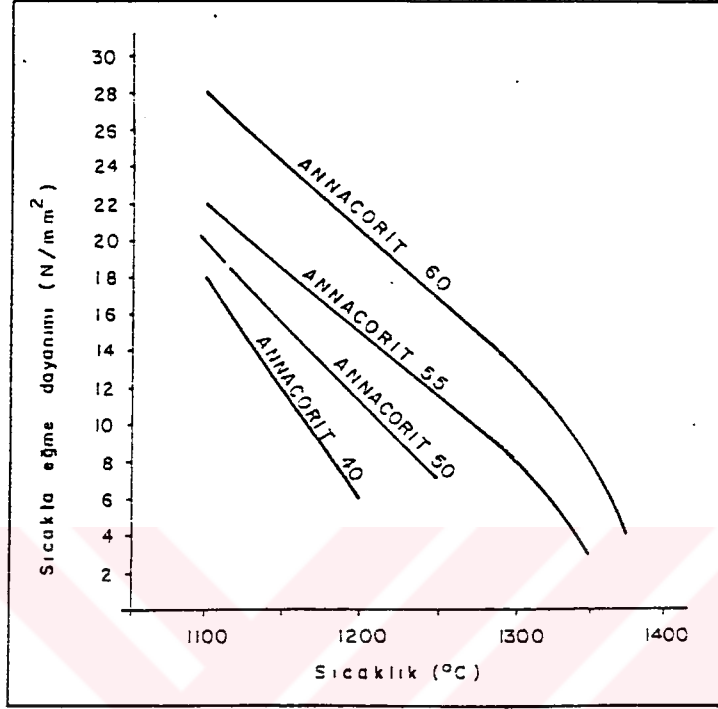
Şekil 2.16. Pişirme esnasında kordierit karışımındaki fazların sıcaklıkla değişimi

Refrakter amaçlı kordierit üretimi üzerinde çalışan Pankratova Poluboyarinov ve Zainots tarafından, % 50 kordierit grog ve % 50 bağlayıcı kullanılarak plastik ve yarı kuru yöntemlerle şekillendirilen örnekler 1350°C de sinterlenmiştir (Pankratova et al., 1962). Grogun % 11,5 MgO içermesine karşın, bağlayıcı, kil ve magnezitten oluşmuştur. Grogun su emmesi = % 8-10 ve tane iriliği dağılımı = % 57'si 0,5-3mm ve % 43'ü 0,5 mm'nin altında olarak verilmiştir. 150 kg/cm² de preslenip şişirilmiş tuğlaların refrakterliği 1460°C, 2 kg/cm² yük altında refrakterliği başlangıç için 1320°C, 1360°C -1380°C; arası

için ve 1420°-1440°C arası için % 40 olarak bulunmuştur. Toplam küçülme : % 1,5-5,8, 1350 °C deki yeniden ısıtma küçülmesi % 1,1 ve 1250°C de % 0,6 olarak saptanmıştır. Tuğlalar 850 °C ye ısıtılıp suda soğutulularak yapılan ısıl şoku dayanım deneyinde 250 tekrara dayanmış, genişleme katsayıları = $1,1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, ortalama 150 poroziteleri % 34,4 , yoğunlukları: $1,63 \text{ g/cm}^3$, basma dayanımları 125 - 242 kg/cm^2 ve eğme dayanımları 50-40 kg/cm^2 olarak belirlenmiştir. Jelacic ve Kacian (1967) tarafından da kordierit refrakter tuğlalar konusunda çalışılmış , sinterlenme esnasında her ne kadar müllit, forserit ve spinel oluşuyorsa da 1350°-1450°C arasında kararlı bileşiğin kordierit olduğu saptanmıştır (Konz, 1983). Magnezya, kaolen, plastik kil ve şamottan oluşan ve 1380°C de pişirilen ürünlerin ısıl genişleme katsayıları $1,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ve ısıl şoka dayanımları döner fırında 3 saatlik periyotlarla 960°C den 3000 kez ani soğutma olarak bulunmuştur. Kordieritin en çok kullanıldığı yerlerden biri olan fırın iç malzemesi olarak tüketim giderlerinin azaltılması amacıyla Konz (1983) tarafından yapılan çalışmada kordieritin yanı sıra bünyede % 40-60 arası müllit oluşturulmuştur. Böylece bünyenin ısıl genişleme katsayısının çok az artmasına karşın refrakterliği ve sıcakta eğme dayanımı belirgin bir şekilde artmıştır (Şekil 2.17-18).

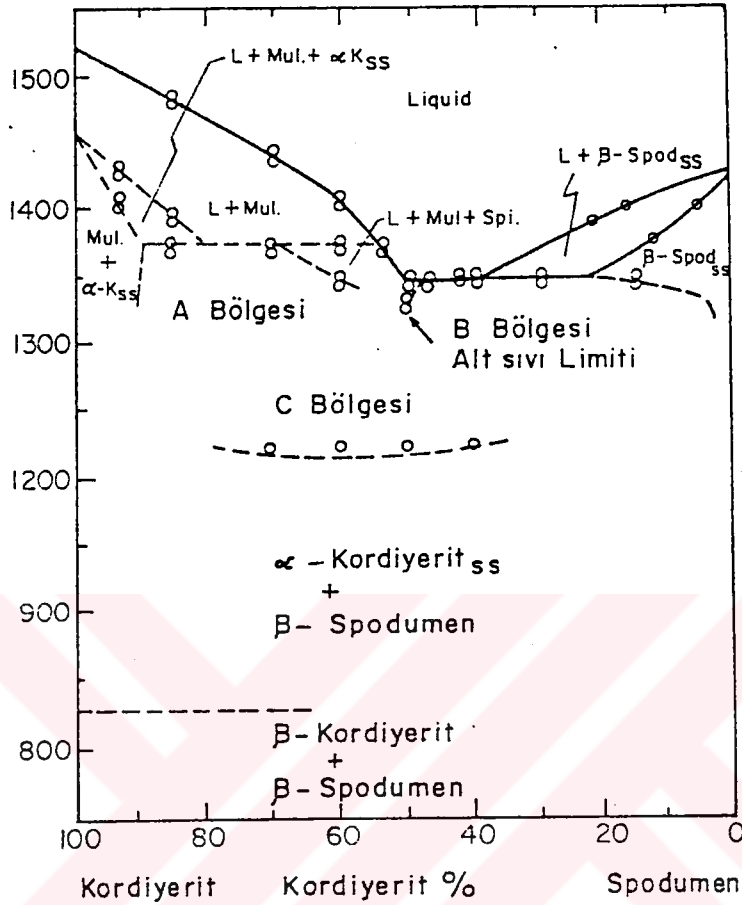


Şekil 2.17. % 40-50 arası müllit içeren kordierit – müllit bünyelerin ısıl genişleme katsayılarının sıcaklıkla değişimi



Şekil 2.18. % 40-60 arası mullit içeren kordierit – mullit bünyelerin sıcakta eğme dayanımlarının sıcaklıkla değişimi

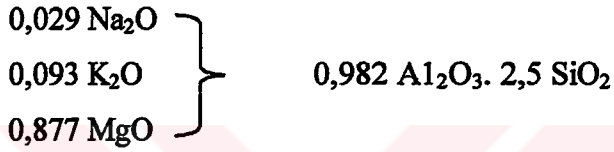
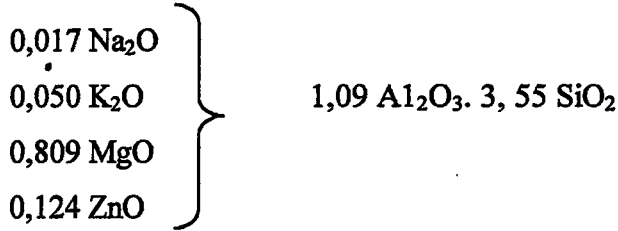
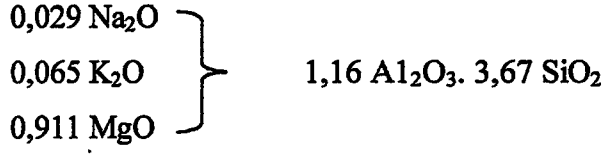
β -Spodumenin ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ısı genleşme katsayısı en düşük seramiklerden biri olması dikkate alınarak Karkhanavala ve Hummel (1953)² tarafından Li_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 dördümlü faz diyagramında Kordierit = Spodumen ara bağlantısı 800° - 1550°C arası sıcaklıklarda incelenmiştir (32). % 40-50 kordierit içerikli bileşik 1347°C de düz bir minimum vermiş, 1421°C de β -Spodumen kongruent erime göstermiş ve 1530°C de de kordierit tamamen erimştir. Düşük sıcaklıklarda μ -kordierit ve β -spodumen arasında bir seri yarı kararlı katı çözelti olduğu gözlenmiş, yüksek sıcaklıklarda kordierit ve spodumenin yanı sıra spinel, müllit ve korundumun da ortaya çıktığı bulunmuş ve sonuç olarak her iki sıcaklıkta da en az iki fazın var olduğu (Şekil 2.19) ve β -Spodumenin ısı genleşme katsayısının çok düşük olmasına rağmen bileşiğin ısı şoka dayanımında bir artış olmadığı belirlenmiştir.



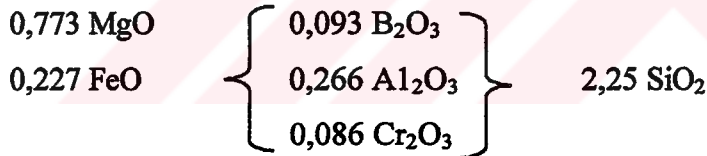
Şekil 2.19. Kordierit – Spodumen ikili faz diyagramı

2.6.3. Kordieritin Sırlanması

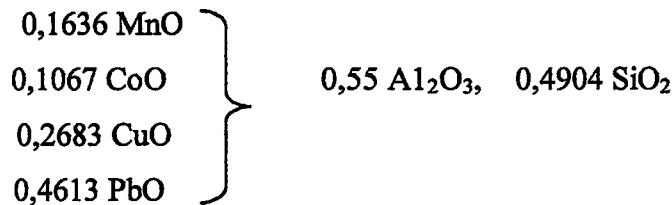
Kordieritin genleşme katsayısı çok küçük olduğundan tek pişirimle bünye üzerinde olgunlaşabilecek bir sır üretmek son derece güçtür. Thiess tarafından kordierit karışımına, feldspat yada. nefelin siyenit gibi baz eriticiler katılarak bünyenin kendi kendine sırlanmasının mümkün olduğu bulunmuştur (Theiss, 1943). Bu bünyelerde, sodyumun, pişirme sıcaklığında buharlaşıp bünyenin yüzeyinde silika ile tepkimeye girerek sırlanmayı gerçekleştirdiği sanılmaktadır. Bu teknik için aşağıdaki kompozisyonlar önerilmiştir (Singer and Singer, 1972).



Yine, Thiess (1943) tarafından, moleküler formülü aşağıda, verilen, başarılı bir sır bileşimi geliştirilmiştir.



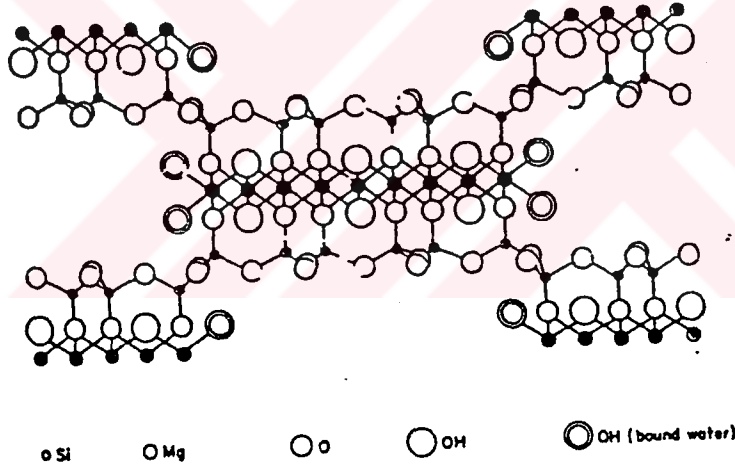
Thomas et al., (1945) tarafından, pek çok sırla-kordierit arasında önemli ölçüde etkileşim olduğu, derin bir içe işleme ve bir ara tabaka oluşumu sağlanarak kordierit ve sırn oluşumunun geliştirilebileceği bulunmuştur (Thomas et al., 1945). Kristalin fazın özgül hacmi, geri kalan camdan yüksek olduğundan, kristalleşme anında meydana gelen genişleme, camın soğuma esnasındaki küçülmesini karşılar. Aşağıda tersinir genişleme katsayısı $7,3 \cdot 10^{-6}$ olan bir sır verilmiştir (Harman, 1944).



2.6.4. Sentetik Kordierit Üretiminde Kullanılan Endüstriyel Hammadeler

2.6.4.1. Sepiolit

Sepiolit; Attapulgit – Paligorsgit – Sepiolit grubuna ait bir kil mineralidir. Sepiolit liflerinin uzunluğu 0.2 μm ile 25 μm arasında değişmekte olup kristal yapısı ortorombiktir ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 'dir. $a = 13.4 \text{ \AA}$, $b = 26.8 \text{ \AA}$, $c = 5.28 \text{ \AA}$). Ancak Ampandrandava ve Çin sepiolitleri buna istisna teşkil etmekte olup bunlarda lif uzunluğu mm ve hatta cm mertebesine kadar ulaşabilmektedir. Liflerin genişliği genellikle 100-300 Å arasında, kalınlıkları ise 50-100 Å arasında bulunur (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Sepiolit mineralinin yapısı

Renk; beyaz, krem, pembe ve organik madde içeriğine bağlı olarak Sivrihisar güney Neojen Havzasındaki bazı türlerde olduğu gibi koyu kahverengi veya siyahımsı olabilir. Ampandrandava ve Çin sepiolitleri gibi bazı uzun lifli yapılar ise krizotil benzeri beyaz veya açık sarı renklidir. Sepiolitin yoğunluğu 2-2.3 g/cm^3 civarındadır. Çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman 1 g/cm^3 'ün altına düşebilir ve bunlar suda yüzme özelliği gösterirler. Mohs sertliği 2-2.5 arasında, ortalama kırma indisi 1.50 olup negatif biaksiyal optik bir işaret verirler.

Sepiolit yapısını tanımlamaya yönelik ilk çalışma Longchambon (1937) olup, daha sonra Nagy ve Bradley (1955) bir amfibol zinciri oluşturacak şekilde bağlanmış iki proksen zincirinden teşekkül eden ilk yapısal modeli ileri sürmüşlerdir. Kısa bir süre sonra ise; Brauner ve Preisinger (1956) üç proksen zincirinin birleşerek iki amfibol zinciri oluşturduğu modellerini geliştirmişlerdir. Bu iki model, kristal boyutu yönüyle aynı olmasına karşılık oktahedral katyon sayısı Nagy ve Bradley modelinde 8, Brauner ve Preisinger modelinde ise 9'dur. Bunun yanında Brauner ve Preisinger modelinde hidroksil sayısı 6'ya karşılık 4, zeolitik su molekülü sayısında 8'e karşılık 6'dır. Buna göre sepiolit lifsi yapısı, talk benzeri zincirlerden ileri gelmekte olup iki tabaka silika tetrahedral birimi oksijen atomları vasıtasıyla merkezi olarak bulunan magnezyumlu oktahedral tabakaya bağlanmaktadır. Tetrahedral tabakalar süreklilik göstermesine karşılık her altı tetrahedral birimde bir kez bunlar ters dönmektedir. Bu dizilim, lif ekseni boyunca kanal yapısının oluşmasına neden olmaktadır. Su ve diğer sıvı ve gazların girişine uygun olan bu kanalların kesiti $3.6 \times 10.6 \text{ \AA}$. Sepiolitin yapısında üç tip su molekülü tanımlanmıştır:

- 1) Kanal içerisined veya yüzeyde hidrojen bağları ile bağlanmış absorbe su. Bu zeolitik su olarak tanımlanır.
- 2) Talk benzeri zincirlerin kenarlarında bulunan ve oktahedral katyon koordinasyonunu tamamlayan kristal suyu
- 3) Yapı (bünye) suyu veya hidroksil grupları.

Paligorskit-sepiolit mineralleri dioktahedral ve trioktahedral mineraller arasında geçiş sağlamakta ve ara üyeler lifsi yapıya sahip bulunmaktadır. Düzlemsel (tabakalı) yapıdan lifsi yapıya geçiş, yapısal boşluk sayısının artışına bağlıdır. Oktahedral boşluk sayısı $1/9$ olduğunda sepiolit yapısı, $1/5$ olduğunda ise paligorskit yapısı ortaya çıkar. Nagy ve Bradley modeline göre sepiolit yapısal formülü;



Brauner ve Preisinger modeline göre ise;



Çeşitli sepiolitler için hesaplanmış yapısal formüllerin bir çoğu, tetrahedral tabakada Si^{+4} 'nın Al^{+3} ve Fe^{+3} tarafından az miktarda yer değiştirdiğini göstermektedir. Magnezyum ise, oktahedral pozisyonların % 90 ile % 100'ünü doldurmaktadır.

Magnezyum sepiolit en yaygın bulunan tür olmasına rağmen, diğer türler de belirlenmiştir. Rogers ve diğerleri (1956) oktahedral pozisyonların % 19'unun Al^{+3} ile doldurulmuş bulunduğu alüminyumlu sepioliti tanımlamışlardır. Xylotile (Demir Sepiolit) de tetrahedral Si^{+4} , kısmen Fe^{+3} ile yer değiştirmiş olup yapıda ortaya çıkan elektriksel yük eksikliği, oktahedral tabakada Mg^{+2} yerine Fe^{+3} yer değiştirmesi ile denkleştirilmektedir. Nikelli sepiolit veya Falcondoite, oktahedral tabakada % 9.78 NiO_2 içermektedir. Ayrıca, sodyumlu sepiolit (loughlinite) de tanımlanmıştır. Türkiye'de şimdiye kadar tanımlanmış farklı türler, Eskişehir-Mihalçık-Killik mevkiindeki loughlinite ile Ankara-Beypazarı-Karaşar ve Uşakgöl yaylası mevkiilerindeki Al-Fe sepiolit oluşumlarıdır (İrkeç 1992).

