İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI HAL REAKSİYONU İLE KORDİYERİT OLUŞUMUNA TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 KATKILARININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muzaffer Şamil ÇINAR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

OCAK 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI HAL REAKSİYONU İLE KORDİYERİT OLUŞUMUNA TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 KATKILARININ ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Muzaffer Şamil ÇINAR
(506101421)

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdem DEMİRKESEN

OCAK 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101421 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Muzaffer Şamil ÇINAR, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**Katı Hal Reaksiyonu ile Kordiyerit Oluşumuna TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 Katkılarının Etkisi**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr.Erdem DEMİRKESEN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 13 Aralık 2012
Savunma Tarihi : 21 Ocak 2013

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince, vermiş olduğu bilgiler, göstermiş olduğu ilgi, destek ve tüm yardımları için çok değerli danışman hocam Prof.Dr.Erdem DEMİRKESEN'e teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca yol gösteren ve yardımcı olan Araş. Gör. Önder GÜNEY'e, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan Aylin KARCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yanımda ve yakınımda olan herkese teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemi sağlayan ve her zaman yanımda olan, eğitim hayatım boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ocak 2013

Muzaffer Şamil ÇINAR
Fizik Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiiiii**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xviiii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxii**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı 1
2. KORDİYERİT ESASLI SERAMİKLER **3**
2.1 Kordiyerit Tarihçesi 3
2.1.1 Sentezleme tarihçesi 3
2.2 Uygulama Alanları 5
2.3 Kristal Yapısı ve Polimorfları 8
2.4 Genel Özellikleri 11
2.4.1 Isıl özellikleri 11
2.4.2 Elektriksel özellikleri 13
2.4.3 Mekanik özellikleri 14
2.5 Reaksiyon Dizilimi ve Kordiyerit Reaksiyonları 16
2.6 Kordiyerit Üretim Süreci 20
2.6.1 MgO-Al_2O_3-SiO_2 sistemi 20
2.6.2 Üretim süreçleri 23
2.6.2.1 Katı hal reaksiyonları 24
2.6.2.2 Camların kristalizasyonu 25
2.6.2.3 Yaş kimyasal süreçler 26
2.7 Kordiyerit ile ilgili yapılan çalışmalar 26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **33**
3.1 Bileşimlerin Hazırlanması 33
3.2 Kalibrasyon Doğrularının Çıkarılması 35
3.3 Isıl İşlemler 36
3.4 X-Işınları Analizleri 36
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME **39**
4.1 İç Standart Yöntemiyle Miktarsal Analizler İçin XRD Verilerinin Belirlenmesi ve Kalibrasyon Doğrularının Çıkarılması 39
4.2 Katkı İçermeyen Elementer Toz Karışımlarından Kordiyerit Oluşumu 42
4.3 Katkı İlavesi Yapılmamış Spinel–Silika Reaksiyonu ile Kordiyerit Oluşumu 44
4.4 Katkı İlavesi Yapılmış Spinel-Silika Reaksiyonu ile Kordiyerit Oluşumu 45
4.5 %3 TiO_2 İlavesi Yapılmış Elementer Toz Karışımından Kordiyerit Oluşumu 50
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER **53**
KAYNAKLAR **55**

EKLER 61
ÖZGEÇMİŞ..... 83

KISALTMALAR

DTA : Diferansiyel Termal Analiz
XRD : X-Işınları Difraksiyonu
FWHM : Pik Genişliği
CPS : Saniyede Alınan Sayım
CO : Kordiyerit
SP : Spinel
CR : Kristobalit
Q : Kuvars
TR : Tridimit
RU : Rutil
MT : Magnezyum Titanat
MU : Müllit
AL : Alümina
PR : Protoenstatit
FE : Hematit

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kordiyerit ve beril arasındaki ısıl genleşme farkı.....13
Çizelge 2.2 : Kordiyeritin ısıl özellikleri.....13
Çizelge 2.3 : Kordiyeritin elektriksel özellikleri.....14
Çizelge 2.4 : Kordiyerit sinterleme sıcaklığının yoğunlaşma ve eğme mukavemeti üzerindeki etkisi.....15
Çizelge 2.5 : Sinterleme sıcaklığının elastik özellikler üzerinde etkisi.....15
Çizelge 2.6 : Kordiyeritin mekanik özellikleri.....15
Çizelge 2.7 : Bazı minerallerin - ΔH^{O}_{298}, S^{O}_{298}, C_P değerleri.....17
Çizelge 2.8 : Kordiyerit katı çözeltileri.....18
Çizelge 2.9 : Çalışılan camın kimyasal kompozisyonu(% ağ).....27
Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmalarda hazırlanan bileşimler (%ağ).....34
Çizelge 4.1 : Spinel analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi (104) (d = 2.55 Å).....40
Çizelge 4.2 : Spinel analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi (012) (d = 3.48 Å).....41

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bal peteği şekilli katalitik konvektör. 5
Şekil 2.2 : Bal peteği seramik filtreler..... 6
Şekil 2.3 : Kordiyerit esaslı su filtresi.. 8
Şekil 2.4 : c ekseni boyunca kordiyerit kristal yapısı..... 9
Şekil 2.5 : Kordiyeritin kristal yapısı 9
Şekil 2.6 : Kordiyerit yapısı. 12
Şekil 2.7 : Kordiyeritin ısıl genleşme anizotropisi. 12
Şekil 2.8 : Kordiyeritin MgO-Al_2O_3-SiO_2 sistemindeki konumu 21
Şekil 2.9 : MgO-Al_2O_3-SiO_2 denge diyagramı bağ üçgenleri.....22
Şekil 2.10 : Kordiyerit üretim yöntemleri.....23
Şekil 2.11 : Kordiyeritin kristalizasyon aktivasyon enerjisi.....27
Şekil 2.12 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri (a)1300ºC, (b) 1350ºC, (c) 1400ºC, (d) 1430ºC, (e) 1450ºC.....28
Şekil 2.13 : Sinterlenen numunelerin eğme mukavemeti ile sinterleme sıcaklığı arasındaki fonksiyon 28
Şekil 2.14 : 1200ºC' de sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri.....29
Şekil 2.15 : CeO_2 katkılı MAS sistemine ait DTA grafiği 30
Şekil 2.16 : Farklı Bi_2O_3 katkılarına sahip kordiyerit XRD paternleri.....31
Şekil 4.1 : Alüminanın ayırt edici düzlemi (104) (d = 2,55 Å).....39
Şekil 4.2 : Alüminanın ayırt edici düzlemi (012) (d = 3,48 Å).....40
Şekil 4.3 : Spinelin kalibrasyon doğrusu (104) (d = 2,55 Å).....41
Şekil 4.4 : Spinelin kalibrasyon doğrusu (012) (d = 3,48 Å).....42
Şekil 4.5 : KOR1 bileşimine ait kordiyerit oluşum hızları (a) 1350ºC' de uygulanan ısıl işlemler için. (b) 1350ºC' de 120 saat uygulanan ısıl işlem üzerine 1400ºC'de 100 saat uygulanan ısıl işlemler için.....43
Şekil 4.6 : KOR2 bileşimine ait kordiyerit oluşum hızı. 44
Şekil 4.7 : KOR1 ve KOR2 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.....45
Şekil 4.8 : KOR2, KOR3, KOR6, KOR7 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları 45
Şekil 4.9 : KOR3, KOR4, KOR5 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları. 47
Şekil 4.10 : KOR6 ve KOR15 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları. 47
Şekil 4.11 : KOR7 ve KOR16 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları 48
Şekil 4.12 : KOR5, KOR15 ve KOR16 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları.48
Şekil 4.13 : KOR8, KOR9, KOR10 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları. 49
Şekil 4.14 : KOR3 ve KOR8 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları 49
Şekil 4.15 : KOR4 ve KOR9 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları.....50
Şekil 4.16 : KOR5 ve KOR10 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları.....50
Şekil 4.17 : Tüm bileşenlere ait kordiyerit oluşum hızları. 51
Şekil A.1 : 1350 ºC' de 2, 20 ve 40 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri. 62