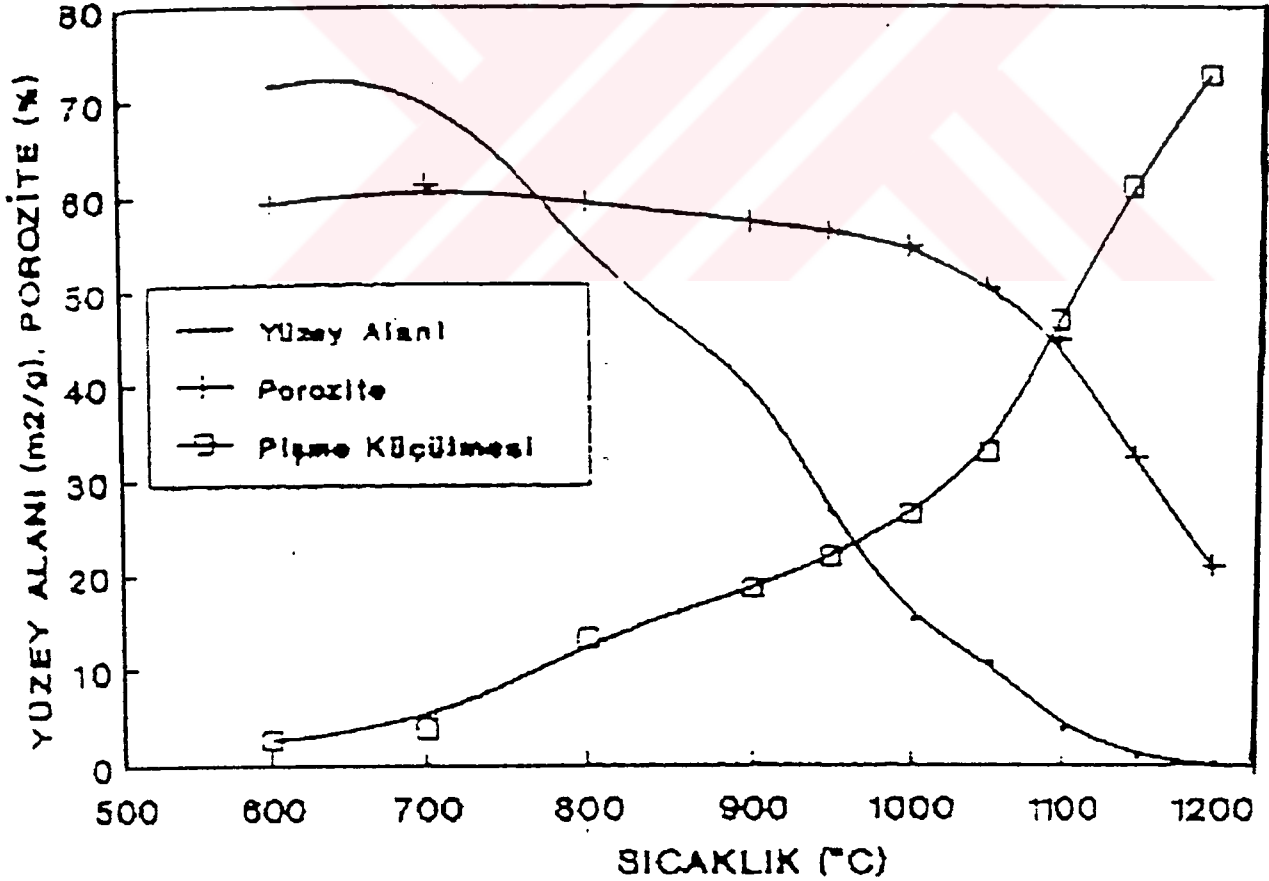
Çizelge 2.5. Bazı lületaşı sedimanter sepiolit ve atapulgitlerin kimyasal bileşimi
(İlkeç, 1995)

	Lületaşı (1)	Lületaşı (2)	Sedimanter Sepiolit (3)	Sedimanter Sepiolit (4)	Hidrotermal Sepiolit (5)	Paligorskit (6)	Atapulgit (7)
SiO_2	52.90	53.02	55.97	60.60	57.00	50.65	55.86
MgO	25.89	23.13	22.81	22.45	10.10	7.75	9.20
Al_2O_3	0.27	0.19	1.56	1.73	8.50	11.97	10.54
Na_2O	-----	0.02	0.12	0.16	3.70	-----	0.68
K_2O	-----	0.02	0.27	0.58	1.20	-----	0.05
Fe_2O_3	0.36	0.51	0.77	0.62	2.50	7.45	3.23
MnO	-----	-----	0.02	-----	0.20	-----	-----
TiO_2	-----	-----	0.12	-----	0.30	0.20	0.47
CaO	0.01	0.06	0.57	0.40	2.00	0.14	1.56
A.Z	20.55	21.63	17.75	13.22	13.35	20.28	17.84

1.Eskişehir-Sepetçi, 2. Konya – Yunak, 3.Eskişehir – Sivrihisar, 4. Vallecas Sepioliti-Ispanya, 5. Bolu-Kıbrısık, 6. Paigorskit, 7. Atapulgit.

2.6.4.1.1. Kahverengi Sepiolitin Sinterleşme Davranışı

Kahverengi sepiolitin sinterleşme davranışı incelendiğinde pişme küçülmesi 600 °C – 700 °C sırasında sabit kalıp 700 °C'den itibaren hidroksil suyunun terk etmesiyle pişme küçülmesi artmakta ve 1000 °C – 1200 °C'de yaklaşık % 30'a ulaşmaktadır. 600 °C – 700 °C arasında hidroksil suyunun bünyeyi terk etmesiyle 70 – 75 m²/g olan yüzey alanı, sıcaklığın artışıyla belirgin bir şekilde azalmaktadır. Aynı zamanda 600 °C - 1000 °C arasında kahverengi sepiolitteki porozitenin pek fazla değişmediği % 50 – 60 oranında sabit kaldığı ve daha yüksek sıcaklıklarda ise belirgin bir düşme tespit edilmiştir (Şekil 2.21) (Arık ve Sarıtaş, 1995).



Şekil 2.21. Sinterleşmiş kahverengi sepiolitin çeşitli seramik özellikleri

2.6.4.1.2. Sepiolitin Kullanım Alanları

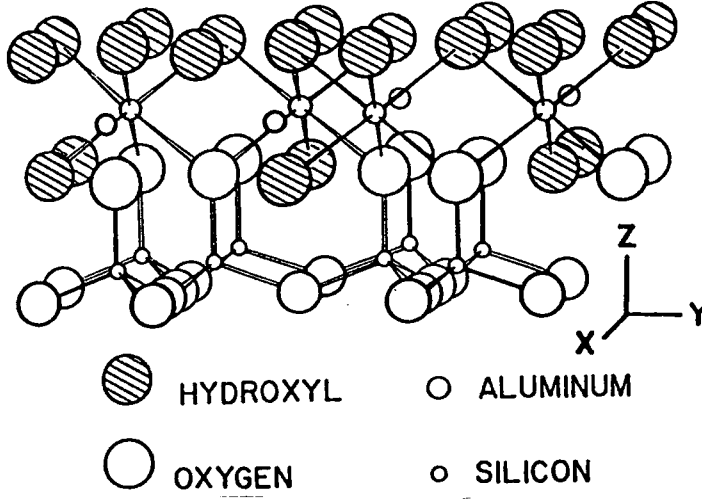
Sepiolit minerali, sahip olduğu adsorban, reolojik ve katalitik özelliklerinden dolayı bir çok endüstriyel sahada uygulama alanları bulmaktadır. Yumrulu sepiolitler genellikle pipo, sigara ağızlığı yapımı yanı sıra kolye, bilezik, küpe gibi takı eşyaları, tesbih, biblo gibi süs eşyalarının yapımında kullanılmaktadır.

Endüstriyel tip sepiolitler ise; leke çıkarma işlemlerinde, elektrik sanayiinde, katalizör imalinde otomobil sanayiinde yakıt temizleme işlerinde, füze ve diğere uzay araçlarının başlık ve iç kaplamalarının yalıtımında nebati ve madeni yağlar ile şurupların arıtılmasında emici etken madde olarak, petrol arama sondajlarında, askeri mühimmat imalinde, kağıt ve porselen sanayiinde, kozmetik sanayiinde, zirai ilaçlarda, lastik sanayiinde ve evcil hayvanların altma yaygı malzemesi olarak kullanılmaktadır (Ruit-Hitzky, Fripiat, 1976; Serratos, 1979).

2.6.4.2. Kaolen

Kaolen, en yaygın kil minerallerinden olup 1:1 tipli tabaka yapılı alümina silikatlardandır. Bu tabakaların kalınlığı 7 Å mertebesindedir. Kaolinit, bir tetrahedral ve bir de oktahedral tabakadan oluşur. Oktahedral pozisyonu 2/3'ü Al⁺³ iyonları; tetrahedral pozisyonunun ise Si⁺⁴ iyonlarınca doldurulmuştur. Al⁺³ iyonları X eksenine paralel olacak şekilde iki sıra boyunca düzenlenmişlerdir.

Oktahedral kenarların herbirinin üçüncü sırası boştur. Hidroksil iyonları oktahedral anyonların yüzey düzlemini ve her bir 7Å'lık tabakadaki anyonların içindeki düzlemin 1/3'ünü oluşturur (Şekil 2.22) (Van Reeuwijk, 1978; Kılıç, 1997).

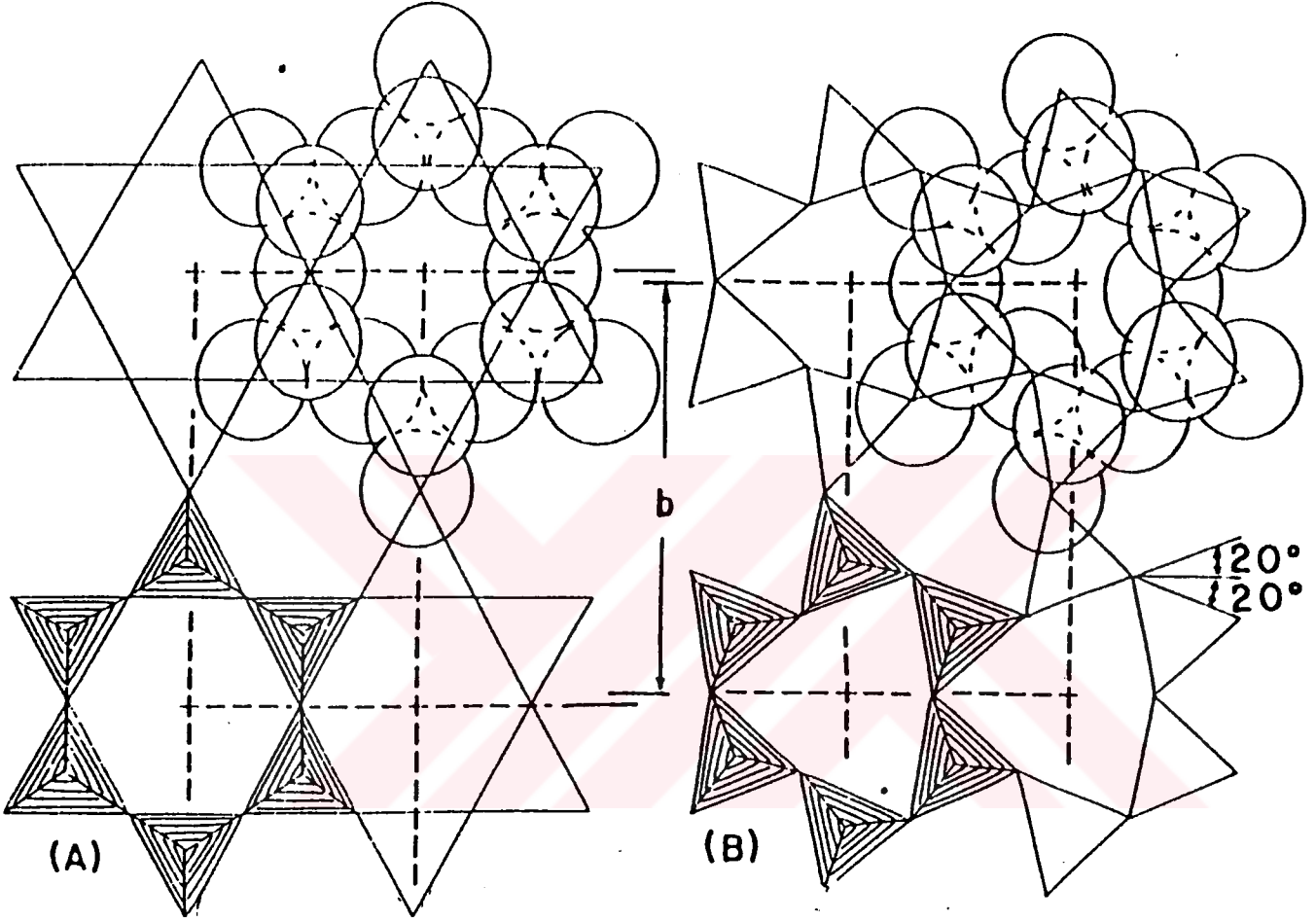


Şekil 2.22. Kaolenin tabakasının a-ekseni boyunca görülen ideal yapı diyagramı (Kılıç, 1997).

Yüzey hidroksilleri bitişik tabakadaki oksijen katmanını kendi hidroksilleri aracılığıyla bağlamıştır. Her bir “üç oktahedral birim tabakası”dan iki birim tabakasını Al^{+3} iyonlarınca “elektronötrallite” kuralına göre doldurulmuştur. Bu pozisyondaki oktahedral birim tabakalarına dioktahedral tabakası denir. Şayet Al^{+3} yerine yapıda +2 değerlikli demir ve magnezyum elementleri yer aldığında, “elektronötrallite” kuralına göre “üç oktahedral birim tabakası” tamamen dolu olacaktır. Bu pozisyondaki dolu olan oktahedral tabakalara trioktahedral tabaka denir. Oktahedral tabaka; silika yani tetrahedral tabaka yapısının boyutlarının tayininde hakim rol oynar (Kılıç, 1997).

Tetrahedra’nın birbirini takip eden dönmesi, tetrahedral tabaka boyutlarını azaltır. Kaolenit tabaka paketlenmesi üç yapısal özellik tarafından kontrol edilir:

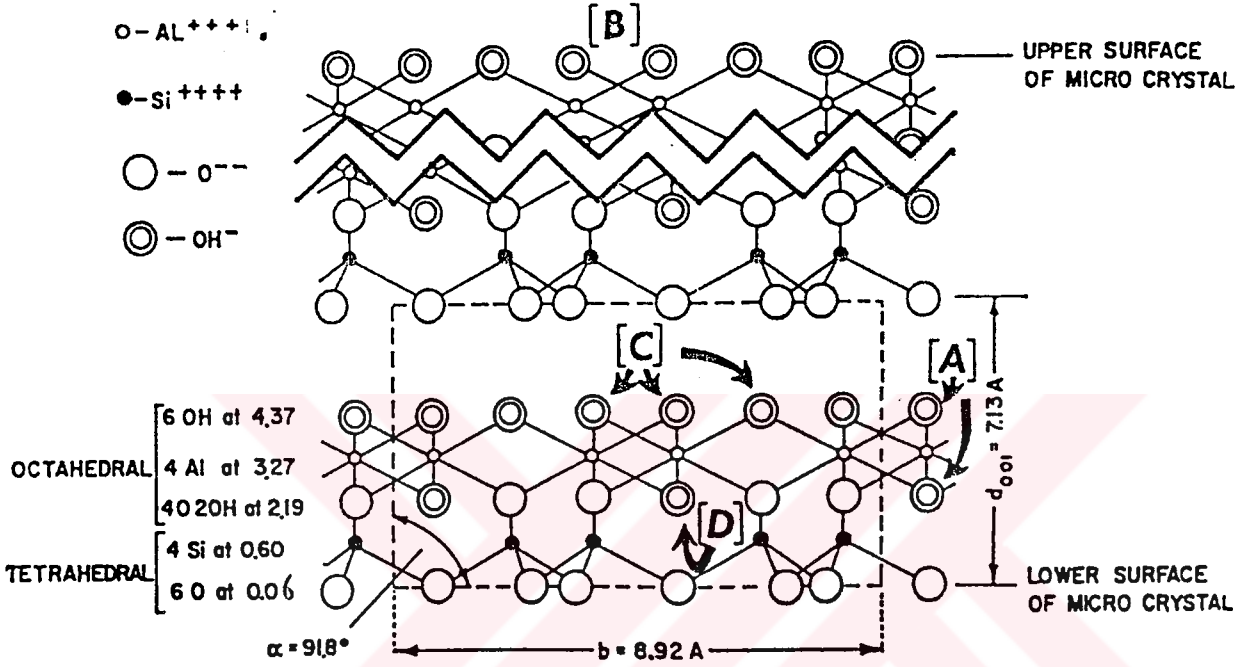
1. Fazla yüklü Si^{+4} ve Al^{+3} katyonları arasında itme,
2. Tabakalar arasındaki bağları kuvvetlendirmek üzere bitişik tabakadaki hidroksillere doğru bazal oksijen rotasyonu,
3. Bazal oksijen yüzeyindeki, büzülmenin bitişik hidroksil yüzündeki büzülme ve kıvrılmayla uyuşması (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. İdeal bir kağıt düzlem yapısı (A) içerisindeki Si-O tetrahedral düzeni ve kaolen içerisinde bulunan ditrigonal düzenlenme (B), (Kılıç, 1999).

Kaolenit tabakalarını birbirine bağlayan temel güç olarak başlangıçta “hidrojen bağı” dikkate alınmıştır. Son araştırmalar hidroksil-oksijen (OH-O) hakim elektrostatik bağıdır. Bunda (O)’ler diğer tabakalardaki katyonlara bağlanmıştır.

Kaolenit yapısı iki dahili hidroksil yüzeyine sahiptir. Bu yüzey hidroksilleri tabakaya hemen hemen dik durumda ve bitişik tabaka oksijenlerine bağlanmıştır (Şekil 2.24.).



Şekil 2.24. Bir mikro kristal yapı içerisinde yer alan düzenli dizilişe sahip (100) yüzeyi üzerindeki kaolenin yapı görünümü ([A] ve [B] Dıştaki hidroksilleri, [C] iç yüzey hidroksilleri, [D] içteki hidroksilleri göstermektedir) (Kılıç, 1999).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Hammaddeler

3.1.1. Kaolen

Remblend tipli bu hammadde "ECC International (İngiltere)" isimli firmadan Eczacıbaşı Doğa Maden Sanayii ve Ticaret AŞ. vasıtasıyla temin edildi. Bu madde sentetik kordieritin üretiminde Al_2O_3 ve SiO_2 kaynağı olarak kullanıldı. 1000 gr sentetik kordierit üretiminde gerekli olan kaolen miktarı stokiometrik olarak hesaplanarak 429 gr kaolene ihtiyaç duyulduğu belirlendi. Bu miktarda kullanılan Remblend tipli kaolenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1'de detaylı olarak verildi katoloğundan alınmıştır).

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaolenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal Analiz	% Kütle	SiO_2	48.00
		Al_2O_3	36.56
		Fe_2O_3	0.92
		TiO_2	0.05
		CaO	0.07
		MgO	0.30
		K_2O	2.00
		Na_2O	0.10
		K.K	12.0

Çizelge 3.1'in devamı

Minerolojik Bileşim	% Kütle	Kaolinit	83
		Mika	13
		Feldspat	2
		Diğer Mineraller	2
Partikül Boyut Dağılımı	% Kütle	> 53 μ m (max.)	0.25
		> 8 μ m	19
		<2 μ m	39
Mukavemet Modülü	% 80 Oranında Bağıl Nemli	MNm ⁻²	0.5
		P.s.i	70
	110°C'de Kurutulmuş	MNm ⁻²	1.1
		P.s.i	155
Döküm Özellikleri	Döküm konsantrasyonu	% Katı Kütle	66.5
	% Kütle P84	0.5 Pa.s	0.48
	Döküm Hızı	Mm ² /dak.	1.90
Pişirilme Özellikleri	% Absorpsiyon	1180°C	16.5
		1280°C	9.5
	% Parlaklık	1180°C	82
		1280°C	83
	% Bütülme	1180°C	7
		1280°C	10.5

3.1.2. Sepiolit

Sepiolit sentetik kordierit üretiminde MgO kaynağı olarak kullanıldı. 1000 gr sentetik kordierit elde etmek için gerekli olan sepiolit miktarı stokiometrik olarak

hesaplandı ve 456 gr kalsine edilmiş sepiolite gereksinim duyulduğu belirlendi. “Mayaş Madencilik Yatırımları Sanayii ve Ticaret AŞ. (Eskişehir)” firmasından temin edilen “Kahverengi Sepiolit”in kalsinasyon öncesi ve sonrasına ait kimyasal bileşimi ve mineralojik özellikleri Çizelge 3.2’de ve kalsinasyon sonrası kalsine sepiolitın kimyasal bileşimi (Stokiyometrik olarak belirlenen) Çizelge 3.3’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan “Kalsine Edilmemiş Kahverengi Sepiolit”in kimyasal bileşim ve mineralojik özellikleri

% Kimyasal Bileşim								
SiO ₂	Al	K	Mg	Fe	Ca	CO ₃	K.K.	Su Abs.
49.9	0.600	0.113	13.2	0.284	0.178	1.1	22.8	1.3 Kat
% Mineralojik Bileşim								
CaCO ₃	Dolomite	Sepiolit	Smektit ve İllit Mineralleri	Diğer (Tuzlar, Oksitler ve Silikatlar)				
< 1	1 - 2	85 ± 5	5 - 10	2 - 3				

Çizelge 3.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan “Kalsine Edilmiş Kahverengi Sepiolit”in kimyasal bileşimi

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO
67.593	1.535	0.184	29.801	0.550	0.337

3.1.3. Kalsine Alümina (Al_2O_3)

Kalsine alümina sentetik kordierit üretiminde Al_2O_3 kaynağı olarak kullanıldı. 1000 gr sentetik kordierit elde etmek için gerekli olan kalsine alümina (SRM 30 GRADE) miktarı stokiometrik olarak hesaplandı ve 186 gr olarak belirlendi.

Hindistan'dan ithal edilen bu ürün Eczacıbaşı Doğa Maden Sanayii ve Ticaret AŞ. firması aracılığıyla temin edildi. Çalışmalarımızda kullandığımız bu hammaddenin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de verilmektedir.

Çizelge 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan "Kalsine Alümina"nın (SRM 30 GRADE) kimyasal özellikleri

% Kimyasal Bileşim					
Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K.K.
99.500	0.330	0.020	0.020	0.007	0.200

Çizelge 3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan "Kalsine Alümina"nın (SRM 30 GRADE) fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler					
Kalsinasyon derecesi	BET Spesifik Yüzey Alanı	Özgül ağırlık	Ortalama partikül boyutu	10 μm elek altı	325 mesh (Tyler 45 μm) elek üstü
% 90	1.5 m^2/g	3.9	4.5 μm	% 85	% 1

3.1.3. Kalsine Alümina (Al_2O_3)

Kalsine alümina sentetik kordierit üretiminde Al_2O_3 kaynağı olarak kullanıldı. 1000 gr sentetik kordierit elde etmek için gerekli olan kalsine alümina (SRM 30 GRADE) miktarı stokiometrik olarak hesaplandı ve 186 gr olarak belirlendi.

Hindistan'dan ithal edilen bu ürün Eczacıbaşı Doğa Maden Sanayii ve Ticaret AŞ. firması aracılığıyla temin edildi. Çalışmalarımızda kullandığımız bu hammaddenin kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de verilmektedir.

Çizelge 3.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan "Kalsine Alümina"nın (SRM 30 GRADE) kimyasal özellikleri

% Kimyasal Bileşim					
Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K.K.
99.500	0.330	0.020	0.020	0.007	0.200

Çizelge 3.5. Deneysel çalışmalarda kullanılan "Kalsine Alümina"nın (SRM 30 GRADE) fiziksel özellikleri

Fiziksel Özellikler					
Kalsinasyon derecesi	BET Spesifik Yüzey Alanı	Özgül ağırlık	Ortalama partikül boyutu	10 μm elek altı	325 mesh (Tyler 45 μm) elek üstü
% 90	1.5 m^2/g	3.9	4.5 μm	% 85	% 1

3.1.4. Low Polimer

Sentetik kordieritin enjeksiyon metoduyla şekillendirme çalışmalarında; enjeksiyon metodu yoluyla şekillendirme çalışmalarında; oleik asit ve parafin (ana bağlayıcı maddeler) yanında yardımcı bağlayıcı madde olarak kullanıldı.

Bu düşük yoğunluklu polimer maddesi İzmir Aliğa Petrokimya tesislerinden temin edildi. (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6. Şekillendirme çalışmalarında yardımcı bağlayıcı madde olarak kullanılan "Low Polimerin" genel özellikleri

"Low Polimerin" Genel Özellikleri	
Molekül Ağırlığı	1000 – 10.000 Etilen Sayısı
Erime Noktası (°C)	60-115
Viskozite (Centipose)	150 °C : 30 – 3000
	200 °C : 20 – 900
Kül Ağırlığı (%)	0.005 – 0.030
Maksimum Kükürt (ppm)	1
Yanma Isısı (kcal/kg)	10.000 – 11000

3.1.5. Parafin

Bu madde, elde edilen sentetik kordierit malzemenin enjeksiyon yöntemiyle şekillendirilmesi çalışmalarında yardımcı polimer bağlayıcı maddesi olarak kullanıldı. Endüstriyel saflıkta olup, erime noktası; 58 – 62 °C ve yağ içeriği % 0.5'dir. Bu madde; "Bereket Kimya" firmasından (İstanbul) ithal olarak temin edildi.

3.1.6. Oleik Asit

Bu madde; elde edilen sentetik kordierit malzemenin enjeksiyon yöntemiyle şekillendirilmesi çalışmalarında yardımcı polimer bağlayıcı maddesi olarak kullanılan seramik – parafin karışımında ıslatıcı olarak kullanıldı. Endüstriyel saflıkta olup, erime noktası; 1,5 °C ve yoğunluğu 0.890 g/cm³'dir. Bu madde; "Alemdar Kimya" firmasından (İstanbul) ithal olarak temin edildi.

3.1.7. Fosforik Asit (H₃PO₄)

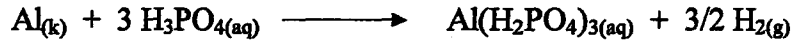
Bu madde, üretilen kordierit malzemenin ekstrüzyon metoduyla şekillendirilmesinde kullanılan MAP (plastikleştirici madde) elde edilmesinde kullanıldı. % 85 saflıktaki bu maddenin yoğunluğu 1.834 g/cm³'tür.

3.1.8. Alüminyum Tozu

Alüminyum tozu, Mono Alüminyum Fosfatın (plastikleştirici madde) elde edilmesinde kullanıldı.

3.1.9. Mono Alüminyum Fosfat (MAP)

Mono Alüminyum Fosfat (MAP), üretilen kordierit malzemenin ekstrüzyonla şekillendirilmesinde kullanıldı. MAP laboratuvarında şu reaksiyona göre elde edildi:



Yukarıdaki reaksiyonda; % 50 'lik konsantrasyonda hazırlanan Fosforik asit ve Alüminyum metalinin talaş hali kullanıldı.

3.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Alet ve Makineler

3.2.1. Kalsinasyon Fırını

Kalsinasyon amaçlı kullanılan bu fırın; iç duvarları; JM 28 tipi tuğlalar (Çizelge 3.7), ikinci katı; Cerachem Blanket 1425 tipi izolasyon yünü (Çizelge 3.8), dış duvarları; “Ytong” gaz betondan oluşan 50 x 50 x 50 [cm³] iç hacimli ve 100 x 100 x 100 [cm³] dış hacimli bir fırındır. Bu fırında yakıt olarak LPG gazı kullanıldı. Fırını iki ayrı bek beslemektedir. Fırın içi sıcaklığı, Pt – RhPt tipi termokupl (500 °C – 1600 °C aralığında duyarlı) aracılığıyla kontrol edildi.

Çizelge 3.7. Kalsinasyon fırınında kullanılan izolasyon tuğlasının malzemelerinin genel özellikleri

İzolasyon Tuğlaları	
Tipi	JM 28
ISO 2245 Sınıflandırması	150 – 09 – L
Sınıflandırma Sıcaklığı (°C)	1540
Yoğunluk (kg/m ³)	880
Kopma Modülü (MPa)	1.6
Soğuk Kırılma Mukavemeti (MPa)	2.1
Genleşme Yüzdesi (% Maksimum)	1260 °C (0.69 MPa, 10 psi): 0.1
	1320 °C (0.69 MPa, 10 psi): 0.2
Isıl İletkenlik	1000 °C (w/m K): 0.38
	1200 °C (w/m K): 0.41
1000 °C'deki Öz Isıl Değeri (kJ/kg K)	1.10
Marka	Thermal ceramics (AKM)

Çizelge 3.8. Kalsinasyon fırınında kullanılan izolasyon malzemesinin genel özellikleri

İzolasyon Yünü (Battaniye)	
Tipi	Cerachem Blanket
Yoğunluk (kg/m ³)	128
Sınıflandırma Sıcaklığı (°C)	1425
Isıl İletkenlik (W/m K)	0.27 (1000 °C)
1090 °C'deki Öz Isıl Değeri (kJ/kg K)	1.13
Genişlik (mm)	610
Uzunluk (mm)	7320
Kalınlık (mm)	25

Yukarıda belirtilen özelliklerin dışında, fırın bir adet körük ve davlumbaz tipi baca ihtiva etmektedir. Fırın kapağı üst kısımdan olup “kuyu tipli” bir fırındır. Fırının 1000°C'ye ulaşma süresi yaklaşık olarak (2 bek yakıldığında) 30 – 45 dakika olarak belirlendi. Tamamen kendi laboratuvar şartlarımızda oluşturduğumuz bu fırının fotoğraf görüntüsü Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Kalsinasyon fırınının fotoğraf görüntüsü

3.2.2. Şekillendirme Fırını

3.2.2.1. Genel Tanımı

Lenton Thermal Designs Ltd tarafından üretilen model UAF 17- 27 Furnace, 200 °C ile 1700 °C sıcaklıklar arasındaki işlemler için uygun genel amaçlı bir laboratuvar fırınıdır. Bu fırın, “ısıtma odası” ve bir “kontrol sistemi”nden ibarettir.

3.2.2.2. Isıtma Odası

İzole edilmiş oda, U şeklinde şekillendirilmiş “Super Kanthal 1800” elemanlarının duvar kenarı boyunca duvardan boşluğa doğru asılmış olarak durmakta ve bunlarla

ısıtılmaktadır. Bu elemanlar MoSi₂'den yapılmıştır. Oda, çok spesifik ve çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı fiber plakalarla izole edilmiştir. Bu materyal, yüksek sıcaklık sürecinden doğan bazı yüzey çatlaklarına duyarlıdır. Bu çatlama fırın performansını etkilemez.

3.2.2.3. Kontrol Sistemi

Kontrol sistemi; bir ısı programcısı, bir aşırıdan koruma kontrolcüsü, üç transformatör, üç faz açısı tristörü ve bir kapı motoru kontrol ünitesi içerir. Isı programcısı Eurotherm 902P2'den sağlanmıştır. Kontrol paneli bir "enerji açık" göstergesi, bir "ısıtma açık" anahtarı, güç kontrol ve kapı kontrol sisteminden ibarettir. Bu sistem, kapıya güç verip kesme, gösterge, kapı-güç açık, yukarı/aşağı ve stop butonudur. Isıtma odasına Pt – PtRh termokupl sıcaklık algılayıcısı yerleştirilmiştir. Aşırı sıcaklık kontrolcüsüne ise aynı tip ikinci termokupl bağlanmıştır. Transformatörlerle elde edilen düşük voltaj, seri bağlı elemanları devreye geçirmeye uygun olarak donatılmıştır. Faz açısı tristör kontrol ünitesi ısıtma seviyesine karşılık gelen sinyali ısı programcısından alarak kontrol eder. " Isıtıcı açık" neon göstergesi, elemanların ısındığını görüntüler. Güç devresindeki manyetik kondaktör, aşırı ısı hatası görüldüğünde veya kapı açıldığında devreyi keser. Fırının her bölgesine kuvvetli soğutma havası sağlaması için soğutma fanları yerleştirilmiştir. Üniteye güç verilince fanlar çalışmaya başlar. Isıl işlem sonrası kalan ısı giderilinceye kadar fanlar çalışmaya devam eder. Fırın sıcaklığı. 300 °C'nin altına düşünceye kadar enerji kapatılmamalıdır.

3.2.2.4. Güvenlik Önlemleri

Fırının uzun ömürlü çalışması için dizayn edilmiş ve üretilmiştir. Daima aşağıdaki güvenlik önlemleri sağlanmalıdır:

1) Fırın teorik olarak iyi bir şekilde tanınmadığı sürece üzerinde tamir veya bakım girişiminde bulunulmamalıdır.

2) Daima, eleman veya termokupl değişimi yapılırken elektrik bağlantısı kesilmiş olmalı ve fırın soğuk olmalıdır.

3) Fırının elektrik bağlantısı yeniden yapıldığında topraklamanın yapıldığından emin olunmalıdır.

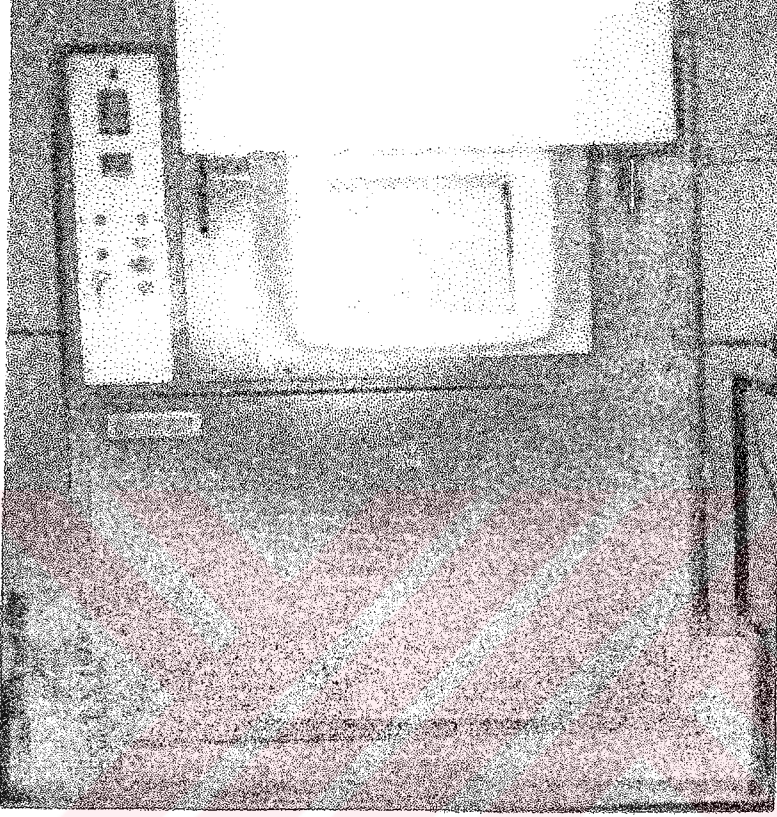
4) Fırınla çalışırken gözlük eldiven ve önlük kullanılmalıdır.