Şekil A.2 : 1350 ºC' de 55, 70 ve 100 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri. 62
Şekil A.3 : 1350 ºC' de 120 saat ve 1400 ºC' de 15, 35 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri. 63
Şekil A.4 : 1350 ºC' de 120 saat ve 1400 ºC' de 85 ve 100 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri 63
Şekil A.5 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri. 64
Şekil A.6 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri. 64
Şekil A.7 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri. 65
Şekil A.8 : 1400 ºC' de 1500, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri. 65
Şekil B.1 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri. 66
Şekil B.2 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri. 66
Şekil B.3 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri. 67
Şekil B.4 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri. 67
Şekil B.5 : 1400 °C' de 10, 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR4 numunesine ait XRD paternleri 68
Şekil B.6 : 1400 ºC' de 50, 70, 90 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR4 numunesine ait XRD paternleri. 68
Şekil B.7 : 1400 °C' de 10,20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR5 numunesine ait XRD paternleri 69
Şekil B.8 : 1400 ºC' de 50, 70, 90 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR5 numunesine ait XRD paternleri. 69
Şekil B.9 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri. 70
Şekil B.10 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri. 70
Şekil B.11 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri. 71
Şekil B.12 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri. 71
Şekil B.13 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri. 72
Şekil B.14 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri. 72
Şekil B.15 : 1400 ºC' de 90, 110, 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri. 73
Şekil B.16 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri. 73
Şekil C.1 : KOR8 numunesi için hazırlanan spinele ait XRD paternleri. 74
Şekil C.2 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri. 74

Şekil C.3 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uyuglanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri. 75
Şekil C.4 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri. 75
Şekil C.5 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri. 76
Şekil C.6 : KOR9 numunesi için hazırlanan spinele ait XRD paternleri. 76
Şekil C.7 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR9 numunesine ait XRD paternleri. 77
Şekil C.8 : 1400 ºC' de 50, 70 ve 90 saat ısıl işlem uygulanmış KOR9 numunesine ait XRD paternleri. 77
Şekil C.9 : KOR10 numunesi için hazırlanan spinele ait XRD paternleri. 78
Şekil C.10 : 1400 ºC' de 10, 20, 30 ve 50 saat ısıl işlem uygulanmış KOR10 numunesine ait XRD paternleri. 78
Şekil C.11 : 1400 ºC' de 10, 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR11 numunesine ait XRD paternleri. 79
Şekil C.12 : 1400 ºC' de 10 saat ısıl işlem uygulanmış ve 1350 ºC' de 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR12 numunesine ait XRD paternleri. 79
Şekil D.1 : 1400 ºC' de 5, 10, 20, 25 saat ısıl işlem uygulanmış KOR13 numunesine ait XRD paternleri 80
Şekil D.2 : 1400 ºC' de 10 saat ısıl işle1400 ºC' de 5, 10, 20 ve 25 saat ısıl işlem uygulanmış KOR14 numunesine ait XRD paternleri 80
Şekil D.3 : 1400 ºC' de 10, 20, 50, 70 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR15 numunesine ait XRD paternleri.....81
Şekil D.4 : 1400 ºC' de 10, 20, 50, 70 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR15 numunesine ait XRD paternleri.....81

SEMBOL LİSTESİ

α	**:** Isıl Genleşme Katsayısı
MPa	**:** Megapaskal
GPa	**:** Gigapaskal
cal	**:** Kalori
MHz	**:** Megahertz
d	**:** Düzlemler Arası Mesafe
θ	**:** Difraksiyon Açısı
V	**:** Volt
F	**:** Yapı Faktörü
Δl	**:** Uzunluk Değişimi
Δt	**:** Sıcaklık Artışı

KATI HAL REAKSİYONU İLE KORDİYERİT OLUŞUMUNA TiO_2,Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 KATKILARININ ETKİSİ

ÖZET

Kordiyerit, halka silikat sınıfı silikatlarından magnezyum alüminyum silikat (MAS) bileşiklerinden biridir. Kimyasal formülü $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ şeklinde olan kordiyerit, doğal olarak oluşan bir mineral olmasına rağmen, ticari kullanıma uygun saflıkta olanları doğada nadiren bulunmaktadır. Doğada bulunan kordiyerit, demir oksit oranının yüksek olması sebebi ile endüstride kullanılabilecek uygunlukta değildir. Bu sebeple endüstride kullanılacak olan kordiyerit daha çok sentezleme yolu ile elde edilmektedir.

Kordiyerit, özellikle ısıl ve elektriksel özellikleri nedeniyle endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Düşük ısıl genleşme katsayısı sebebiyle yüksek ısıl şok direncine sahiptir. Isıl genleşme katsayısı başta safsızlık içeriklerine ve yoğunluğuna bağlı olarak, kaynaklarda 0,7 – 2,7 × 10-6 $ºC^{-1}$ gibi geniş bir aralıkta verilmektedir. Kordiyerit formlarının ısıl genleşme katsayıları farklıdır ve en düşük ısıl genleşme katsayısına β-kordiyerit sahiptir. Kordiyeritin ısıl özelliklerinin yanı sıra üstün elektriksel özellikleri de kordiyeritin değerini arttırmaktadır. Dielektrik sabitinin düşük olması (4,7 MHz) ve elektriksel direncinin yüksek olması (1014 Ω) sebebiyle elektrik endüstrisinde günümüzde alüminanın yerine kordiyerit kullanılmaktadır.

Kordiyeritin üstün özelliklerine rağmen sentezlenmesini ve geniş uygulama alanlarında kullanılabilir olmasını engelleyen sınırlamalar bulunmaktadır. Kimyasal kompozisyonunun gerektirdiği oranlardan yola çıkılarak kordiyerit sentezlemek zordur. Bu durum, ötektik ve peritektik noktaların fazla olması ve bu sıcaklıkların birbirlerine yakınlığı nedeniyledir. Kompozisyondan ve sıcaklıktan en ufak sapmalar ani ergimeye ve ara fazların oluşmasına neden olmaktadır. Bu fazlar mikroyapıyı ve fiziksel özellikleri değiştirmenin yanı sıra nihai ürünün deforme olmasına sebep olabilmektedir.

Kordiyeritin üretim yöntemleri, geleneksel katı hal difüzyon yöntemi, magnezyum aluminyum silikat içerikli cam sıvıların kristallendirilmesi ve yaş kimyasal yöntemler şeklinde sınıflandırılır.

Bu çalışmada, ağırlıkça % 13,7824 MgO, % 34,8604 Al_2O_3 ve % 51,3572 SiO_2 içeren $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ sistemine yapılan katkıların katı hal reaksiyonları ile kordiyerit oluşum hızına etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda, yüksek saflıkta (Merck kalitesi) SiO_2, MgO, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 tozları kullanılmıştır. Öncelikle elementer toz karışımından kordiyerit eldesi amacıyla $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ bileşimi hazırlanmıştır. Hazırlanan diğer bileşim ise ağırlıkça % 48,6428 Spinel ($MgO.Al_2O_3$) ve % 51,3572 SiO_2 içermektedir. Katkıların etkisini gözlemleyebilmek amacıyla spinel ile silika bileşimine ağırlıkça %1-2-3-4-5 TiO_2, %1-3 Fe_2O_3, %1-3 Cr_2O_3 katkıları yapılarak 9 adet bileşim hazırlanmıştır. Daha sonra spinel ($MgO.Al_2O_3$) içerisinde magnezyum oksit sırasıyla ağırlıkça % 1-2-3 oranında

azaltılmıştır ve aynı oranlarda TiO_2 katkıları yapılmıştır. TiO_2 katkılı spinel ile kuvars arasındaki katı hal reaksiyonunun kordiyerit oluşumuna etkisi ile TiO_2 katkılı elementer toz karışımının etkisinin farkını görebilmek amacıyla MAS stokiyometrik bileşimindeki magnezyum oksitin yerini ağırlıkça %3 oranında TiO_2 alacak şekilde bileşim hazırlanmıştır. Ayrıca elementer toz bileşimine ağırlıkça %3 oranında TiO_2 katkısıyla bir bileşim daha hazırlanmıştır. Tüm bileşimler agat havan içerisinde öğütüldükten sonra yine agat havan içerisinde etil alkol ile homojenleştirilmiştir. İlk bileşime 1350ºC' de değişen sürelerde ısıl işlem uygulanmıştır. Geriye kalan tüm bileşenlere ise 1400 ºC' de 210 saate kadar ısıl işlem uygulanmıştır. X – ışınları ile kantitatif analiz yöntemlerinden iç standart yöntemi ve rietveld yöntemleri kullanılarak ısıl işlem görmüş numunelerin kordiyerit yüzdeleri saptanmıştır.