5) Fırın içerisine yanıcı, patlayıcı ve parlayıcı kimyasallar konulmamalıdır.

Lenton marka bu şekillendirme fırınının teknik özellikleri aşağıdaki Çizelgede ve fotoğraf görüntüsü de Şekil 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.9. Şekillendirme fırınının teknik özellikler

Model: UAF 17/27E		
Sıcaklık Kontrolü	808 P	
Aşırı Sıcaklık Kontrolü	92	
ELEKTRİK KAYNAĞI	Kaynak	3PH/1N
	Voltaj	380
	Frekans	50/60
	Maksimum Güç Hızı	1200 Watt
	Güç Ayarı (Faktör ayarı)	% 100
Nominal Ağırlık: 316 Kg		
Elektrik Tesisat Diyagramı: WD-		
EK BİLGİLER		
L.T.D Ara Ref	14341	
Seri Numarası	5525	



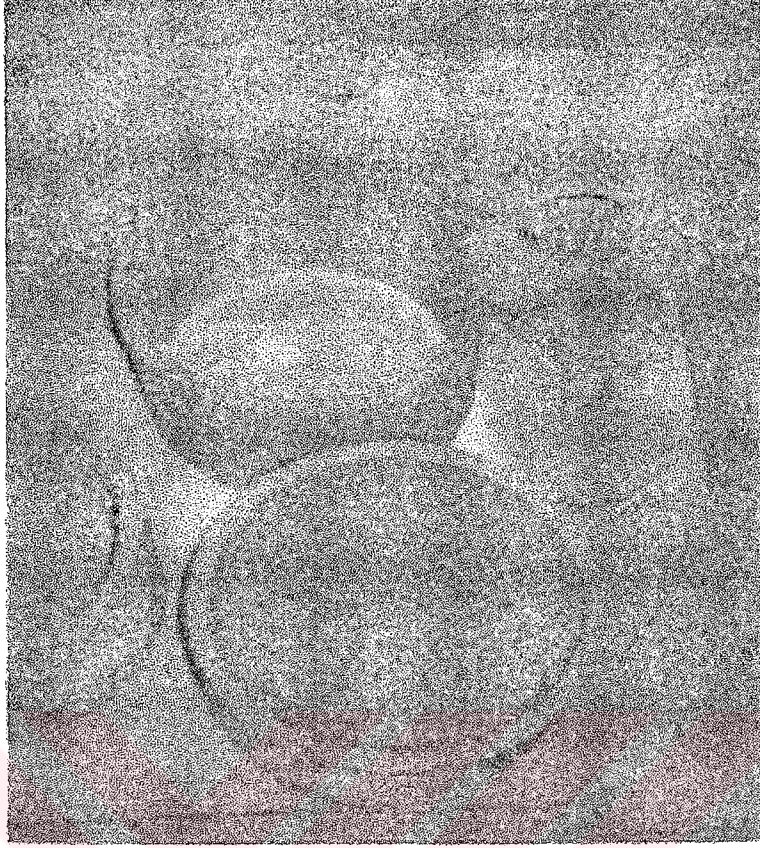
Şekil 3.2. Şekillendirme fırının fotoğraf görüntüsü

3.2.3. Mullit Potalar

Mullit potalar sentetik kordierit üretiminde iki ana amaçla kullanılmıştır: a) sepiolitin kalsinasyonunda b) Sentetik kordieritin kalsinasyonu ve sinterlenmesinde. Morgan Thermal Ceramics (Türkiye temsilcisi: AKM)'den temin edilen bu potaların teknik özellikleri Çizelge 3.10'da fotoğraf görüntüleride Şekil 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.10. Mullit potaların teknik özellikleri

<i>BOYUTLARI</i>			
İç Çap:180 mm	Dış Çap:210 mm	Dış Yükseklik:160 mm	İç Yüks.:150mm
<i>KİMYASAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ</i>			
<i>Karakteristikleri</i>	Standart veya Metod	Birim	Ortalama Değer
<i>Kimyasal Analiz</i> Al ₂ O ₃	NFB 49412		% 75
<i>Fiziksel Karakt.</i> Kaba Yoğunluk	NFB 40321	g/cm ³	2.50
Görünür Porozite	NFB 40321		% 21
Eğilme Mukavemeti	NFB 49110	N/mm ²	20 °C: 17 1400 °C: 12
Termal Genleşme Kats.(20 - 1000°C)	CHEVENARD	10 ⁻⁶ K ⁻¹	6.1
Termal İletkenlik Katsayısı (1000°C)	ASTM C202	W/m K	1.7



Şekil 3.3. Mullit potaların fotoğraf görüntüsü

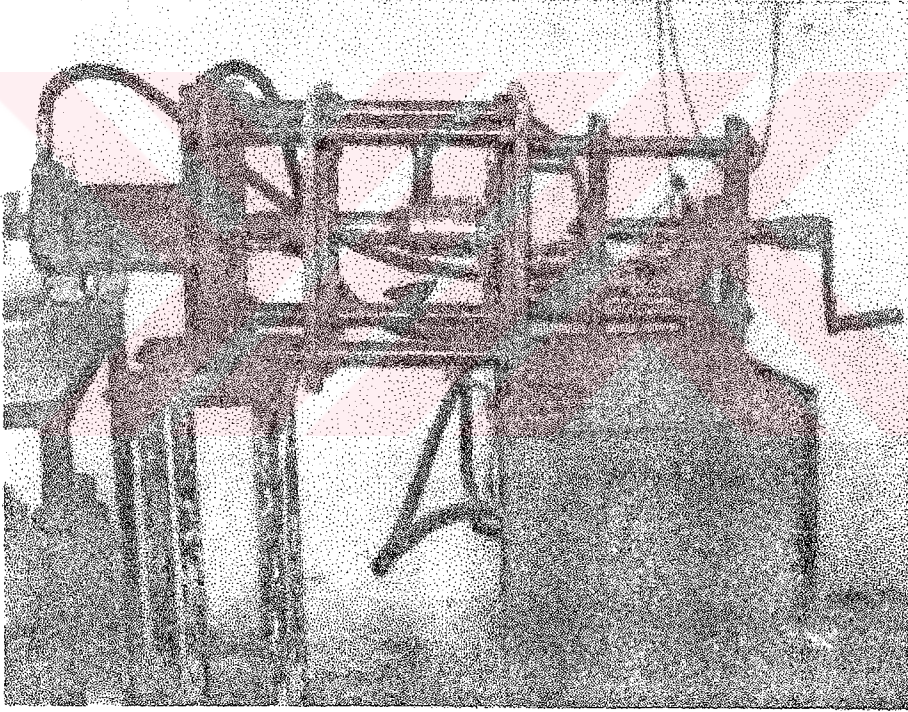
3.2.4. Şekillendirme Presi

Sentetik kordierit üretiminde kullanılan şekillendirme presi başlıca şu elemanlardan oluşmaktadır: 490 mm x 490 mm x 25 mm ebatlı üç adet plaka, 42 mm çapında 700 mm yüksekliğinde 4 adet pres sütunu, 130 mm çapında 300 mm yüksekliğinde 1 adet hidrolik eleman, 3 kW'lık elektrik motoru ve buna bağlı pompadan oluşmaktadır. Bu pres deneysel çalışmalar esnasında başlıca üç amaç için kullanıldı:

a) *Kuru presleme:* Bu tip presleme yöntemi kullanılırken pompa basıncı 100 kg/cm² basıncında 13.5 ton 150 kg/cm² basınçta ise 19.5 ton sıkıştırma gücüne sahiptir. Kuru preslemede, presin hareketli orta plaka ile sabit alt plaka arasına konulan kalıbın hareket kabiliyeti 190 mm'dir.

b) *Enjeksiyon presleme*: Bu presleme metodunda, pres yatay konuma getirilerek hareketli orta plaka ile sabit alt plaka arasına konulan enjeksiyon pompasına bir ısıtma sistemi ilave edilmiştir. Enjeksiyon pompasının hareket kabiliyeti 140 mm olup 330cm^3 hacmindeki enjeksiyon hammaddesini depolayabilmektedir.

c) *Extrüzyon presleme*: Bu presleme metodunun enjeksiyon presleme metodundan farkı; presleme esnasında enjeksiyon pompasına ilave olan ısıtma sisteminin çalıştırılmamasıdır. Diğer bir farkı ise, kalıplama sistemidir. Tamamıyla laboratuvarımızda oluşturduğumuz bu presin fotoğraf görüntüsü Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Şekillendirme Presinin fotoğraf görüntüsü

3.3.4. Değirmenler

Deneysel çalışmalar esnasında hammadde ve mamül maddenin öğütülmesinde iki ayrı tip değirmen kullanıldı.

3.3.4.1. Kuru Değirmen

400 mm çapında biri hareketli diğeri sabit yatay düzleme dik, sentetik olarak üretilmiş iki taştan ibarettir. Bu sentetik taşlar; % 60 doğal zımpara taşı (Muğla yöresinden çıkarılmakta ve 8 Mohs sertliğinde olup % 65 Al_2O_3 , % 35 Fe_2O_3 , CaO, MgO, FeO ve SiO_2 içermektedir), % 16.2 MgO ve % 23.8 $MgCl_2 \cdot 9 H_2O$ içermektedir. Bu değirmen Garanti Değirmencilik firmasından (İzmir) temin edilmiştir. Bu değirmen 5.5 kW'lı bir elektrik motoruyla çalıştırılmaktadır. Devir sayısı dakikada 450 olan ve malzemeyi kuru olarak öğüten bu değirmenin fotoğraf görüntüsü Şekil 3.5'de verilmektedir. Ayrıca, bu değirmende öğütülen ham ya da mamül maddenin elenmesi için 44 ve 63 mikron delik çaplı iki adet elek kullanıldı.

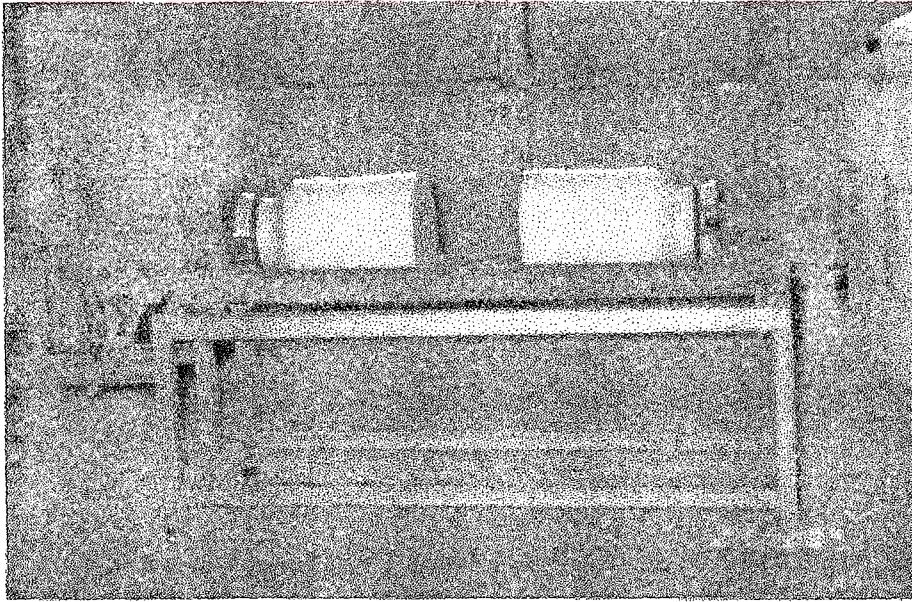
3.3.4.2. Yaş Değirmen

Bu değirmen; içerisinde seramik bilyeler bulunduran 3.5 l hacimli iki porselen kavanoz (dönen silindirlere üzerinde yatay konumda bulunmaktadırlar) ve bunları döndüren iki silindirden ibarettir. Çalışması esnasında bu silindirlere dönerken porselen kavanoz içerisindeki bilyeler birbiri üzerinde darbe ile yuvarlanarak hammadde veya mamül maddeyi sıvı ortamda öğütür.

Deneysel çalışmalarda ise, bu değirmen öğütmeden daha çok, birden fazla hammadde veya mamül maddenin homojen olarak karıştırılması amacıyla kullanıldı. Simmez Değirmencilik (Eskişehir) firmasından temin edilen bu değirmenin fotoğraf görüntüsü Şekil 3.6'da verilmektedir.



Şekil 3.5. Kuru değirmenin fotoğraf görüntüsü



Şekil 3.6. Yaş değirmenin fotoğraf görüntüsü

3.3.4.3. Çekiçli Kırıcı

Bu manuel sistem, laboratuvarımızda elde edilen sinter ve vitrifiye fazlardaki kordierit bloklarının kırılmasında çeneli konkasör amacıyla kullanıldı.

2.80 cm yüksekliğindeki iki direk arasında 110 cm genişliğindeki bir keynt üzerine yerleştirilmiş bir makara sisteminden oluşmaktadır. Bu sistemde yer alan ve 35 kg ağırlığındaki çekiç, kalın bir ip vasıtasıyla yukarı çekilip bırakılarak 35 kg-kuvvet'lik darbe ile kırma işlemini gerçekleştirmektedir. Çekicinin tam alt kısmında örs görevi gören 27 cm çapında 4 cm kalınlığında kalınlığında yuvarlak flanaj bulunmaktadır. Kırılan parçaların etrafa sıçramaması için bu örs, daire şeklindeki bir saç malzeme ile çevrelenmiştir.



3.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Analiz ve Test Teknikleri

3.3.1. X-ışınları Analizi

X-ışınları ile mineralojik analiz; numune üzerine belli dalga boyuna sahip (genelde Cu ve K_{α}) X-ışınlarının artan açılarda gönderilmesi ve bu ışınların belli açılarda yansıtılması sonucu elde edilen piklerin analiz edilmesi prensibine dayanır. Dolayısıyla bu açılardan belirlenmesi, o bileşiğin bulunmasını sağlar. Örneğin en yaygın kullanılan seramik hammaddelerinden olan kilin bünyesindeki serbest kuvarsın varlığı, kilin kaolinitik, illitik vb. olduğu X-ışınları difraktometresi ile saptanabilir. Bu analiz tekniği seramik çalışmalarında; hammaddelerin, pişmiş veya pişmemiş seramik bünyelerin, sızların ve her türlü diğer malzemelerin bünyesinde bulunan mineral bileşiklerinin kalitatif ve kantitatif analizi amaçlı kullanılmaktadır (Özkan ve ark., 1979).

3.3.1.1. Yüksek Sıcaklık X-ışınları Analizi

Bu tip X-ışınları analiz cihazı 1500 C'ye kadar çıkabilen fırın aksesuarına sahiptir. Böylelikle, artan sıcaklıkla numunede meydana gelen faz dönüşümleri ve kimyasal reaksiyonlar dinamik olarak analiz edilmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sentetik kordierit numunelerinde (MAP içeren ve MAP içermeyen numunelerin) yer alan kordierit fazların tespit edilmesi ve numunelerin istenilen şekilde elde edilip edilmediğinin belirlenmesi için gerekli kriterlerin ortaya çıkarılması amacıyla her bir numune bu analiz tekniği ile ayrı ayrı analiz edildi. Bu analizler Anadolu Üniversitesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında yapıldı ve analizler için *Rigaku D/Max 2200* markalı cihaz kullanıldı (Özkan ve ark., 1979).

3.3.2. Dilatometre Tekniği

Bir malzemenin sıcaklık karşısında bünyesinde meydana gelen boyutsal değişimlerin ölçümünde kullanılır. Sır ve bünyelerin sıcaklık karşısında gösterdiği boyutsal genleşme miktarının ve böylelikle de sır-bünye uyumlarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda, pişmemiş ürünlerin pişirme esnasında gösterdiği boyutsal değişme miktarı sıcaklığın fonksiyonu olarak dilatometre cihazı ile belirlenir.

Bu analiz tekniği kullanılarak; deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen sentetik kordierit numunelerin sıcaklık karşısında bünyelerinde meydana gelen boyutsal değişimler belirlendi. Analiz için bilgisayar kontrollü *Linseis L75* marka (1000 °C Kuvars sistem) Dilatometre cihazı kullanıldı (Özkan ve ark., 1979; Anonim, 1980).

3.3.3. Yoğunluk Tayini

Bu analiz; deneysel çalışmalarda elde edilen kordierit numunelerinin gerçek ve kaba yoğunluklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirildi (Özkan ve ark., 1979; Anonim, 1980).

3.3.3.1. Kaba Yoğunluk (ρ_b)

Kaba yoğunluk, boşluklu (gözenekli) bir malzemenin kuru kütesinin, hacmine oranı olup g/cm^3 veya kg/m^3 olarak ifade edilir. Numunenin kaba yoğunluğu aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ISO 10545-3 ve TS-4380):

$$\rho_b = W_A / (W_C - W_B) \quad (3.1)$$

3.3.3.2. Gerçek Yoğunluk (ρ_t)

Gerçek yoğunluk, gözenekli bir malzeme kütesinin, gerçek hacmine oranıdır. Numunenin gerçek yoğunluğu aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (ISO 10545-3 ve TS-4380):

$$\rho_t = W_A / (W_A - W_B) \quad (3.2)$$

3.3.4. Porozite (Gözeneklilik) Tayini

Bu analiz; deneysel çalışmalarda elde edilen kordierit numunelerinin niteliğinin daha açık ortaya konması ve malzemenin refrakter malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacağı konusunda daha kesin bilgiye ulaşılması bakımından seramik çalışmalarında büyük önem taşır (Özkan ve ark., 1979; Anonim, 1980).