Deneysel çalışmalar sonucunda elementer MgO, Al_2O_3, SiO_2 toz bileşiminden kordiyerit eldesinde reaksiyonun, bir süre sonra spinel ile silika arasında gerçekleştiği görülmüştür. %1 oranında TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 katkıları ile hazırlanan bileşimler için yapılan analizler sonucunda TiO_2 katkısı ile reaksiyonun, katkısız spinel ile silika reaksiyonuna nazaran daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Fe_2O_3 katkısı ile hazırlanan numune ise katkısız numune ile çok yakın reaksiyon hızına sahiptir. Fakat Cr_2O_3 katkılı bileşimde reaksiyon hızının, katkısız numuneye nazaran oldukça az olduğu görülmüştür. TiO_2 katkısı arttıkça reaksiyon hızının arttığı gözlemlenmiştir. Spinel ($MgO.Al_2O_3$) içerisinde magnezyum oksit sırasıyla ağırlıkça % 1-2-3 oranında azaltılıp aynı oranlarda TiO_2 katkıları yapıldığında ise açıkta kalan alümina ile silika reaksiyona girerek müllit oluşturmuştur. Ve buda kordiyerit yüzdesini oldukça azaltmıştır. Elementer tozlara MgO çekilip aynı oranda TiO_2 ekleyerek hazırlanan numunelerden kordiyerit elde edilmesi için gereken süre ile spinel ile silika bileşiminde MgO çekilip yerine aynı oranda TiO_2 ekleyerek hazırlanan numunelerden kordiyerit eldesi için gerekli süre arasında çok az fark vardır. Bu iki durum arasında yapılan karşılaştırma sonucunda spinel ile silika bileşimine katkılar yapılarak hazırlanan numunelerde reaksiyon hızı daha yüksektir. MgO çekilmeyerek elementer toza % 3 TiO_2 eklenerek hazırlanan son bileşimde ise 1400ºC' de 20 saatlik ısıl işlem sonunda ergime gözlenmiştir. Çalışmalar sonucunda en düşük sürede, en iyi kordiyerit yüzdesine, spinel ile silika bileşimine % 5 TiO_2 katkısı yapılarak ulaşılmıştır.

THE EFFECT OF TiO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 ADDITIVES ON FORMATION OF CORDIERITE VIA SOLID STATE REACTION

SUMMARY

Cordierite is one of the magnesium aluminum silicate compounds that is a member of ring silicates. Its chemical formula is $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ (MAS). Cordierite crystals were first studied by the French geologist Louis Cordier (1771-1861). This called iolite (from the Greek violet stone), dichroite for its dichroism, and steinheilite. Natural cordierite is not known to occur in quantities suitable for industrial development. Cordierite occurs in regional metamorphism of argillaceous rocks. Cordierite is principally widespread in hornfels produced by contact metamorphism of pelitic rocks. Two pervasive metamorphic mineral communities include sillimanite-cordierite-spinel and cordierite-spinel-plagioclase-orthopyroxene. Other involved minerals include garnet (cordierite-garnet-sillimanite gneisses) and anthophyllite. The more pervasive natural occurrences of cordierite are in gneiss and metamorphic zones. It is also found on volcanic ejections and in rocks such as andesite, rhyolite and kersanite. Some of cordierite deposits are in; Kargero, Orijarvi, Uper Mivik district, Greenland, Mount Bity district and Madagascar. Cordierite found in nature, because of its high iron oxide content, is not suitable for industrial uses. That's why cordierites widely used in industry are synthesized.

Three compounds of cordierite compositions ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) have been synthesized during today. They are called α-cordierite, β-cordierite and μ-cordierite. The α-cordierite and β-cordierite have been considered to be identical with natural cordierite. α-cordierite orthorhombic and β-cordierite hexagonal in symmetry. The α-cordierite and β-cordierite are iso-structural with beryl. α-cordierite in fused sediments from Bokaro coalfield, India, and gave it the mineralogical name of indialite. The α-cordierite and β-cordierite should be called high and low cordierites, as there is high-low inversion relation between them.

In natural cordierite, there exist probably two polymorphic forms, here called high and low cordierites. Low cordierite is transformed to high cordierite on heating at high temperatures. High cordierite occurs in volcanic rocks, while low cordierite occurs in other kinds of rocks, especially in metamorphic rocks.

The α-cordierite takes place by a quick crystallization between 1000 and 1300 ºC. The β-cordierite is obtained by crystallization below 950 ºC. This is the most common phase in natural cordierite. The μ-cordierite, metastable rhombohedral phase is obtained by the crystallization of cordierite glass below 925 ºC. This phase is also known just as an aluminum magnesium silicate. At 800 ºC the first phase that crystallizes, in the submicronic particle size range, is the μ-cordierite. At temperatures close to 800 ºC, this phase becomes the β-cordierite, the most stable polymorph. With the temperature rising, the forms β and μ pass to α phase (indialite), with a great volume increase, but only above 1455 ºC, this phase remains stable. The μ-cordierite can also transform directly to the α-cordierite by heating at close 1000

ºC. Below 1450 ºC the α-cordierite slowly transforms into the β-cordierite accompanied by a structural rearrangement. β-cordierite has the lowest thermal expansion coefficients in cordierite forms.

Cordierite can be used varying areas in industry especially for its thermal and electrical properties. Because of low thermal expansion coefficient, it shows high thermal shock resistance. Thermal expansion coefficient of cordierite is strongly related to impuritiesand wide range of values such as 0,7 – 2,7 × 10-6 $ºC^{-1}$ can be found in literature. Each forms of cordierite has different thermal expansion coefficient and the lowest belongs to β-cordierite. Cordierite is valuable mineral not only its thermal properties but also its promising electrical properties. Not only pure cordierite products but also articles based on cordierite with various additives have been researched and used. Additives of certain oxides introduced in a cordierite mixture contribute to improving special properties of the material, such as the infrared radiation characteristics. It's widely used in electrical industry replacing alumina because of its low dielectric coefficient (4,7MHz) and high electrical resistance (1014 Ω). Catalytic converters are mostly made from ceramics containing a large proportion of synthetic cordierite. The manufacturing process designing alignment the cordierite crystals to make use of the very low thermal expansion seen for one axis. This prevents thermal shock cracking from taking place when the catalytic converter is used.

There are drawbacks that limit the usage and synthesizing of cordierite. Synthesizing cordierite reaching with the chemical compositions is difficult. It is difficult to obtain dense cordierite ceramics by the sintering process because its sintering temperature range is limited within 65 ºC below its melting point of 1465 ºC. The reason is the presence of numerous eutectic and peritectic points and these points are so close to each other. Little differences in compositions and temperatures result in melting and formation of intermediate phases. These phases changes the microstructure and physical properties also, deforms final product. And cordierite melts incongruently at 1465 ºC producing mullite and a liquid.

The synthesis methods of cordierite can be classified as traditional solid-state diffusion method with pure minerals, crystallization of glass liquids that contain magnesium aluminum silicate and wet chemical methods. Alternatively, cordierite ceramics were prepared by a solid state reaction route using impure minerals such as talc, or the other which required melt–quenching and crystallization processes, though using single phase raw material powders.