3.3.4.1. Görünür Porozite (π_a)

Görünür porozite, gözenekli bir bünyede, açık gözenek toplam hacminin kaba hacmine oranı olup yüzde olarak ifade edilir. Seramik bir malzeme için görünür porozite (π_a) aşağıdaki gibi ifade edilir (ISO 10545-3 ve TS-4380).

$$\text{Görünür Porozite } (\pi_a) = \frac{(W_C - W)}{(W_C - W_B)} \times 100 \quad (3.3)$$

3.3.5. Eğilme (Kırılma) Dayanımı Testi

Bu analiz tekniğinde, plaka veya çubuk şeklinde hazırlanan numune iki destek üzerine alınarak baskıyla kırılır. Bu test tekniği seramik çalışmalarında standartlaşmış bir tekniktir. Dikdörtgen kesitli bir numunenin eğilme dayanımı (Özkan ve ark., 1979; Anonim, 1980).

$$E_d = \frac{3 P L}{2 b h^2} \quad (3.4)$$

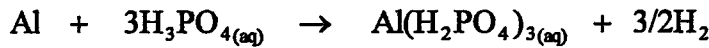
Bu test işlemi; *Gabrielli CR4 Crometro* markalı mukavemet cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Sentetik Kordierit Üretim Öncesi Ön İşlemler

4.1.1. Laboratuvar Şartlarında $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ Üretilmesi:



reaksiyonuna göre, Al ve H_3PO_4 için aşağıdaki hususlar göz önünde bulunduruldu.

- Saf alüminyum metalinin saf olması istendi. Bunun için “Alüminyum Doğrama” atıkları değerlendirildi.
- Alüminyum doğrama atıklarından küçük parçalar seçildi. Çünkü, küçük parçaların H_3PO_4 ile reaksiyonu daha hızlı olacaktır.
- Reaksiyonda kullanılacak H_3PO_4 % 85’lik olduğundan % 50’lik $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ çözeltisinin hazırlanması için gerekli H_2O miktarı hesaplanarak % 85’lik saf H_3PO_4 ’e ilave edildi.

Burada kullanılacak asidin saflık derecesi deneme yoluyla belirlendi. Bu denemelerde derişikten seyreltiğe doğru gidilerek en uygun konsantrasyonun % 50 olduğu tespit edildi. Reaksiyonda H_2 gazı çıktığından dolayı, reaksiyon kabı, çok geniş yani $\text{Al} + \text{H}_3\text{PO}_4$ hacminin en az on katı olması şeklinde tasarlandı. Çünkü, H_2 çıkışında reaksiyon ürünü $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ çözeltisini de kabartmaktadır. Dolayısıyla küçük bir reaksiyon kabı kullanıldığı takdirde, oluşan ürün taşıp yere dökülecektir.

Yukarıdaki reaksiyona göre Al ve H_3PO_4 miktarları stokiometrik olarak belirlendi. Reaksiyonun ekzotermik olmasından dolayı kullanılan asitte bir miktar su kaybı olacaktır. Dolayısıyla, reaksiyon sonucu oluşan ürünün konsantrasyonu; reaksiyona giren maddelerin miktarı dikkate alınarak hesaplandı. Bu konsantrasyon reaksiyon ortamının sıcak veya soğuk olmasına göre değişir.

4.1.2. Sepiolitin Kalsinasyonu

Laboratuvarımızda MgO kaynağı olarak kullandığımız ham “kahverenkli sepiolit” öğünmüş ve öğünmemiş olmak üzere iki farklı şekilde temin edildi:

a) Öğünmüş: “Dolsan Dolgu Maddeleri Sanayi ve Ticaret A. Ş.” tarafından Eskişehir’deki fabrikalarında mikronize olarak öğütülmüş,

b) Öğünmemiş: Yine aynı firmanın madencilik kısmındaki fabrika sahasından iri parçalar halinde halinde temin edildi. İki farklı boyuttaki “kahverenkli sepiolit” hammaddeleri laboratuvarımızdaki kalsine fırınında ayrı ayrı kalsine edildi.

Öğünmüş “kahverenkli sepiolit” ham malzemenin kalsinasyonu için;

dış çap	= 210 mm
iç çap	= 180 mm
dış yükseklik	= 160 mm
iç yükseklik	= 150 mm

ebatlarında ve 3,8 L’lik müllit potalar kullanılmıştır. “Kahverenkli sepiolit”in ham öğünmüş hali, hafif ve uçucu olduğundan müllit potalar tam doldurulmamış olup üstünde 5 cm kadar boşluk bırakılmıştır.

Kalsinasyon fırının tabanına dört adet müllit pota sığabilmektedir. Gaz çıkışı için “Kahverenkli sepiolit” ile doldurulmuş müllit potaların üst kısmı açık tutuldu. Kalsinasyon işlemi 1000°C’de yapılmıştır. Bu işlemten sonra, fırın içinde soğumaya bırakılan sepiolit malzeme hammaddesi kırma, öğütme ve eleme işlemleri için artık hazır demektir.

4.1.2.1. Ögütülmemiş Kahverengi Sepiolitin Kalsinasyonu

Kalsinasyon fırınının tabanına iri parçalar düzgün bir şekilde yerleştirilerek 1000 °C'de kalsinasyonu yapıldı. Kalsinasyon işleminden sonra iri parçalar halindeki soğumuş kalsine sepiolit hammaddesi sertleşmiş olup kırıcı vasıtasıyla parçalanarak mikronize değirmende öğütüldü. Mikronize değirmen (çap, Ø = 40 cm)'lık dik taşlı değirmen olup öğütülmüş partiküller 44 µm elekten geçirildi. Elek üstü tekrar değirmene verilerek 44 µm elek altı elde edilmeye çalışıldı.

4.2. Kordierit İçin Hammadde Hazırlanması

Çizelge 4.1. Kalsine edilen Sepiolit ve Rembland kaolinin kimyasal bileşimi

Kalsine Sepiolit (%)		Rembland Kaolin (%)	
SiO ₂	67,59	SiO ₂	48,00
Al ₂ O ₃	1,54	Al ₂ O ₃	36,56
K ₂ O	0,18	Fe ₂ O ₃	0,92
MgO	29,80	TiO ₂	0,05
Fe ₂ O ₃	0,55	CaO	0,07
CaO	0,34	MgO	0,30
		K ₂ O	2,00
		Na ₂ O	0,10
		K.K	12,00

Çizelge 4.1'de verilen bu iki hammaddeden yola çıkılarak; $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ teorik formüle sahip sentetik kordierit malzemedeki MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 miktarı stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi hesaplandı. Buna göre 1000 g sentetik kordieritte;

137 g	MgO
349 g	Al_2O_3
514 g	SiO_2

olarak hesaplandı.

Toplam 137 g MgO için;

Kalsine sepiolitteki % 29,80 MgO

Rembland kaolendeki % 0,30 MgO

Kalsine sepiolitten 456 gramın $4,56 \times 29,80 = 135,89\text{g}$ MgO.

429 gram Rembland kaolenden: $4,29 \times 0,30 = 1,28\text{g}$ MgO verdiği

Toplam MgO miktarı; 137,18 gram olarak hesaplandı.

Toplam 514 gram SiO_2 için;

Kalsine sepiolitten % 67,59 SiO_2

Rembland kaolenden % 48,00 SiO_2

456 gram kalsine sepiolitte: $4,56 \times 67,59 = 308,22\text{ g}$ SiO_2

429 gram Rembland kaolende: $4,29 \times 48,00 = 205,92\text{ g}$ SiO_2

Toplam SiO_2 miktarı; 514,14 gram olarak hesaplandı.

Toplam 349 gram Al_2O_3 için;

Kalsine sepiolit ve Rembland kaolenden gelen Al_2O_3 miktarı

$4,56 \times 1,54 = 6,70\text{ g}$ Sepiolitten

$4,29 \times 36,56 = 156,84\text{ gram}$ Kaolen'den

Toplam $\text{Al}_2\text{O}_3 = 163,84\text{ gram}$.

Eksik kalan Al_2O_3 miktarı SRM 30 Alümina'dan karşılanmıştır.

SRM 30 Al_2O_3 miktarı = 186 gramdır.

1000gr sentetik kordieriti tamamlayan kalsine sepiolit, Rembland Kaolen ve SRM 30 Al_2O_3 miktarları :

Kalsine Sepiolit	= 456 g
Rembland Kaolen	= 429 g
SRM 30 Al_2O_3	= 186 g
Toplam Hammadde	= 1071g

Yukarıdaki $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ 'i oluşturacak hammaddeler 1071 g toplam değeri vermektedir. $Al(H_2PO_4)_3$ içeren ve $Al(H_2PO_4)_3$ içermeyen iki farklı numune şu stokiyometrik bileşimde hazırlandı:

Kalsine Sepiolit	= 2 x 456 g
Rembland Kaolen	= 2 x 429 g
SRM 30 Al_2O_3	= 2 x 186 g
Toplam numune miktarı	= 2 x 1071g

Hazırlanan bu iki ayrı numune içerisinde 3'er kg (10 ile 30 mm) seramik bilye bulunduran iki porselen kavanoza konuldu. Akım şemalarından da görüldüğü gibi her iki numüneye de 1'er kg su ilave edildi. Kavanozların birine 50 g $Al(H_2PO_4)_3$ (%50'lik çözeltisi) ilave edildi. İki farklı hammadde ayrı ayrı etüvde kurutularak özdeş iki ayrı müllit potaya yerleştirildiler. Her iki numune $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2,5 saat süreyle ayrı ayrı ısıl işleme (firınlama) tabi tutuldu. Kontrollü olarak soğumaya bırakılan müllit potalarda müllit malzeme ile kordierit malzeme arasındaki genişleme farkından dolayı müllit potaların tabanında yani kordierit malzemenin bulunduğu kısımda genişleme görüldü. Bu genişmeden dolayı potaların taban köşelerinde yarılmalar olmuştur. Kalsine sepiolit, Rembland kaolen ve SMR 30 Al_2O_3 karışımı (toplam 1071g) başlangıçta müllit potaları tam oaranda doldurmuşken, $1450\text{ }^\circ\text{C}$ de 2,5 saatlik ısıl işlemde sonra oluşan kordierit blok, müllit potanın 1/3'nü doldurmuştur. Isıl işlem sonucundaki müllit potaların çap ölçüleri mikrometre ile hassas olarak ölçülmüştür. $Al(H_2PO_4)_3$ içerikli kordierit malzemenin konulduğu müllit potanın çap ölçüleri:

Birinci ölçüm

Üst Bölge Çapı = 211,000 mm

Orta Bölge Çapı = 211,027 mm

Alt Bölge Çapı = 212,025 mm

İkinci ölçüm

Üst Bölge Çapı = 211,027 mm

Orta Bölge Çapı = 211,005 mm

Alt Bölge Çapı = 212,003 mm

$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ içermeyen kordierit malzemenin konulduğu müllit pota için üç adet ölçüm işlemi yapıldı:

Birinci ölçüm

Üst Bölge Çapı = 211,020 mm

Orta Bölge Çapı = 211,030 mm

Alt Bölge Çapı = 212,000 mm

İkinci ölçüm

Üst Bölge Çapı = 211,010 mm

Orta Bölge Çapı = 211,032 mm

Alt Bölge Çapı = 212,020 mm

Üçüncü ölçüm

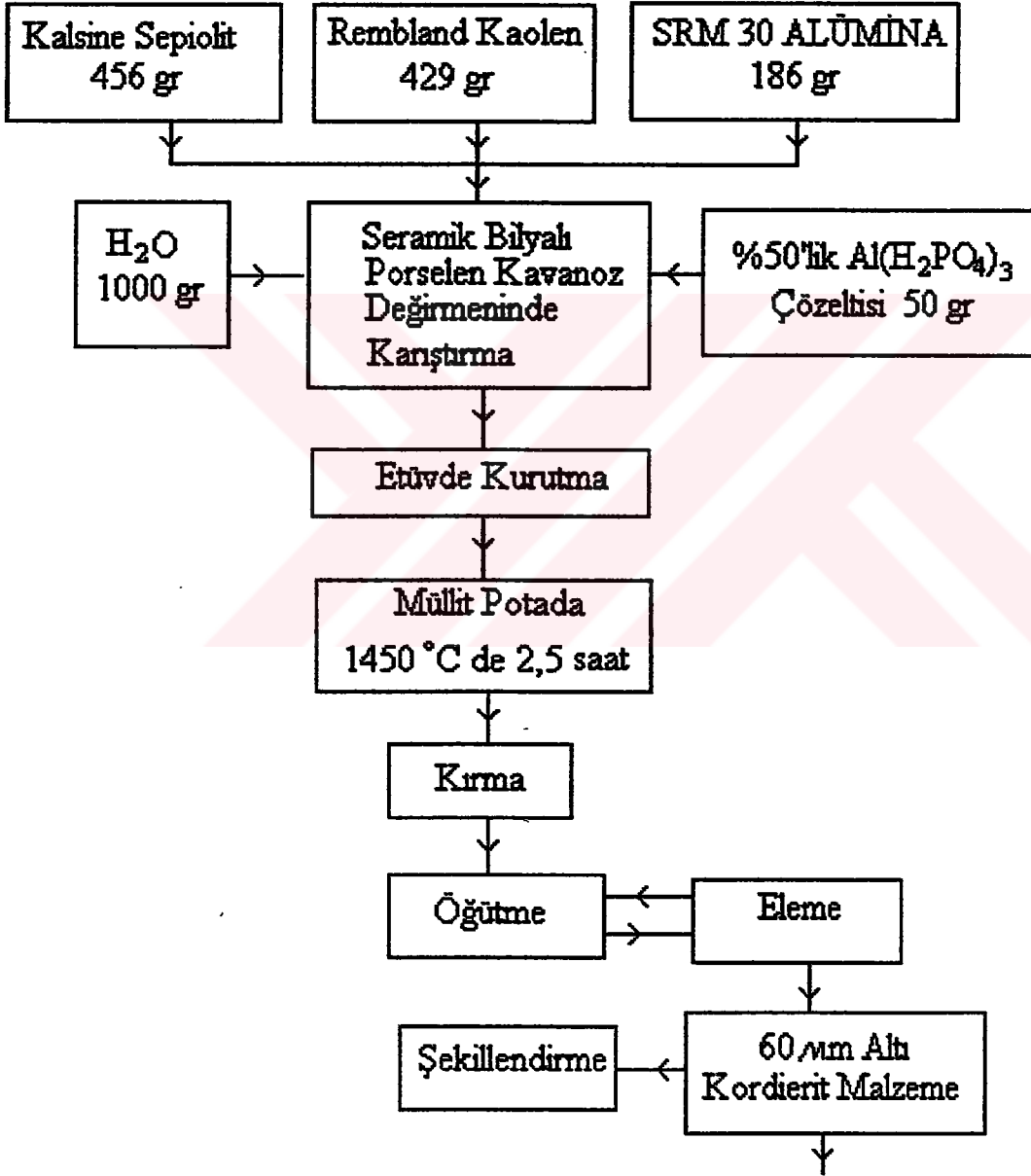
Üst Bölge Çapı = 210,087 mm

Orta Bölge Çapı = 211,037 mm

Alt Bölge Çapı = 212,020 mm

Alınan ölçümler sonucunda; her iki numunenin genişleme boyutlarının yaklaşık olarak aynı olduğu gözlemlendi. Müllit potalarda alt kısmın çapı üst kısma göre ortalama olarak 1mm artmıştır. Bu da kordierite göre müllit malzemenin izafi olarak genişlediğini göstermiştir. Elde edilen kordierit malzeme müllit potaları kırılmasıyla dışarı alındı.

Al(H₂PO₄)₃ İçeren Kordieritin Elde Ediliş Şeması



4.2.1. Kırma, Öğütme, Eleme

Laboratuvarımızda kırma işlemi 35 kg'lık bir çekiç vasıtasıyla gerçekleştirildi. Bu çekiç çeneli konkasörün yerini almıştır. İki direk arasında bir makara yerden 2,80 m yüksekliğe yerleştirilmiştir. Bu makara, çekicinin yukarı aşağı hareketini sağlayacak kalın bir sicimle hareket halindedir. Makaranın bir tarafında çekici yukarı çekme kuvveti, diğer tarafta da çekicinin ağırlığı. Çekicinin tam altına gelecek yere 27 cm çapında 4 cm kalınlığında örs görevini görecek yuvarlak flanş yerleştirilmiştir. Kırılan parçaların etrafa saçılmaması için örs etrafı bir saçla muhafaza altına alınmıştır. Parçaları toplayacak yaygı örsün altına konulmuştur. Bu örsün üzerine kırılacak sert seramik kütleler yerleştirilerek, çekici yukarı çekip bırakmak suretiyle parçalanmaları sağlanmıştır.

Çekiç altında kırılan kordierit malzemelerin 0-10 mm arası büyüklüğündeki parçalar öğütme işlemi için ayrıldı. Daha iri parçalar ise, tekrar çekiç ile kırılmak üzere ayıklanarak 0-10 mm arası büyüklükler sağlandı. 0-10 mm arası büyüklüğündeki kordierit malzemesi "Dik taşı" değirmende, değirmen taşları az açık bırakılarak öncelikle kaba öğütme yapıldı. Önce kaba bir işlemi yapılmasındaki amaç öğütme yapmaktaki maksat, kordierit malzemeleri iki taş arasında taneler birbirlerini ezerek kırılmayı sağlamaktır. Kaba öğütme işleminden sonra, değirmen taşları birbirine iyice yaklaştırılarak mikronize öğütme yapıldı. Mikronize öğütme sırasında iri tanelerin kaçacağından her seferinde 44 µm lik elekten geçirildi ve elek üstü büyük taneler tekrar değirmene verilmek suretiyle 44 µm elek altı elde edildi.