The physiochemical process of sintering from oxide powders to cordierite is summed up as follows. By means of solid state diffusion at the soon stage of sintering, MgO and AlO not only reacts into spinel but also concentrate in SiO_2, the concentration in the event results in an allotropic transformation from the hexagonal structure to the tetragonal structure, which is looser than the ancient because the conversion is endothermic. Additionally the liquid having appeared, metastable phase begins to distribute into liquid. The formation process of cordierite turns into crystallization directly from the liquid. And the intensity of ionic field characterizes the a measure of appeal of cation to anion.

In this study, the effect of additives in $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ system that contains % 13,7824(wt) MgO, % 34,8604(wt) Al_2O_3 and % 51,3572(wt) SiO_2 on solid-state reactions and cordierite formation rate was investigated. In experimental parts, high-purity SiO_2, MgO, Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3, Cr_2O_3 powders (Merck) were used. At first,

MgO, Al_2O_3 and SiO_2 elemental mixture were prepared in order to obtain cordierite composition. Then, other composition that contains % 48,6428(wt) Spinel ($MgO.Al_2O_3$) and % 51,3572(wt) SiO_2 was prepared. To investigate the effect of additives, 9 different compositions were prepared. %1-2-3-4-5(wt) TiO_2, %1-3(wt) Fe_2O_3, %1-3(wt) Cr_2O_3 were added in spinel and silica compositions. After that, magnesium oxide amount in spinel ($MgO.Al_2O_3$) were reduced % 1-2-3(wt) respectively and TiO_2 were added with the same ratio. In order to see the differences between the effect of solid-state reaction between TiO_2 added spinel and quartz in cordierite and the effect of TiO_2 added elemental powder mixture; a composition containing %3(wt) TiO_2 that replaces magnesium oxide in stochiometric $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ were prepared. Moreoever, %3(wt) TiO_2 added elemental powder mixture also prepared. All compositions are grinded in agat havan and homogenized with ethanol. The first composition were thermally treated at 1350 ºC with variable reaction time. The rest were thermally treated at 1400 ºC with up to 210 hours reaction time. Cordierite percentage of each composition were calculated by internal standard and rietveld methods of quantitative X-Ray analysis.

Results showed that cordierite formation reaction with elemental MgO, Al_2O_3, SiO_2 powder mixture takes place in a time between spinel and silica. So we can say that, formation of cordierite is controlled by reaction of spinel and silica. Analysis showed for the compositions of %1 added TiO_2, Fe_2O_3 and Cr_2O_3 that TiO_2 takes place at higer rate than without additive spinel and silica reactions. Fe_2O_3 added sample, however, shows similar reaction rate with additive-free samples. But, reaction rate of Cr_2O_3 added composition is far less than additive-free sample. It's been observed that reaction rate increases with increasing TiO_2 content. Magnesium oxide amount in spinel ($MgO.Al_2O_3$) were reduced to % 1-2-3 respectively then TiO_2 were added with the same amount, free alumina and silica reacts forming as mullite. This reduced cordierite percentage. There is a small difference between the time needed to obtain cordierite by replacing MgO to TiO_2 in elemental powders and by replacing MgO to TiO_2 in spinel and silica compositions. As a result of comparison between these two situations, the reaction rate is higher for spinel and silica compositions with additives. Samples added % 3(wt) TiO_2 without decreasing MgO content in elemental powders, melting occurred at 1400 ºC after 20 hour thermal treatment. The highest cordierite percentage was reached by adding %5 TiO_2 addition in spinel and silica composition. For all samples The rate of cordierite formations are calculated.

1. GİRİŞ

1.1 Giriş ve Çalışmanın Amacı

Seramikler, mekanik, ısıl ve elektriksel özellikleri sebebiyle çok önemli ve stratejik malzemelerdir. Seramik malzemeler son 20 yıl içerisinde endüstride geniş kullanım alanı bulmuştur. Özellikle elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak 80'li yıllardan itibaren başta savunma sanayi, makine ve kimya sanayi gibi sektörlerde metal malzemelere alternatif malzeme olarak kullanılmaya başlanmıştır. Seramiklerin geniş ölçüde kullanılabilir olmasını sağlayan kritik özellikleri, seramik malzemelerin geliştirilmesi amacıyla pek çok araştırmanın konusu olmuştur. Ayrıca, bazı araştırmalarda seramikler diğer malzemelerle bir araya getirilip kompozit bir yapı oluşturularak fiziksel özelliklerin iyileştirilmesine çalışılmaktadır.

Kordiyerit seramikleri de, seramik sektöründeki gelişmelere paralel olarak son yıllarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Bunun sebebi, düşük dielektrik katsayısından dolayı gösterdikleri yüksek özdirenç ve sahip olduğu düşük ısıl genleşme katsayısından dolayı gösterdikleri üstün termal şok davranışlarıdır. Kordiyerit, bu özellikleri nedeniyle teknik olarak büyük öneme sahip bir seramik hammaddesidir [1].

Literatürde kordiyerit sentezlenmesi amacıyla kullanılan pek çok yöntem mevcuttur. Sentezlemede kullanılan geleneksel yöntemler; magnezyum, alüminyum ve silisyum oksit karışımlarının katı hal reaksiyonu; camlardan kristalleşme; magnezyum, alüminyum ve silisyum içeriğine sahip hammaddelerin sıvı faz sinterlenmesi şeklindedir [2]. Bu çalışmalarda saf oksitler haricinde genellikle $Al_2(SiO_5)(OH)_4$ formülü ile gösterilen killer, $Mg_3(SiO_5)2(OH)_2$ formülüne sahip talk, kaolin ($Al_2O_3.2SiO_2$), alümina, kuvars, magnezit gibi hammaddeler kullanılmaktadır [3]. Ancak, özelliklerin iyileştirilmesi ve uygulama alanlarının geliştirilmesi amacıyla müllit, seryum oksit, nikel oksit, zirkonya, B_2O_3, P_2O_5, Bi_2O_3, uçucu kül ve pirinç kabuğu külü gibi katkıların kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [4,5,6].

Kordiyeritin mükemmel ısıl ve elektriksel özelliklerine rağmen sentezlenmesini ve geniş uygulama alanlarında kullanımını engelleyen sınırlamalar mevcuttur. Kimyasal kompozisyonunun gerektirdiği oranlardan yola çıkılarak kordiyerit sentezlemek zordur. Bu durum, ötektik ve peritektik noktaların fazla olması ve bu sıcaklıkların birbirlerine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Kompozisyondan ve sıcaklıktan en ufak sapmalar ani ergimeye ve istenmeyen fazların oluşmasına neden olur. Bu fazlar mikro yapıyı ve fiziksel özellikleri değiştirmektedir. Bunların yanı sıra nihai ürünün deforme olmasına sebep olabilmektedir.

Ötektik ve peritrektik noktaların yakın olması sinterlenme aralığının dar olmasına da sebep olmaktadır. Sinterlenme 1300°C sıcaklığın altında gerçekleştiğinde oluşan kordiyerit miktarı azdır. Ancak, sıcaklık 1450°C' ye çıkartıldığında kristal yapı bozulmaya başlamaktadır. 1465°C sıcaklıkta ise ergime gerçekleşmektedir ve kordiyerit camsı faza dönüşmektedir [6].

Kordiyerit ağırlıkça %13,78 MgO, %34,86 Al_2O_3, %51,36 SiO_2 içermektedir. Katı hal reaksiyonu ile kordiyerit sentezi oldukça uzun süre ve enerji gerektirmektedir. Kordiyerit eldesi için gerekli süre ve enerjiyi azaltabilmek amacıyla bazı katkılar kullanılmaktadır. Fakat bu katkıların yüzdeleri arttıkça kordiyeritin ısıl ve elektriksel özellikleri düşmektedir. Bu çalışmanın amacı; kordiyeritin ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$) 1350ºC - 1400ºC sıcaklıklarında elementer toz karışımı ve spinel ile silika arasındaki katı hal reaksiyonu ile oluşum hızına Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 ilavelerinin etkisini miktarsal x-ışınları difraksiyonu analizi ile incelemektir.

2. KORDİYERİT ESASLI SERAMİKLER

2.1 Kordiyerit ve Tarihçesi

Kordiyerit, halka silikat sınıfı silikatlarından magnezyum alüminyum silikat (MAS) bileşiklerinden biridir. Kimyasal formülü $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ şeklinde olan kordiyerit, doğal olarak oluşan bir mineral olmasına rağmen, ticari kullanıma uygun saflıkta olanları doğada nadiren bulunmaktadır. Kordiyeritin bu kadar büyük öneme sahip olmasının ana sebebi diğer seramikler ile karşılaştırıldığında, daha düşük ısıl genleşme katsayısına ve düşük dielektrik sabitine sahip olmasıdır [7].

Kordiyerit ilk kez Herr Kammerath ve Kammerjunker Von Schlotheim tarafından "Spanisches Lazulith" adı ile 1801 yılında tanımlanmıştır. Von Schloteim' in tanımladığı bu malzemenin kaynağı İspanya' nın Cabo de Gata bölgesidir [8]. Bu malzeme üzerine ilk detaylı tanımlama 1809 yılında Fransız jeolog P.L.A. Cordiere (1777-1861) tarafından yapılmıştır [9]. Bu magnezyum alüminyum silikat sistemi "iolite" olarak adlandırılmıştır. Bu isim Yunancada menekşe rengi taş anlamındadır. Dikroizmi (iki renklilik) nedeni ile "dichlorite" olarak da adlandırılmıştır. Ayrıca "steinheilite" olarak adlandırılmıştır. Bu üç isim günümüzde kullanılmamaktadır [4].

Doğada bulunan kordiyerit, demir oksit oranının yüksek olması sebebi ile endüstride kullanılabilecek uygunlukta değildir. Doğal kordiyeritin yaygın olarak görüldüğü yerler; gnays (magmatik veya tortul kayaçların başkalaşıma uğramasından dolayı meydana gelen metamorfik kayaç), kristalin kayaçlar ve metamorfik bölgelerdir. Ayrıca volkanik püskürmeler sonucu ve volkanik taşlarda görülür. Kargero (Norveç), Orijarvi (Finlandiya), Upper Mivik (Grönland), Mount Bity (Madagaskar) ve Slave gölünde (Kanada) kordiyerit çöküntüleri sıkça görülmektedir [4].

2.1.1 Sentezleme tarihçesi

L. Bourgeois 1883 yılında ilk kez kordiyerit sentezlemiştir. 1890' ların başında A. Offret ilk kez kordiyerit genleşmesini hesaplarken gonyometrik metodlardan faydalanmıştır. J. Morozewicz ise andezitik kompozisyonları ergiterek kordiyerit

elde etmiştir. J. Morozewicz' in bu başarılı çalışmasının ardından C. Dolter aynı sonuçları, 1100ºC-1200ºC' de tutulan kordiyeriti yavaş yavaş soğutarak elde etmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, bu süre içerisinde kordiyeritin sadece minerolojik tanımlama amacıyla sentezlendiği ve endüstriyel kordiyerit seramiklerin düşük ısıl genleşme katsayıları sebebi ile kullanımının arttığı görülmüştür [4].

1907 yılında Amerika' da sürekli fırınlara giren arabaların üzerinde uzun yıllar ateş tuğlası kullanılmıştır. Fırın arabaları için silisyum karbür tuğla üretiminde, ateş kiline talk katılmış ve bunun tuğla ömrünü arttırdığı görülmüştür [9].

1917 yılında, Singer ısıl genleşme katsayısı $0,4\times10^{-6}$ $ºC^{-1}$ olan magnezya alümina silika hazırlamıştır, fakat bu 1920' lerin ortalarına kadar "kordiyerit" olarak adlandırılmamıştır. 1918 yılında Rankin ve Merwin düşük sıcaklıklarda kararlı olmayan μ-kordiyerit ve yüksek sıcaklıklarda kararlı olan α-kordiyeriti tanımlamışlardır. Bu zaman içerisinde endüstride sadece, ısıl genleşme katsayısı aralığı $1,3\times10^{-6} – 2,8\times10^{-6}$ $ºC^{-1}$ olan bir faz dikkate alınmıştır. Singer ve arkadaşları iki kordiyerit formunun ısıl genleşme katsayıları arasında en az $0,1\times10^{-6}$ $ºC^{-1}$ fark olduğuna ortaya koymuşlardır.

Geller ve Insley, Rankin ve Merwin, Cohn ve Singer' in çalışmalarındaki sonuçları yinelediler ve üç farklı yapıda kordiyerit hazırladılar. Singer ve Cohn' un çalışmasından yola çıkarak %35 Florida kaolin(%93-95 $H_4Al_2Si_2O_9$), %43 talk(%95 $3MgO.4SiO_2.H_2O$), %22 korundum(%99 Al_2O_3) içeren A serisi hazırladılar, ayrıca %47,2 Georgia kaolin(%96-98 kaolinit), %39,5 talk , %13,3 alüminyum oksit içeren B serisi hazırladılar. Bunlardan ayrı %24 magnezyum karbonat, %45 çömlek çakmaktaşı ve %31 alüminyum oksit içeren C serisi hazırladılar. Bu örnekler %90' dan fazla kordiyerit içeriğinde dikkate alındılar. Bu üç seri de Rankin ve Merwin' in ortaya çıkardıkları α - kordiyerit formundaydılar. Bu formu 3 gün boyunca 1350 ºC' de sinterleyerek ve 1425ºC' de 17 saat sinterleyerek hazırladılar. Buna benzer bir faz, uygun bir kompozisyonun devitrifikasyonu ile 1380ºC' de 15 dakikada hazırlanabilmektedir. 900ºC' ye inildiğinde ise 4½ günde karasız μ formu oluşmaktadır [10].

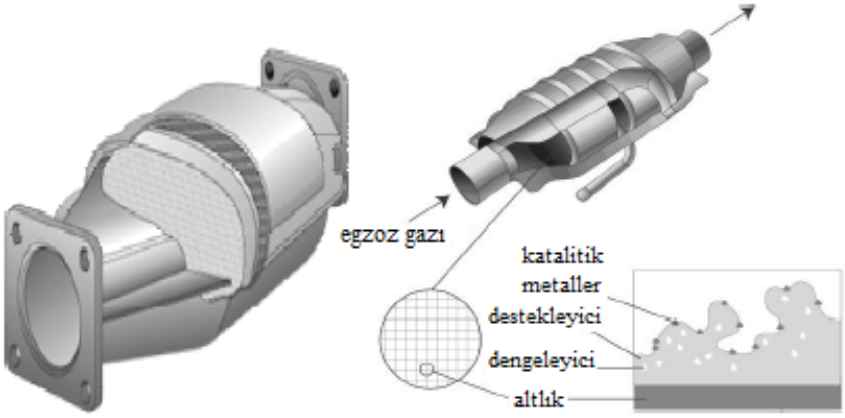
Geller ve Insley ısıl genleşme katsayısı ile ilgili bir veri sunmamakla beraber ideal $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ bileşimi hakkında şu durumları belirlemişlerdir;

- A,B ve C serilerinin ana kristalin fazı, Rankin ve Merwin'in tanımladığı üçlü bileşiktir(2:2:5)
- α formunun ısıl genleşme katsayısı 20 ºC – 400 ºC arasında 1×10^{-6} $ºC^{-1}$ dır.
- Çekilme nedeniyle, 20 ºC – 100 ºC arasında, diğer sıcaklıklara nazaran daha az lineer değişim olur.
- μ formunun ısıl genleşme katsayısı diğer forma nazaran daha yüksektir (α-kordiyerit'in ısıl genleşme katsayısı 1×10^{-6} $ºC^{-1}$, μ-kordiyerit'in ısıl genleşme katsayısı 2.08×10^{-6} $ºC^{-1}$)

Bilim adamları tarafından yapılan kordiyerit sentezi çalısmalarında ortak bir kompozisyon mevcuttur. Bu kompozisyona göre kordiyerit % 14 MgO, % 35 $A1_2O_3$ ve % 51 SiO_2 içermektedir. 1930' ların başından itibaren, ticari kordiyeritlerin üretimi ve pazarlanması başlamıştır [10].