4.3. Şekillendirme İşlemleri

4.3.1. Kuru Presleme ile Şekillendirme

44 µm elek altı kordierit malzeme polivinilalkol (PVA) kullanılarak şekillendirildi. Bunun için toz halindeki PVA suda çözülerek bağlayıcı olacak kıvama getirildi. Kordierite % 2 oranında PVA bağlayıcı katılması şekillendirme için yeterli görüldü.

Deney çubuğu kalıbı $100 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ ölçülerini verebilecek şekilde yapıldı. Numuneye 1 ton/cm^2 kalıplama basıncı tatbik edildi. Kalıptan çıkarılarak şekillendirilmiş kordiefit malzeme Lenton marka fırında $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ de 2 saat ısıl işleme tabi tutularak pişirildi. Daha sonra, elde edilen kordierit malzeme gerekli testlerin yapılması için hazırlandı.

4.3.2. Enjeksiyon İle Şekillendirme

Sıcaklık artışı eriyebilen polimerik malzemeler içerisinde seramik tozları karıştırılarak homojen olarak dağılmasıyla hazırlanan karışıma; basınç uygulamasıyla istenen kalıp ölçüsünde boşluğunun doldurulması işlemine enjeksiyon yöntemiyle şekillendirme işlemi adı verilir. Doldurulmuş kalıbın soğutulması ile katılaştırılan polimer seramik-karışımının sıcaklığı kontrollü olarak arttırılarak polimer madde uzaklaştırılır ve böylece de, malzemeye istenen son şekil verilmiş olur.

Laboratuvarımızda oluşturulan enjeksiyon ile şekillendirme sistemi şu ana kısımlardan oluşmuştur:

1) Enjeksiyon presi: Son şeklin elde edileceği bir kalıp kısmı, ısıtıcı gövde, bu gövde içerisinde sıcakta akıcılık kazanılan seramik polimer haznesi, presleme gücünü sağlayan hidrolik aksam gibi ana parçalardan oluşur.

2) Seramik-polimer karışımının hazırlandığı kap: 10.3 cm çapında 21 cm yüksekliğinde paslanmaz çelikten yapılmış karışımın yapıldığı hazne, bu hazneyi çevreleyen ısıtıcı ve bu hazne içerisinde 200 devir/dak 'lık hızla dönen karıştırma kanatları, bu kanatların takıldığı 200 devir/dak 'lık redüktörlü motor.

Şekillendirme çalışmaları iki şekilde yapılmıştır:

1) Düşük basınçta: Polimer-seramik karışımında, polimer miktarı % 20'nin üzerinde tutularak karışımın akıcılığı sağlandı. Böylelikle, karışım haznesinden

“şekillendirme kabı”na direkt olarak döküp, sonrada soğumasını beklemek suretiyle istenen şekilde kordierit ürün elde edildi.

2) Yüksek basınçta: Polimer-seramik karışımında, polimer bağlayıcı oranı % 20'nin altında tutuldu. Karışım haznesinden elde edilen polimer-seramik karışımı enjeksiyon presin ısıtıcı gövde kısmına aktarılarak presleme yapıldı. Burada polimer bağlayıcı oranı (düşük basınç işleminde kullanılan bağlayıcı oranına göre) düşük olduğundan; kalıp içine akıcılık ancak presleme gücü ile sağlandı.

Şekillendirmede polimer-seramik karışımının hazırlanması:

Seramik-polimer karışımı 1000 g üzerinden yapıldı.

Yüksek basınç için karışım:

800 g Seramik toz
10 g Oleik asit
20 g Low Polimer
170 g Parafin

Alçak basınç için karışım:

780 g seramik toz
11 g Oleik asit
25 g Low Polimer
184 g Parafin

Her iki işlemde de (düşük ve yüksek basınç) sistemde karışım hazırlanırken şu yol takip edildi: “Karışım haznesi”ne önce tartımı yapılan parafin konulur, ısıtıcı çalıştırılır. Sıcaklık kontrolü altında parafin eritilir. Low polimer erimiş parafinin üzerine ilave edilir. Low polimer de eridikten sonra oleik asit karıştırılır. Polimer kısım tam olarak karıştıktan sonra seramik tozları karışım ile birlikte tedricen polimer maddeye ilave edilir.

Ön deneme sonucunda, low polimerin polimer-seramik karışımına polietilen kadar bir mukavemet kazandırdığı için burada polietilen yerine low polimer kullanıldı.

Seramik-polimer malzemenin kalıptan ayrılması için iyi bir ıslatıcı özelliğe sahip oleik asit kullanıldı. Burada kullanılan oleik asit miktarı değiştirilerek işlemi en kolay hale getirecek en uygun asit miktarı belirlendi. .

Laboratuvarımızda enjeksiyon ile şekillendirme çalışmaları iki ana amaç için gerçekleştirildi:

1) 456 g kalsine sepiolit ve 429 g Rembland kaoleni ve 186 g SRM 30 Al_2O_3 'den karıştırılarak mullit pota içerisinde kordierit malzemenin kalsinasyon, sinterleme ve vitrifiye işlemlerine tabi tutulması. Kalsinasyon ve sinterleme işlemleri iki ayrı sıcaklıkta gerçekleştirildi:

1200 °C'nin altında kalsinasyon

1200 °C üstünde sinterleme

1200 °C'nin altında kordierit malzeme enjeksiyon ile şekillendirip, Lenton marka fırında pişirildiğinde; tabakalar halinde kabardığı gözlemlendi. Kabarmayan kısım kesitine kırıldığında ise, kesitin boyutuna dik tabakalaşmaların olduğu görüldü. Şekillendirme çalışmaları için 120 cm³ hacminde polimer-seramik ağırlığı ortalama 220 g olan üst kısmı geniş alt kısma doğru konik bir pota seçildi.

Sinterleşme fazı ile vitrifiye fazının farkı ancak, fırınlamadaki boyut farkı ile belirlendi. Vitrifiye yapı sinter yapıya göre boyutlarını korumuştur. Yani, sinter yapı vitrifiye yapıya göre hacimce küçülmüştür. Kalsine yapı, sinter yapı ve vitrifiye yapıdaki kordierit malzemenin fırınlanmaları aynı sıcaklıkta yapıldı. 1300 °C'deki boyut farkları ve değişimleri mukayese edildi.

1) Enjeksiyon hamuru yani seramik-polimer karışımı granül hale getirilerek ikinci bir şekillendirme yoluyla istenilen şekilde kalıplanması ile poröz yapıya veya sık yapıya (isteğe bağlı olarak) bir kordierit ürün elde etme amaçlanmıştır. Granüle – toz

karışımındaki seramik-polimer homojen karışım malzeme; ikinci kalıplama türü olarak ekstrüzyon veya kuru presleme de kullanılabilir. Ya da, granüle-toz karışımındaki seramik-polimer karışımı enjeksiyon presinde kullanılabilir.

4.3.3. Ekstrüzyonla Şekillendirme

Genel olarak; seramik sektöründe ekstrüzyon yöntemi kullanılırken; malzemenin homojen karışıp homojen şekillenebilmesi için karışıma giren hammaddenin plastik çamur oluşturması gerekmektedir. Bunun için plastik çamur halinde işlenebilirliği belirlemek üzere “plastisimetre cihazı” ile bir seri deneyler yaparak çekme ve kayma dayanım ölçümleri gibi spesifik deneylerle plastik hammadde seçimleri yapılır.

Sentetik Kordierit üretim çalışmalarında şayet malzeme ekstrüzyon ile şekillenecek ise; öncelikle kaolen veya kilin, plastik çamur halinde işlenebilirliğine bakılması gerekmektedir. Ayrıca pişirilen kordierit malzemedeki hacimce küçülme faktörünün de araştırılması gereklidir.

Laboratuvar çalışmalarımızda; kordierit hammaddelerini (456 g Kalsine sepiolit, 429 g. Rembland kaolen, 186 gr. Saf Al_2O_3) müllit pota içerisinde sinterliyerek kordierit malzeme üretim işlemine başlanmıştır. Önce kordierit malzemeyi üretmek sonra şekillendirmek çalışmalarımızın ana amacını oluşturmuştur. Sinterlenmiş seramik ürünlerde plastik özelliği olmayacağından; sinterlenmiş kordierit malzemenin ekstrüzyon ile şekillendirilmesi önem arz etmektedir.

Ekstrüzyonla malzemenin şekillendirilmesinde önce, sinter kordierit malzemeye % 50’lik Mono Alüminyum Fosfat $Al(H_2PO_4)_3(aq)$ çözeltisi katıldı. Böylece karışımın ekstrüzyon yöntemiyle şekillenebilmesi sağlanmıştır. Ekstrüzyon metoduyla malzemenin şekillendirme işlemini, diğer şekillendirme metotlarıyla mukayeseli olarak açıklamak gerekirse;

1) Enjeksiyon ile şekillendirmede ısıtıcının gövde üzerinde mutlaka çalıştırılması gerekmektedir. Bağlayıcı olarak seçilen polimer seramik bağının gerçekleşmesi için bir ön işlem olarak karıştırma haznesinde ısıtmak suretiyle hazırlanmaktadır. Enjeksiyon ile şekillendirme yönteminde anlatıldığı gibi parafin, low polimer ve oleik asit bağlayıcı karışımı yeterli ısı sağlandığı takdirde ancak, homojen bir hal alabilir. Enjeksiyon sisteminde kalıp mutlaka su ile ya da başka bir soğutucu ile soğutulmalıdır.

2) Ekstrüzyon ile şekillendirmede ise; ısıtıcı gövde üzerinde takılıdır ancak çalıştırılmamaktadır. Kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ karışımının şekillendirilmesinde ısıya gerek duyulmamaktadır. Kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ karışımının homojen olabilmesi için seramik kavanoz içerisinde alümina bilyeler vasıtasıyla karıştırıldı. Elde edilen plastik kıvamdaki Kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ karışımı pres gövdesine konularak ekstrüzyon sistemi oluşturuldu.

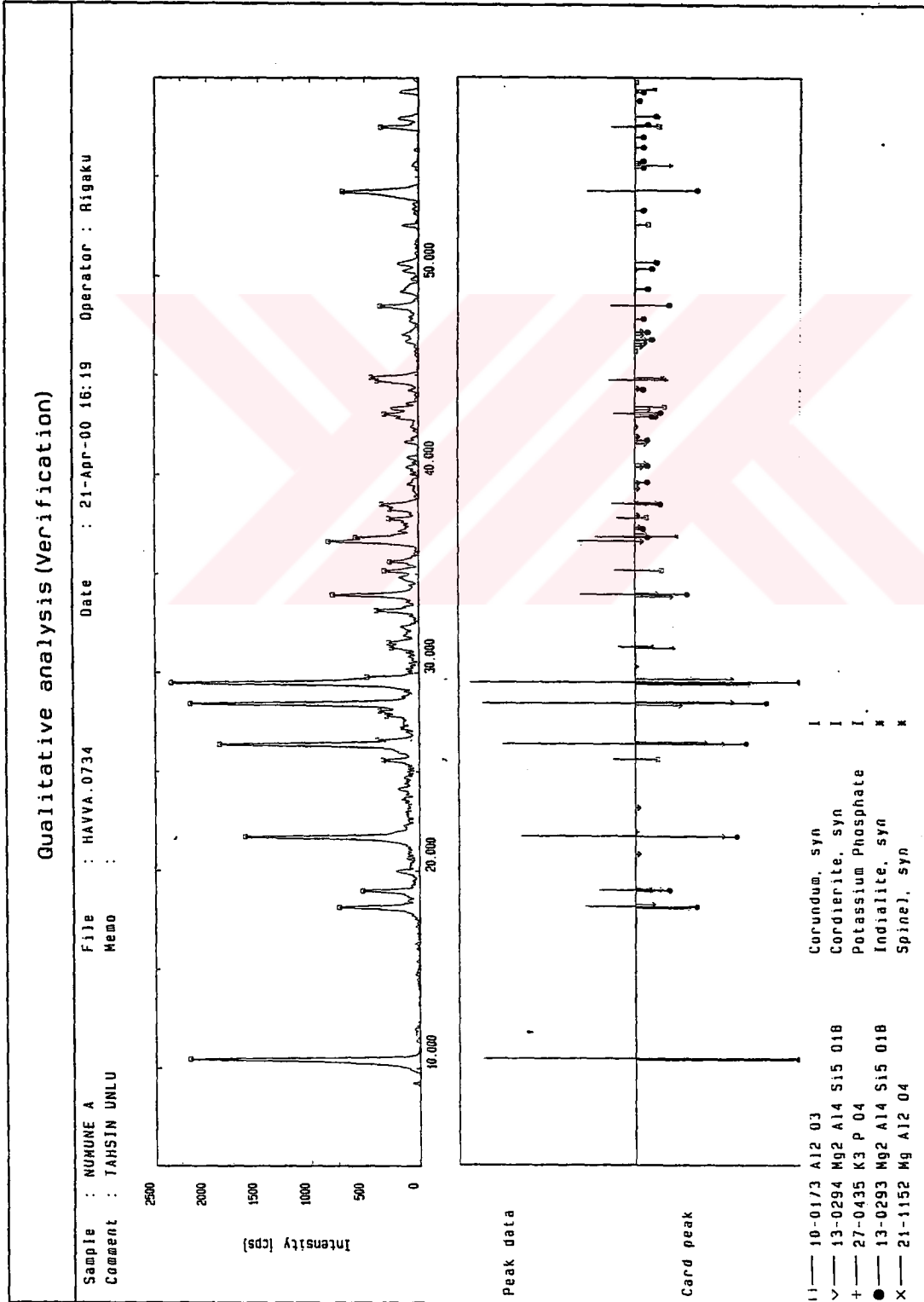
Ön işlem esnasında bilyeli değirmene konulan hammaddelere (Kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$) ilave edilen su miktarı plastik kıvam yapısını bozacak şekildedir. Çünkü, plastik kıvamın homojen karıştırılması az plastik kıvama göre zor olacaktır. Dolayısıyla, karışım içerisindeki fazla su ortamdan çekilmelidir. Bunun için laboratuvarımızda alçıdan yapılmış bir tekne oluşturuldu. Bu tekne iki seramik kavanoz içindeki karışımı alacak şekilde oluşturulmuştur. Alçının kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ karışımındaki fazla suyu çekmesiyle plastik kıvama gelmesi sağlandı. Şayet alçı tekneye fazla bekletilirse plastik kıvam kuruma şeklini alır. Bunun için seramik kavanozdan alçı tekneye alınan Kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ karışımı kontrol altında tutulmalıdır. Plastik kıvama geldiği anda; Kordierit- $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ karışımı teknedeki çıkarılmıştır. Karışım alçı teknedeki alınırken, alçı ile karışmamasına dikkat edildi.

Ekstrüzyon ile şekillendirme çalışmaları, çeşitli preslerde yapılabilmektedir. Bunlardan elde edilen şekillenmiş ürünlerde, pres farklılıklarına göre, üretim kolaylığı veya zorluğu, ürünlerdeki hacim değişikliği gibi farklılıklar bulunmaktadır. Ancak hepsinde prensip, aynıdır. Bu prensip plastik çamur kıvamındaki malzemenin şekillendirilmesidir.