2.2 Uygulama Alanları

Kordiyerit, özellikle düşük ısıl genleşme özelliğinden kaynaklanan yüksek ısıl şok dayanımı sebebi ile kordiyerit esaslı cam seramikler safsızlık içermeyen polikristalin seramikler veya kompozitler halinde oldukça yaygın uygulama alanına sahiptir. Katalistler için mükemmel altlık malzemesi olmaları nedeniyle yıllardır otomobillerde katalitik konvektör altlıklar olarak kullanılmaktadır. Katalitik konvektör altlıklar otomobillerin egzoz gazları çıkış bölgesine yerleştirilen ve genellikle bal peteği şeklinde ince uzun yolluklara sahip monolitik bir malzemedir. Şekil 2.1' de bal peteği şekilli katalitik konvektör gösterilmiştir [11,12].

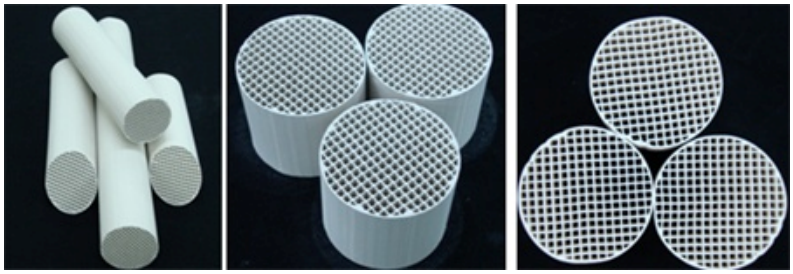


Şekil 2.1 : Bal peteği şekilli katalitik konvektör [13].

Egzoz emisyonunu sağlayan katalitik konvektör eldesi için kullanılacak hammaddenin düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek refrakterlik özelliği bulunmalıdır. Çünkü otomobil motoru harekete geçtikten sonra birkaç saniye gibi kısa bir sürede sıcaklık 800°C ve üzerine çıkmaktadır. Motor düzeneğinde manifold çıkışına yerleştirilen katalitik konvektör malzemenin bu ani ısı artışını karşılayacak, kırılmayacak hatta genleşmesi sınır değerlere dahi ulaşmayacak özellikte olması gerekir. Bu zorunlu gereksinimi karşılayabilecek en iyi seramik hammaddesi kordiyerittir. Kordiyeritlerin bal peteği şekilli katalitik konvektör altlıklarından en üst düzeyde yararlanılabilmesi için petek duvarı kalınlığını azaltarak birim yüzeye düşen hücre sayısını arttırılması gerekmektedir. Bu sebeple, altlık malzemelerde ısıl şok dayanımının yanında ayrıca yüksek mukavemet özelliği de bulunmalıdır [14].

Kordiyerit, bal peteği seramik filtre üretimi için sıkça kullanılmaktadır. Bal peteği filtreler, yerli ve doğal oksit esaslı hammaddeler kullanılarak geliştirilen karışımların, ekstrüzyonla şekillendirilmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilmiştir. Şekil 2.2' de bal peteği seramik filtreler görülmektedir. Bal peteği filtreler:

- Yüksek oranda (yaklaşık % 80-97) kordiyerit fazı içermektedir.
- Isıl genleşme katsayısı değerleri 1.98 x 10^{-6} K^{-1} – 5.17 x 10^{-6} K^{-1} arasında değişmektedir.
- Gözenek yoğunluğu 0.18-0.28 adet/mm^2 ve gözenek duvar kalınlığı ise 0.356-0.443 mm arasındadır.
- DS/EN 993-11 numaralı standart esas alınarak, hava ve su ortamında yapılan ısıl şok testlerinde 10 çevrime kadar dayanmıştır.
- Yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılığını korumaktadır.
- Maksimum uygulama sıcaklığı 1200ºC' dir.
- Sıvı metal filtrasyonu sırasında, filtre edilen metaldeki safsızlıkları tutabilmekte ve sıvı metal ile reaksiyona girmemektedir [15].



Şekil 2.2 : Bal peteği seramik filtreler [15].

Katalitik konvektörlerde seramik altlık olarak kullanılmasının yanında, döküm sanayinde sıvı metal filtrasyonunda kullanılır. Bal peteği dizaynından kaynaklı düz kanalları sayesinde, ergimiş metal ve seramik arasındaki yüzey alanını arttırır, böylece az miktardaki safsızlıklar bile absorbe edilir. Bu şekilde metal olmayan safsızlıklardan ve gazdan arındırılarak, metal saflaştırılmış olur.

Termik santrallerde partiküllerin çevreye saçılmasını engellemek amacı ile filtreler kullanılmaktadır. 800-1000ºC' de kullanılacak olan filtrelerin mükemmel bir ısıl şok dayanımına ve kimyasal kararlılığa sahip olması gerekir. Yüksek ısıl şok direnci ve korozyon direnci nedeni ile bu filtrelerin üretiminde kordiyerit tercih edilir [16].

NO_x' lerin seçici indirgenmesi, buharlaşabilir organiklerin kontrolü, alkollerin seçici hidrojenleştirilmesi gibi petrokimyasal ve diğer endüstrilerdeki kullanımları gibi benzer uygulamalar da mevcuttur. Benzer şekilde, mikro elektronik altlıklar, güneş panelleri uygulamalarında kullanılan ve özellikle alümina yerine kullanılabilecek potansiyel aday malzemelerdir. Bilgisayar şirketleri yarı iletkenler için, ilk seramik altlık malzeme olarak kordiyerit kullanmıştır. Bu tip malzemelerin küçük, yoğun ve sinyal iletim hızının yüksek olması beklenmektedir [17,18].

Fırınlar, kordiyeritin en önemli uygulama alanlarından biridir. Yüksek ısıl şok dayanımları sebebi ile yalıtkan ve (1250^oC' a kadar) refrakter fırın döşeme malzemeleri olarak doğrudan kullanılabildiği gibi metal yüzeylerine refrakter kaplamalar olarak da kullanılmaktadırlar. Çoğunlukla geleneksel seramik ürünleri pişirme sırasında yüksek sıcaklık distorsiyonuna maruz kalmaktadır. Camsı fazın viskoz akışının neden olduğu bu deformasyon önemli ölçüde hurda kaybına ve ürünün tasarımında kısıtlamalara sebebiyet vermektedir. Endüstriyel uygulamalarda yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman malzeme kendi ağırlığı altında çöküp, distorsiyona uğrayacağından kendisine verilen şekli koruması için fırın içerisinde kordiyeritten yapılmış destekler kullanılmaktadır. Yer karosu, fayans gibi seramik malzemeler de tünel fırına kordiyeritten yapılmış bir taşıyıcı içinde giderler. Bu taşıyıcı rulolar tünel fırına sayıca 100-300 kere girebilirler. Sürekli fırına giren fırın arabalarının üzerinde kordiyerit refrakterler 1.5 yıl herhangi bir bakım görmeden görev yapabilmektedirler. Böylece kordiyerit içeren refrakterlerin diğer refrakterlerden daha ekonomik olduğu görülmüştür. Ayrıca kordiyerit, gaz türbin motorları için ısı eşanjörleri olarak ve elektriksel porselen, cam seramiklerin kristal

fazı ve seramik matris kompozitler gibi çok sayıda seramik ürünlerde ana faz olarak da kullanılmaktadır [19,20].

Su filtreleri üretiminde de kordiyeritten faydalanılmaktadır. Şekil 2.3' te kordiyerit esaslı su filtresi görülmektedir.



Şekil 2.3 : Kordiyerit esaslı su filtresi [21].