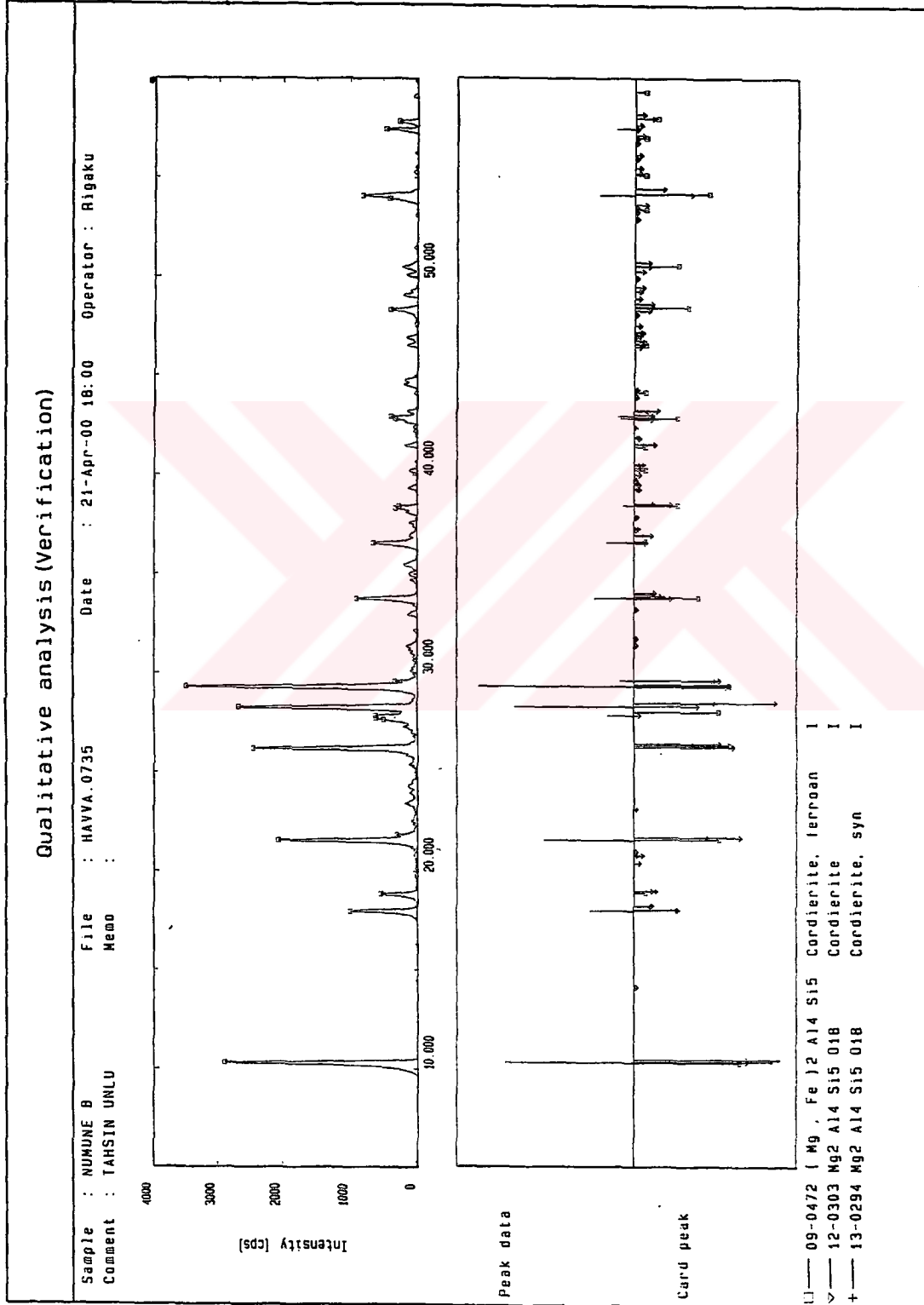
5. DENEY SONUÇLARI

5.1. X – Işınları Kalitatif Analiz Sonuçları

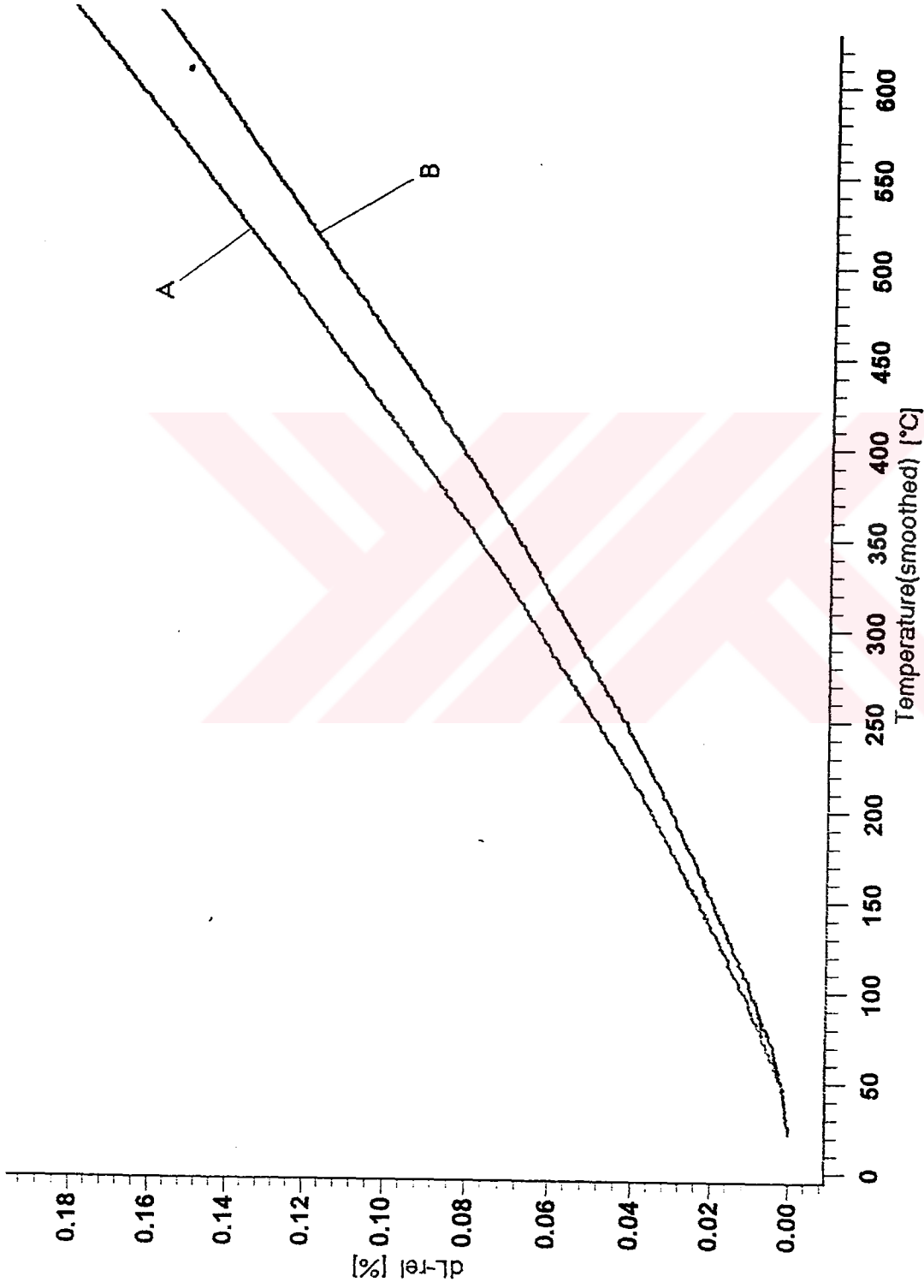
5.1.1. MAP İçeren Kordierit Numuneye Ait (Numune A) X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçları



5.1.2. MAP İçermeyen Kordierit Numuneye Ait (Numune B) X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçları



5.2. Numune A ve Numune B'ye Ait Dilatometre Test Sonuçları



5.3. Numune A ve Numune B İçin Yoğunluk ve Porozite Değerleri

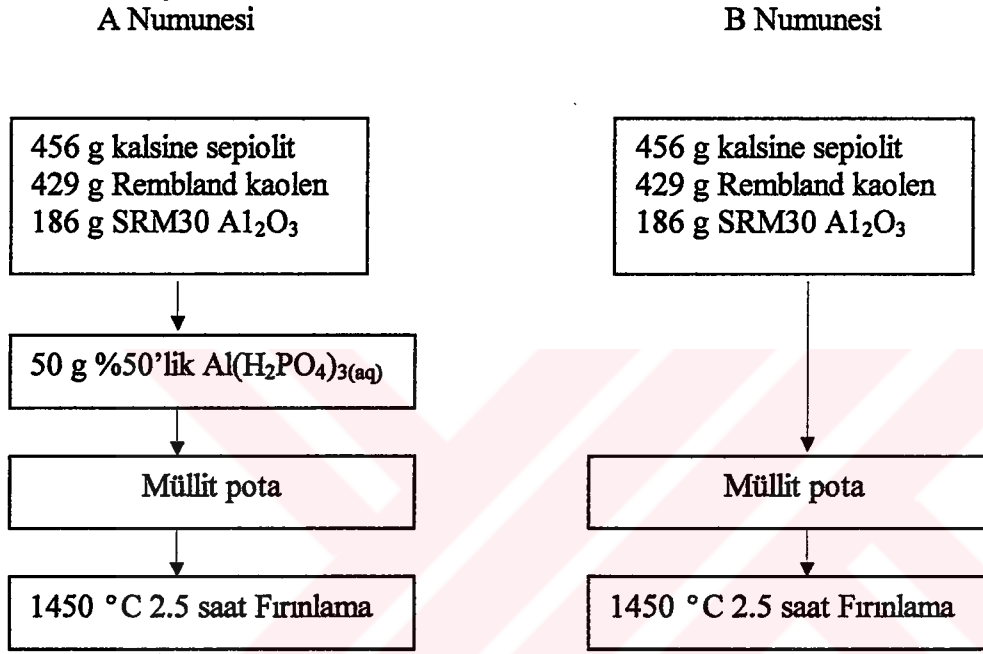
GÖRÜNÜR YOğUNLUK (g/cm ³)	
A Numunesi	B Numunesi
A ₁ = 2,38	B ₁ = 2,36
A ₂ = 2,37	B ₂ = 2,40
A ₃ = 2,20	B ₃ = 2,37
A ₄ = 2,25	B ₄ = 2,42
Ortalama A = 2,30	Ortalama B = 2,38
GÖRÜNÜR POROZİTE	
A Numunesi	B Numunesi
A ₁ = 35	B ₁ = 33,3
A ₂ = 38,4	B ₂ = 33,3
A ₃ = 33,3	B ₃ = 34,1
A ₄ = 31,4	B ₄ = 35,2
Ortalama A = % 34,5	Ortalama B = % 33,9
KABA (BULK) YOğUNLUK (g/cm ³)	
A Numunesi	B Numunesi
A ₁ = 1,55	B ₁ = 1,57
A ₂ = 1,46	B ₂ = 1,60
A ₃ = 1,46	B ₃ = 1,77
A ₄ = 1,54	B ₄ = 1,56
Ortalama A = 1,50	Ortalama B = 1,62

5.4. Eğilme Dayanımı Test Sonuçları

NUMUNE		KIRMA KUVVETİ (P)	EĞİLME DAYANIMI (E _d)
A ₁ Numunesi		17,51 kgf	182,15 kgf/cm ²
Destekler Arası (L)	90 mm		
Yükseklik (h)	10,3 mm		
Uzunluk (b)	12,0 mm		
A ₂ Numunesi		17,85 kgf	185,73 kgf/cm ²
Destekler Arası (L)	90 mm		
Yükseklik (h)	10,7 mm		
Uzunluk (b)	11,2 mm		
B ₁ Numunesi		16,32 kgf	169,37 kgf/cm ²
Destekler Arası (L)	90 mm		
Yükseklik (h)	10,4 mm		
Uzunluk (b)	11,8 mm		
B ₂ Numunesi		14,08 kgf	142,96 kgf/cm ²
Destekler Arası (L)	90 mm		
Yükseklik (h)	10,3 mm		
Uzunluk (b)	12,3 mm		

6. DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENİRİLMESİ

6.1 X-Işınları Kalitatif Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi



Fırlama sonucunda, bütün bir blok halinde bulunan A ve B numuneleri, müllit potalar içerisinde; bu potaların kırılmalarıyla blok halinde çıkarıldılar. Bu bloklarda ilk göze çarpan şekil; blok tabanı kahverengi, üst kısım krem rengindedir. Daha sonra bu bloklar kırma, öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilerek X-ışınları analizi için toz numune, diğer testler için kuru presleme ile şekillendirilmiş çubuklar hazırlandı.

Müllit potalardan çıkarılan A ve B numunelerinin taban kısımlarının kahverengi oluşu; sepiolit ve kaolen hammaddelerindeki Fe_2O_3 'den kaynaklandığı görüldü. Diğer taraftan, B numunesinin demir kordierit içerdiği X-ışınları kalitatif analiz yardımıyla belirlendi.

Kalsine sepiolit ve Rembrand kaolen hammaddelerindeki safsızlıklardan K_2O ve Fe_2O_3 miktarları:

$$\begin{array}{rcl}
\text{Kalsine sepiolitten gelen } \text{Fe}_2\text{O}_3 & : & 0,550 \times 4,56 = 2,51 \text{ g} \\
\text{Rembland kaolenden gelen } \text{Fe}_2\text{O}_3 & : & 0,920 \times 4,26 = 3,95 \text{ g} \\
& & + \\
\hline
\text{Toplam} & = & 6,46 \text{ g}
\end{array}$$

$$\begin{array}{rcl}
\text{Kalsine sepiolitten gelen } \text{K}_2\text{O} & : & 0,184 \times 4,56 = 0,84 \text{ g} \\
\text{Rembland kaolenden gelen } \text{K}_2\text{O} & : & 2,000 \times 4,29 = 8,58 \text{ g} \\
& & + \\
\hline
\text{Toplam} & = & 9,42 \text{ g}
\end{array}$$

Yaklaşık 6,5 g Fe_2O_3 , $(\text{Fe}, \text{Mg})_2 \text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ demir kordierit yapıyı oluşturduğu ve kordierit pikleriyle çakıştığını, B numunesinin X-ışınları kalitatif analiz sonuçlarında görüldü. Ancak, A numunesi X-ışınları kalitatif analiz sonuçlarında demir kordierit görülmemiştir. 50 g % 50'lik $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{aq})$ ilavesiyle A numunesine; 4 g Al_2O_3 ve 16,7 g P_2O_5 kazandırmıştır. Bu ilaveler ile A numunesinin yapısına kordierit yapıdan başka korundum, potasyum fosfat ve spinel yapıların olduğu gözlenmiştir. A numunesinin taban kısmındaki kahverengiliğin hersinitten $(\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ kaynaklandığı yargısına varılmıştır. Kordierite kahverenkiliği kazandıran "hersinit spinel" yapıdan başka "fayelit" yapısının da $(2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2)$ olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Öcal, 1985).

A ve B numunesinde bulunan yaklaşık 9,5 g ağırlığındaki K_2O ; bu numunelerin vitrifikasyonuna katkı sağlamıştır. A numunesine ilave edilen 50 g %50'lik $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3(\text{aq})$ 'dan gelen P_2O_5 ile birlikte K_3PO_4 oluşumu neticesinde; A numunesinin vitrifikasyonunu daha da artırdığı gözlenmiştir (bu durum, müllit potadan çıkarılan A numunesinin B numunesine göre daha parlak olduğu görülmüştür).

A numunesinin X-ışını analizi sonucunda ortaya çıkan korundum(Al_2O_3) ve spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$); A numunesindeki kordierit yapıyı olumsuz yönde etkilemediği, ilgili testlerde de görülmüştür.

6.2. Dilatometre Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

A ve B numunelerinden numune testlerinin yapılacağı oda sıcaklığında uzunluk ölçümleri yapılarak L_{0A} ve L_{0B} olmak üzere iki kordierit çubuğu hazırlandı.

Bunlardan:

$$L_{0A} = 25,70 \text{ mm}$$

$$L_{0A} = 25,75 \text{ mm}$$

$$\text{Oda sıcaklığı} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Isıtma hızı} = 10 \text{ }^\circ\text{C/dak.}$$

olmak üzere sıcaklıkla genişlemenin tespiti için, sıcaklık artışları $50 \text{ }^\circ\text{C}$ aralıklarla yapılarak, dL değerleri elde edildi.

dL değerlerinin belirlenmesiyle;

$$\% \text{ ısı genleşme} = \frac{dL}{L} \times 100 \quad (6.1)$$

A numunesi için,

$$\% \text{ ısı genleşme} = \frac{dL_A}{L_{A0}} \times 100 \quad (6.2)$$

B numunesi için,

$$\% \text{ ısı genleşme} = \frac{dL_B}{L_{B0}} \times 100 \quad (6.3)$$

değerleri bulundu. Numune ölçümlerinin yapıldığı oda sıcaklığı, sıcaklık artışlarında tespit edilen değerler arasındaki farklılıklar dikkate alınarak genleşme katsayıları hesaplandı:

$$\alpha_{A0} = \frac{dL_A}{L_{A0} \Delta t} \quad (6.4)$$

$$\alpha_{B0} = \frac{dL_B}{L_{B0} \Delta t} \quad (6.5)$$

A ve B numunelerini % ısı genleşme değerleri sıcaklık artışına göre grafiğe geçirildi. A ve B numunelerinin düşük sıcaklıklarda % ısı genleşme değerlerinin birbirlerine yakın olduğu fakat, A numunesindeki sıcaklıkla birlikte meydana gelen ısı genleşme miktarı B numunesine oranla daha fazladır. Bu artışa sebep olan en büyük faktör; A numunesindeki korundum ve spinel fazının oluşumudur.

Yapılan hesaplamalar sonucunda; 50 °C'deki α değerlerinde büyük sapmaların olduğu gözlemlendi. 100 °C üzerinde ise, α sabiti için hesaplanan değerlerin ölçülen değerlerle uyum içinde olduğu gözlemlendi.

6.3. Yoğunluk, Porozite ve Eğilme Dayanımı Test Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deneysel çalışmalar sonucunda sentetik olarak elde edilen numunelerin (MAP içeren: Numune A, MAP içermeyen: Numune B) ortalama kaba ve görünür yoğunluk, ortalama porozite ve ortalama eğilme dayanım değerleri test sonuçları (Çizelge 6.1); Eşitlik (3.1.-4)'de yerine konularak aşağıda verilen sonuçlar elde edildi (Çizelge 6.2).

Çizelge 6.1. Kaba, görünür yoğunluk ve görünür porozite için test bulguları.

Numuneler	W _A	W _B	W _C
	<i>Kuru Ağırlık (g)</i>	<i>Askıdaki Ağırlık (g)</i>	<i>Yaş ağırlık (g)</i>
A ₁	0,62	0,36	0,76
A ₂	0,57	0,33	0,72
A ₃	0,44	0,24	0,54
A ₄	0,54	0,30	0,65
B ₁	0,71	0,41	0,86
B ₂	0,72	0,42	0,87
B ₃	0,64	0,37	0,78
B ₄	0,80	0,47	0,98

Çizelge 6.2. Hesaplama sonucu bulunan ortalama kaba ve görünür yoğunluk, ortalama görünür porozite ve ortalama eğilme dayanımı değerleri.

Ortalama Görünür Yoğunluk	
A Numunesi	2,30 g/cm ³
B Numunesi	2,38 g/cm ³
Ortalama Kaba (Bulk) Yoğunluk	
A Numunesi	1,50 g/cm ³
B Numunesi	1.62 g/cm ³
Ortalama Görünür Porozite (Gözeneklilik)	
A Numunesi	% 34,5
B Numunesi	% 33,9
Ortalama Eğilme Dayanımı	
A Numunesi	183,94 kg f/cm ²
B Numunesi	156,17 kg f/cm ²

Çizelge 6.2'de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi; A numunesinin B numunesine göre ortalama görünür ve kaba yoğunlukları küçüktür. Diğer taraftan; A numunesinin ortalama porozite değeri, B numunesine göre yüksektir. Bu durumda; düşük yoğunluklu ve yüksek poroziteli bir malzemenin yüksek yoğunluklu ve düşük poroziteli malzemeye göre daha kolay kırılacağı beklenir. Ancak, yüksek poroziteli A numunesinin, B numunesine göre eğilme dayanımı değerleri yüksek bulunmuştur. Belirtilen bu çelişkinin ana nedeni; numuneye Mono Alüminyum Fosfat (MAP) kimyasal maddesinin katılmasıdır. MAP ilavesiyle malzemede homojen bir yapının oluşması ve dolayısıyla da, gözenek (por) çaplarının küçülmesine sebep olduğu yargısına varılmıştır. Ayrıca, malzeme içerisinde çok az da olsa oluşan korundum ve spinel fazlarının malzemeye tokluk kazandırdığı düşüncesine varıldı.