Seramik su filtreleri, yerli ve doğal oksit esaslı hammaddeler kullanılarak geliştirilmiştir. Kullanım yerine uygun olarak farklı boyut ve şekillerde üretilebilir. Su-sıvı filtrasyonunda kullanılabilir [21].

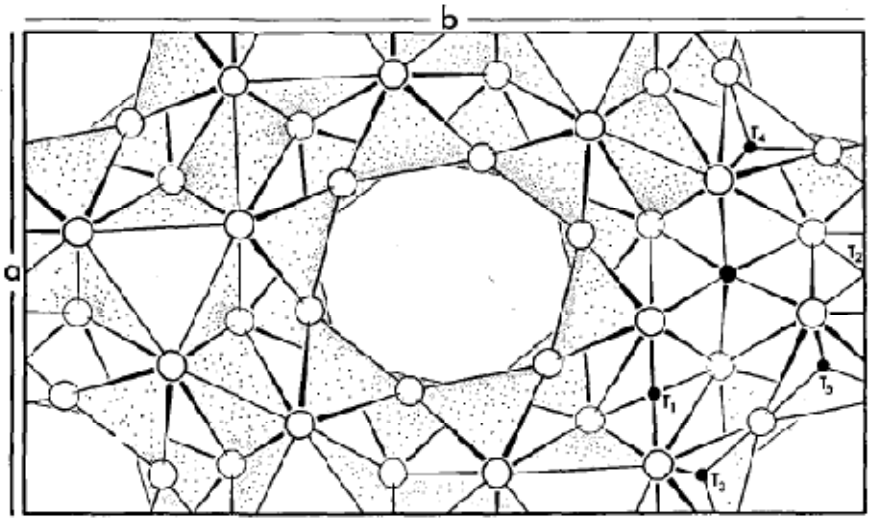
Kordiyerit, kimyasal etkilere karşı yüksek direnci sebebi ile korozif kimyasallara karşı, tüpler olarak, gözenekli altlık malzemeler olarak yüksek sıcaklık toz tutucu sıvı filtreleri olarak da kullanılmaktadır [13].

Özetle, elektronik devre altlıkları, ses yalıtım elemanları, katalitik konvektör altlıkları, Fırın yapı malzemeleri, ısı yalıtım malzemesi, katı – sıvı ayrım malzemesi, elektromanyetik dalga absorplama elamanı, yüksek ışıl şok direnç malzemeleri, yarı iletken aygıtlar, seramik kompozitler, elektriksel yalıtım malzemesi üretimi, su filtreleri, motor pistonları kordiyeritin sıklıkla kullanıldığı alanlardır.

2.3 Kristal Yapısı ve Polimorfları

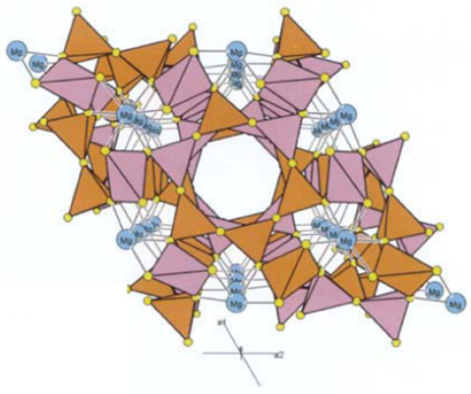
1824 yılına kadar kordiyerit hekzagonal kristal yapısına sahip olarak tanımlandı. Mohs 1824 yılında kordiyeritin ortorombik simetrisini tanımlamıştır. Grossner ve Mussgnug 1928 yılında doğal kordiyeritin yapısal analizini ilk kez raporladılar. Ortorombik simetriyi onayladılar, uzay grubunu ise Cccm olarak belirlediler. Takane ve Takeuchi 1936 yılında uzay grubunun Cccm olduğunu doğrulamış ve arıtılmış bir kristal yapı sunmuşlardır. 1966 yılında ise Gibbs bu çalışmaları toparlayarak, arıtmış

ve Si, Al tetrahedralarının, hekzagonal halkaların hem içinde hem dışında olabileceği Şekil 2.4' de görülmektedir [8].



Şekil 2.4 : c ekseni boyunca kordiyerit kristal yapısı. Geniş, açık renkli daireler oksijen atomunu, oktahedron merkezindeki koyu daireler Mg atomlarını T_1 ve T_5 Al atomlarını, T_2,T_3 ve T_4 ise Si atomlarını temsil eder [8].

Günümüzde yapılan son çalışmalar ile kordiyerit, köşeleri paylaşan oktahedralardan ve tetrahedralardan oluştuğu görülmüştür. İki tabaka ayırt edilebilmektedir; (i) hekzagonal halkalardan oluşan saf $(Si/Al)O_4$ tetrahedra tabakası; (ii) MgO_6 ile $(Si/Al)O_4$ karışımını içeren oktahedra tabakası. Bu tip bir yapıda, c eksenine paralel, yarıçapı 5.6 Å olan kanallar olacak şekilde kordiyerit yapısında boşluk oluşur. Şekil 2.5' de kordiyerit kristal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.5 : Kordiyeritin kristal yapısı [22].

Ortorombik yapıdaki kordiyerit, a=9.721Å ve c=9.339Å kafes parametrelerine, hekzagonal kordiyerit ise a=9.771Å ve c=9.324Å kafes parametrelerine sahiptir. Dönüşüm sırasında kordiyerit a ekseni boyunca uzama gösterir, fakat c ekseni boyunca daralır [23].

Doğal kordiyeritler genellikle yüksek sıcaklıkta magma silikatların kristalleşmesi, metamorfik koşullar altında kristallenme veya yeniden kristallenme, sulu çözeltilerden çökelme, organik aktiviteler ile oluşur. Günümüzde kordiyerit, sentetik yollardan elde edilir [9].

Kordiyeritler literatürde değişik şekillerde sınıflandırılmışlardır. Rankin ve Merwin kordiyeritin iki formunu tanımlamıştır. μ-formu sadece 900ºC'de kristalleşmeye başlar. 925ºC - 1150ºC sıcaklıklar arasında μ-formu, α-formuna dönüşür. Fakat α-formundan, μ-formuna geri dönüşmesi zaman almaz. Yapılan çalışmada bu prosesin çok hızlı ve tamamen gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir.

Rankin ve Merwin, α ve μ-kordiyerit formlarının belirlenmesinde, $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ kompozisyonunun yüksek ve düşük sıcaklık durumları üzerinde çalışmışlardır. μ-kordiyerit formunun yapısı kısmen 1953 yılının sonlarında aydınlatılmıştır [24].

Karkhanavala ve Hummel, μ-kordiyerit ve β-spodümen'in x-ışınları difraksiyon paternlerinde önemli benzerlikler olduğunu ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar μ-kordiyerit ve β-spodümen' in yapılarını tam olarak açıklayamamakla beraber analog yapılar olduğunu göstermiştir [8].

Doğal kordiyerit, katı hal sinterlemesi ve hidrotermal reaksiyonda sentezlenen kordiyerit ile camların kristalizasyonusonucu oluşan kordiyeritin kristal yapıları ve bu yapıların dönüşümleri 1952 – 1957 yılları arasında farklı araştırmacılar tarafından incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yayınlanmıştır [8,24].

Günümüzde, kordiyeritin bilinen üç formu vardır. Bunlar α-kordiyerit, β-kordiyerit ve μ-kordiyerit' tir. Bunlardan α-kordiyerit, yüksek sıcaklık formu olup hekzagonal yapıdadır ve doğal kordiyerit mineralinin yapısını temsil eder. Oksit tozlarının 1300 – 1460ºC sıcaklıkları arasında katı hal reaksiyonu ile sentezlenebilir. Indialit, 1400ºC' nin altındaki sıcaklıklarda ortorombik yapıya dönüşür ve kordiyerit olarak bilinir. β-kordiyerit, 830ºC' nin altında camın hidrotermal reaksiyonu, μ-kordiyerit ise ince cam tozunun 800ºC' de kristalizasyonu ile oluşur. Bu üç kordiyerit formunun kırınım indisi ve ısıl genleşme katsayıları birbirinden farklıdır. En düşük ısıl genleşme katsayısına β-kordiyerit sahiptir [8].