7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

7.1. Tartışma

$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ formülü ve stokiyometrik olarak % 13,7 MgO, % 34,9 Al_2O_3 ve % 51,4 SiO_2 içeren kimyasal bileşimli kordieritin; şok dayanımı yüksek, termal genişleme katsayısı düşük olan önemli bir seramik malzeme olduğu literatürde yer alan çalışmalarından da anlaşılmaktadır. Ancak, termal şok dayanımı ve genişleme katsayısının düşük olması özelliklerine dayanarak uygulama alanları; malzeme üzerinde yapılan yenilik çalışmalarıyla gelişmiştir.

Bazı uygulama alanları için malzemede istenen yüksek termal şok dayanımı ve düşük genişleme katsayısı özelliklerine paralel olarak, kordierit malzemenin üretim yöntemlerinde de bazı iyileştirme ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır.

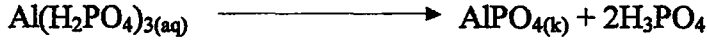
Kordierit malzeme üretimi, geometrik şekil ve hammadde yapısına bağlı olarak; alçı kalıba döküm, kuru presleme, enjeksiyon ve ekstrüzyon yöntemleriyle şekillendirme gibi önemli işlem safhaları içerir.

Bu çalışma, sentetik kordierit malzeme üretiminin önemli bir basamağı olan “ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme” işleminde bir iyileştirme yöntemini kapsamaktadır. Ayrıca; enjeksiyon yöntemiyle sinterlenmiş malzeme ile sinterlenmemiş malzemelerin şekillendirilerek fırınlanması ve fırınlanan bu malzemeler üzerinde sinterleme karakteristiklerinin incelenmesi çalışma kapsamının ana çalışma kısmını teşkil etmektedir.

Ekstrüzyon yönteminde şekillenecek hammadde karışımlarından en az bir tanesinin; diğer hammaddeleri homojen olarak sarması ve sardığı malzemedan ayrılmaması istenir. Düşük sıcaklıklar da bu işlem istenen şekilde gerçekleşirken, malzeme sıcaklığı arttıkça sarıcı malzemenin dağılması; sinterlenmiş malzemede tabakalaşmaya sebep olur. Homojen olarak sarıcı malzemeler, ekstrüzyon ile şekillenecek

hammaddeye plastiklik kazandırır. Bu tür sarıcı malzemeler, polimerik yapıya sahiptirler.

Mono Alüminyum Fosfat (MAP) polimerik yapıya sahip anorganik bir maddedir. Şekillenmiş malzemenin fırınlanması sırasında ısıtma hızının düşük olması halinde, MAP sarıcı gücünü koruyarak devam ettirir. MAP polimerik yapısını ancak taze hazırlandığı takdirde korur. Aksi takdirde;



reaksiyonu şeklinde iki tabakaya ayrılır. MAP bu Tabakalaşmayla birlikte polimerik yapısını kaybeder. Çalışmalarımızda taze hazırlanmış MAP; sinterlenmiş kordieritin ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirme işleminde kullanıldı. MAP'ın kordierit malzeme üretiminde homojen karışmayı sağlayıcı ve düşük ısıtma hızında iyi bir bağlayıcı özellik gösteren iyi anorganik polimer malzeme olduğu yargısına varıldı. Bu yargıya bağlı olarak "kordierit malzemelerin daha kolay şekillenebileceği" sonucu çalışmalarımızın en önemli bulgusunu teşkil etmektedir. Ayrıca, bu geliştirilen yöntemle kolaylıkla şekillendirilen malzemede diğer kordierit numunede olduğu gibi "kordierit faz"ın korunduğu X-ışınları analiz yöntemi yardımıyla belirlendi.

Çalışmalarımızda, MAP içerikli numunenin genleşme miktarının MAP içermeyen numuneye göre, biraz yüksek olduğu görüldü. Malzeme bünyesinde kordierit fazın yanında az da olsa "korundum ve spinel fazları"nın oluşması bu sonucun ana nedeni olarak düşünüldü. Her iki numunedeki bu küçük genleşme miktarı farkının, endüstriyel amaçlı katalizör taşıyıcı kordierit malzeme üretiminde herhangi bir engel teşkil etmeyeceği inancına varıldı.

Çalışmalarımızdan çıkarılabilecek bir başka sonuç ise, MAP içerikli numunenin yoğunluğunun düşük, porozitesinin büyük olmasına rağmen eğilme dayanımının yüksek olduğudur. Ürettiğimiz bu MAP içerikli sentetik kordierit malzemenin; endüstriyel amaçlı katalizör taşıyıcı malzeme özelliğine sahip olduğu inancındayız.

7.2. Öneriler

Elde ettiğimiz sonuçlara ve bu sonuçların yorumlanmasına ilave olarak aşağıda verilen iki farklı önerinin, bu alandaki yapılacak çalışmalarda dikkate değer bulunacağı inancındayız:

1) Enjeksiyon yöntemiyle şekillendirme işlemlerinde seramik-polimer bağı oluşturmak amacıyla kullanılan polietilen yerine “low polimer” bağlayıcı maddesi kullanıldı. Low polimer Petrokimya tesislerinde yan ürün olarak ele geçtiğinden ucuz bir malzemedir. Endüstriyel üretim çalışmalarında “malzemenin ekonomikliğı” en önemli bir faktördür. Yapılacak tüm seramik malzeme üretim çalışmalarında, bağlayıcı özellikli ucuz bir malzemenin (low polimer) kullanılması ve dolayısıyla da düşük maliyetli üretim yapılması konusunda bu husus dikkate alınmaya değerdir.

2) Kordierit malzeme üretimine ilişkin literatür çalışmalarına ek olarak; “elde edilen kordierit malzemenin oluşum ve füsyon entalpilerinin ve diğer termodinamik büyüklüklerin deneysel olarak belirlenmesi ve teorik değerlerle karşılaştırılması” kapsamlı yapılacak bir çalışmanın da bu alana katkıda bulunacağı düşüncesi önerilebilir.

KAYNAKLAR

- ANONİM, 1994.** Seramik ve Refrakter Üreticileri Birliği 1994 Yılı Sektör Profili Anketleri.
- ANONİM, 1980.** Seramik. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara.
- ANONYMOUS, 1994.** Ceramic Industry.
- ANONYMOUS, 1993.** Autobgas-Katalysatoren. DEGUSSA MIM Bulletin.
- ANDRE, D., 1992.** Synthesis of Cordierite Powder by Spray Drying. Journal of Non Crystalline-Solids. 147 (48): 554-558.
- ARIK, H., SARITAŞ, S., 1995.** Sepoilitin Endüstriyel Uygulamalarının Araştırılması (Ara Rapor). MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- BEALS R. J., COOK, R. L., 1952.** Low Expansion Cordierite Porcelains. Journal of the American Ceramic Society, 53, 35.
- BİRBİLEN, M., 1995.** 2000'li Yıllara Doğru Teknik Seramiker Teknolojilerindeki Gelişmeler. 2000'li Yıllara Doğru Teknik Seramiker Teknolojilerindeki Gelişmeler Sempozyumu Bildiriler Kitapçığı. 43-59.
- BRAUNER, K., PREİSİNGER, A., 1956.** Struktur und Entstehung des sepioliths. Tschermaks Miner, Petrog. Mitt., 6, 120-140.
- BYSTOM, A., 1942.** Arkiv. Kemi: Min. Geol. 15B, 12, Stockholm.
- CLARK, T.J., REED, J., 1986.** A Novel Tecnique for Producing a Glass-Seramic Bond in Alumina Abrasives. Journal of Am. Ceram. Soc. Bull., 65 (11): 1506-1512.
- DAVIS, M.P., HACKLER W.C. 1961.** Correlation Between Phsical Properties and Thermochemical Reactions in a Mullite-Cordierite Composition. Ceramic Bulletin, 40 (6): 362-365.
- DODD, A.E., 1964.** Dictionary of Ceramics. J. W. Arrowsmith Ltd., Bristol.
- FESLİĞİL, G.N. 1993.,** Manufacture of Low Porosity Synthetic Cordierite for Use as Saggars in Firing of Tiles and Porcelain. METU Science Institue, Master Thesis, Ankara.
- FORD, W. F., 1967.** The Effect of Heat on Ceramics. Maclaren and Sons Ltd., London.

- GEBLER, K. A., WISELY, H. R., 1943.** Dense Cordierite Bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, , 33, 163.
- GELLER, R. F., INSLEY, H., 1932.** Thermal Expansion of Some Silicates of Elements in Group II of the Periodic System. *Ceramic Abstracts*, 11 (10): 542.
- GREEN, A. T., STEWART, G. H., 1953.** *Ceramics Symposium*. British Ceramic Society, Stoke-on-Trent.
- GRIMSHAW, R.W., 1971.** *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*. Ernest Benn Ztd., London.
- GROSJEAN, P., 1995.** Chlorite and Chlorite-Rich Talcs in Cordierite. 44 (6): 411-414.
- HARMAN, C. G., 1944.** Suggestions for Solution of Difficult Glaze Fit Problems. *Journal of the American Ceramic Society* 231, 27.
- HİSAO, S., HAJİME, S., TAKASHİ, H., 1992.** Thermal and Electrical Properties of Alkoxy-Derived Cordierite Ceramics. *Journal of the European Ceramic Soc.*, 9 (5): 365-371.
- HOHELLA, M. F., BROVN, G. E., ROSS, F. K., GIBBS, G. V., 1979.** High Temperature Crystal Chemistry of Hydrous Mg-and Fe-Cordierites. *Journal of American Mineralogist*, 64, 337.
- HODGE, J.D., 1989.** Microstructure Development in Mullit-Cordierite Ceramic. *Journal of Am. Ceram. Soc.*, 72 (7): 1295-1298.
- HUMMEL, F. A., 1956.** *Ceramics for Thermal Shock Resistance*. Ceramics Industry.
- İRKEÇ, T., 1992.** Kıbrısçık (Bolu) Sepiolit Oluşumlarının Mineralojik-Kimyasal Özellikleri ve Kökenine Yaklaşım. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- JACKSON, F. L., 1972.** Preperation of Ceramic Cordierite Using Hydrated Magnesium – Silicate and Hydrated Aluminium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 671, 55.
- JELACIC C., KACIAN, M., 1967.** Synthesis of Cordierite, *Bulletin of the Society of Franc. Ceram.*, 15, 75.
- JOHNSON, C.K., ORTEP., 1965.** A Fortran Thermal Ellipsoid Flat Program for Crystal Structure Illustrations. 3794, U.S. Tech. Inf. Serv. ORNL.

KARKHANAVALA, M. D., HUMMEL, F. A., 1953¹. The Polymorphism of Cordierite, *Journal of the American Ceramic Society*, 389, 36.

KARKHANAVALA, M. D., HUMMEL, F. A., 1953². Reactions in the System, $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: I, The Cordierite Srodumen Join. *Journal of the American Ceramic Society*, 36, 393.

KINGER, W. D., BOWEN, H. K., UHKMANN, D. R., 1975. *Introduction to Ceramics.* John Wiley and sons, Inc, New York.

KILIÇ, M., 1997. Kil Minerolojisi. Ders Notları. Gaziosmanpaşa Ün. Ziraat Fak. Toprak Bölümü, Tokat.

KNICKERBOCKER, S., KUMA, A.H., HERRON, W., 1993. Cordierite Glass-Ceramics for Multilayer Ceramic Packaging. 72 (1): 90-95.

KONZ, R., 1983. Cordierite-Kiln Furniture for Extremer Applications. *Journal of Refractories*, 10.

LACHMAN, I. M., BAGLEY, R. D., LEWIS, R. M., 1981. Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics. *Ceramic Bulletin*, 60, 202.

LAMAR, R. S., 1949. Development of Cordierite Bodies with Sierralite, a New Ceramic Material, *Journal of the American Ceramic Society*. 65, 32.

LAMAR, R. S., WARNER, M. F., 1954. Reaction and Fired-Property Studies of Cordierite Compositions. *Journal of the American Ceramic Society*, 37, 602

LEE, J. D., PENTECOST, I. L., 1976. Properties of Flux-Grown Cordierite Single Crystals, *Journal of the American Ceramic Society*, 59, 183.

LONGCHAMBON, E., FRIPAT, J.J., 1937. Thermal Properties of Sepiolites. *Bull. Soc. Franc. Mineral.*, 60, 232-276.

MACKENZIE, R. C., 1970. *Differential Thermal Analysis, Vol: I,* Adlard and son Ltd., Academic Press, London.

MILBEFG, M. E., BLAIR, H. D., 1977. Thermal Expansion of Cordierite, *Journal of the American Ceramic Society*, 60, 372.

MOHR, W., 1976. Development of Properties in Cordierite Kiln Furniture. *Journal of Am. Ceram. Soc.*, 11, 428-429.

NAGY, B., BRADLEY, W., 1956. The Structural Scheme of Sepiolite. *Journal of Am. Mineral*, 40, 885-892.

- NAOTO, K., TADANORI, S., TOSHIO, T., SHIGENOBU, H., 1993.** Preperation of Cordierite Ceramics by the Sol-Gel Process and Their Properties. Journal of the Ceramic Society of Japan, 101 (7): 802-807.
- ÖCAL, H.A., 1985.** Kordierit Seramikleri Araştırması. MTA Genel Müdürlüğü MATDEHS Proje çalışması. Ankara.
- ÖZKAN, O., KINIKOĞLU, S., TAŞAR, M., 1979.** Seramik Maddelerine Uygulanan Kimyasal Analiz ve Fiziksel Test Metodları. TÜBİTAK MBEAME Malzeme Araştırma Ünitesi, Ankara.
- PANKRATOVA, G. F., POLUBOYARINOV, D. N, ZAINOTS, R. M., 1962.** Cordierite Ceramic-Thermal Shock Resistant Refractory. Cer. Abst., 45, (4): 88.
- PAOLO, S., NATALE, S., ANGELO, G., PER PALO, D., FRANCESCO B., 1993.** Influence of Calcium Oxide and Sodium Oxide on the Microstructure of Cordierite Catalyst Supports. International Journal of Ceramic, 19 (2): 105-111.
- RIGBY, G. R., 1953.** The Thin-Section Mineralogy of Ceramic Materials. B.C.R.A.
- RUIZ – HİTTZKY, E., FRİPIAT, J.J., 1976.** Organomineral Derivatives Obtained by Reacting Organochlorosilanes with the Surfaces of Silicates in Organic Solvents. CCM, 25, 25-30.
- SAYAR, M., 1955.** Mineraloji ve Jeoloji. İstanbul Teknik Üniversitesi Matbaası. İstanbul.
- SERRATOSA, J.M., 1979.** Surfaces Properties of Fibrous Clay Minerals. Proc. Int. Clay Conf. Elsevier., Amsterdam, 99-109.
- SINGER, F. S., COHN, W. M., 1929.** New Ceramic Bodies Composition and Expansion Behaviour I-II, Ber. Deut. Keram. Ges., 10 (6): 269
- SINGER, F., SINGFR, S. S. 1979.** Industrial Ceramics, Chapman and Hall Ltd., University Press, Cambridge, London.
- SORREL C. A., 1960.** Reaction Sequence and structural Changes in Cordierite Refractories. Journal of the American Ceramic Society, 43, 337.
- SUNDAR, V.S.S., ARUN, MU., 1993.** Effect of Substution of Ca Thermal Expansion of Cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Journal of Am. Ceram. Soc., 76 (7): 1873-1876.
- SURESH, G., SUMMERS, J.C., LINDEN, D.G., MITCHELL, K.I., 1991.** Impact of Washcoat Formulation on Properties and Performance and Performance of Ceramic Converters. Society of Automotive-Engineers Transactions, 100, (4): 983-992.

- THEISS, L. E., 1943.** Vitrified Cordierite Bodies. Journal of the American Ceramic Society, 99, 26.
- THOMAS, E., TUTTLE, M. A., MILLER, E. 1945.** Study of Glaze Penetration and its Effect on Glaze Fit. Journal of the American Ceramic Society 52, 28.
- VAN REEUWIJK, L.P., 1978.** Crystallagraphy and Minerology. Syallbus of Lecture. Agricultural University, Wageningen, The Hetherlans.
- VON HIPPEL, A. R., 1954.** Dielectric Materials and Their Applications Ceramics. John Wiley ond Sons, Inc., New York.
- WISELY, H. R., GEBLER, K. A., 1947.** Development of Cordierite Type Ceramic Bodies. Progress Report No:3, Scholl of Ceramics, Rutgers University.
- YAMAN, C., 1988.** Kordierit Özelliklerine ve Pişme Arahğma Silikanın Etkisi. Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

1949 yılında Eskişehir'in Mahmudiye İlçesi'nde doğdu. İlk, ortaokulu ve liseyi Amasya'da bitirdi. 1980 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldu. 1992 yılına kadar özel sektörde çalıştı. 1993 yılında, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında Uzman olarak göreve başladı. 1994 yılında, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Bilim dalında Doktora öğrenimine başladı. Halen, aynı üniversitenin aynı bölüm ve bilim dalında Uzman olarak çalışmaktadır. Evli ve beş çocuk babasıdır.