2.4 Genel Özellikleri

Kordiyerit, düşük ısıl genleşme katsayısı, düşük dielektrik sabitinin yanı sıra yüksek kimyasal kararlılığa ve refrakter özelliğe sahiptir. Fakat mekanik özellikleri kordiyeritin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Kordiyeritin ısıl, elektriksel ve mekanik özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

2.4.1 Isıl özellikleri

Seramik malzemelere çok hızlı ısıtma ya da soğutma işlemi uygulandığında atomların artan sıcaklıkla beraber hızlanmalarının etkisiyle malzemenin dış yüzeyi ile iç kısmı arasında atomların titreşimlerine bağlı olarak büyük sıcaklık farklılıkları görülebilir. Bu durum ısıl şok olarak bilinmektedir. Bu durum malzemelerde çoğunlukla kırılma ile sonuçlanan gerilmelere neden olmaktadır. Seramiklerin kullanımlarını sınırlayan en önemli faktörlerden biri ısıl şoka ve ısıl genleşmelere olan duyarlılıklarıdır. Kordiyerit içeren yapıların, çok düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olmaları ve yüksek ısıl şok direnci göstermeleri temel özelliklerinden biridir. Bu özelliği kordiyerit malzemeye seramikler alanında geniş kullanım alanı sağlamaktadır [20].

Malzemelerin ısıl şok dayanımını belirleyen ısıl genleşme katsayısı eşitlik 2.1' de görülen α ile ifade edilir.

$$\alpha = {}^{\Delta \ell}/_{(\ell \times \Delta t)} \qquad \textbf{(2.1)}$$

$\Delta \ell$: Uzunluk değişimi,

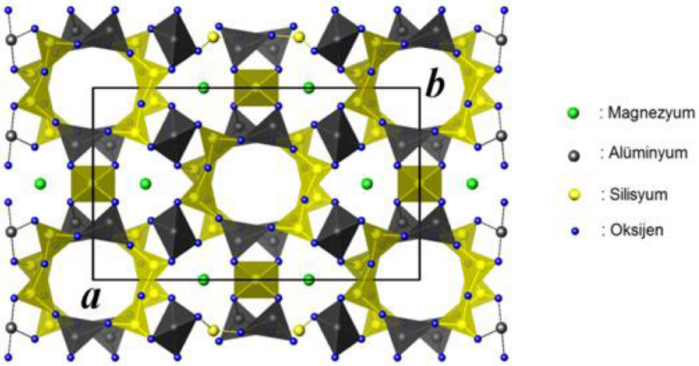
ℓ : Oda sıcaklığındaki numune uzunluğu,

Δt : Sıcaklık artışı.

Kordiyerit, düşük doğrusal ısıl genleşme katsayısı nedeni ile mükemmel ısıl şok dayanımına sahiptir [4,25,26]. Isıl genleşme katsayısı başta safsızlık içeriklerine ve yoğunluğuna bağlı olarak, kaynaklarda $0,7 - 2,7 \times 10^{-6}$ $^{o}C^{-1}$ gibi geniş bir aralıkta verilmektedir.

Kordiyeritin yapısı, köşeleri paylaşan tetrahedra ve oktahedralardan oluşmaktadır. İki tür tabaka ayırt edilebilmektedir; (i) hekzagonal halkalardan oluşan saf $(Si/Al)O_4$ tetrahedra tabakası, (ii) MgO_6 ile $(Si/Al)O_4$ karışımını içeren oktahedra tabakası. Bu yapı c eksenine paralel uzanan ve yarıçapı 5,6 Å' a ulaşan kanallar oluşturacak

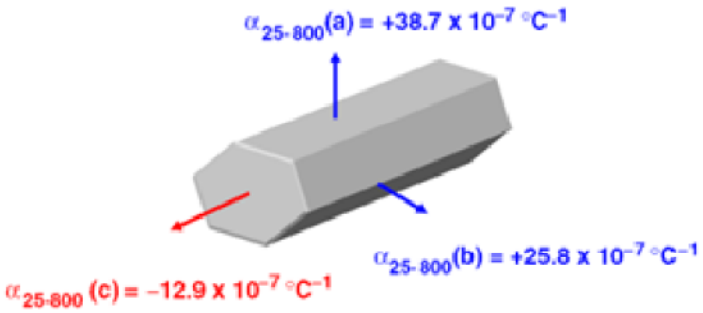
şekilde kordiyerit yapısında boşluk bırakmaktadır [23]. Kordiyeritin kristal yapısı Şekil 2.6' da verilmiştir.



Şekil 2.6 : Kordiyerit yapısı [9].

Hekzagonal yapıdaki kordiyerit a=9,771 Å ve c=9.324 Å kafes parametrelerine, ortorombik yapıdaki kordiyerit ise a=9,721 Å ve c=9,339 Å kafes parametrelerine sahiptir [23]. Kordiyerite ısı uygulandığı zaman kristal yapısı, ortorombikten hekzagonale dönüşmektedir. Dönüşüm esnasında kordiyerit a ekseni boyunca uzar, c ekseni boyunca daralır. Bu sebeple a ve c eksenleri boyunca ısıl genleşme katsayıları farklıdır. α ekseni boyunca ısıl genleşme katsayısı 3,87 × 10-6 $ºC^{-1}$, c ekseni boyunca ise -1,29 × 10-6 $ºC^{-1}$ dir. Bu anizotropi sebebi ile kordiyeritin ısıl genleşme katsayısı düşüktür. Kordiyeritin ısıl genleşme anizotropisi Şekil 2.7‘ de verilmiştir.

Hammaddelerden genellikle α-kordiyerit elde edilmektedir. Kordiyerit formlarının ısıl genleşme katsayıları farklıdır ve en düşük ısıl genleşme katsayısı β-kordiyerite aittir. Bu formu, kontrollü işlemler ile elde etmek mümkündür. Çok kristalli kordiyeritler genellikle α ve β polimorflarına sahiptir. Bu tip bir çok kristalli kordiyeritin ısıl genleşme katsayısı β-kordiyerit varlığı ile ters orantılıdır [13].



Şekil 2.7 : Kordiyeritin ısıl genleşme anizotropisi [23].

İkincil fazların varlığı ısıl genleşme katsayısını arttırmaktadır. Düşük sıcaklıklarda kordiyerit üretebilmek amacı ile işleme ilave edilen katkılar ısıl genleşme katsayısını etkilemektedir. Müllit, spinel ve kristobalit, kordiyerit sentezi esnasında gözlenebilecek ikincil fazlardan birkaçıdır. Bunlar kordiyeritin mekanik mukavemetini arttırmakla beraber ısıl genleşme katsayısını da arttırırlar. Kordiyerit ile beril birbirlerinin izomorfları olmalarına rağmen ısıl genleşme katsayıları arasında farklılıklar gözlenmektedir. Bu fark Çizelge 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : Kordiyerit ve beril arasındaki ısıl genleşme farkı [18].

	α - kordiyerit	**beril**
α_a	$2{,}2 \times 10^{-6}$ ºC^{-1}	$2{,}6 \times 10^{-6}$ ºC^{-1}
α_c	$1{,}8 \times 10^{-6}$ ºC^{-1}	$2{,}9 \times 10^{-6}$ ºC^{-1}

Bu farkın ana sebebi, oktahedral ve tetrahedral bölgelerdeki atomsal farklardır. İkawa ve arkadaşları ısıl genleşme katsayısındaki bu farkın oktahedra iyon boyutundaki değişimden kaynaklandığını öne sürmüşlerdir [18,27].

Literatürde yapılan araştırmalara göre elde edilen, kordiyerite ait ısıl özellikler Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Kordiyeritin ısıl özellikleri [18].

Özellik	**Değer**
Maksimum kullanım sıcaklığı	1371 ºC
Isıl şok dayanımı	500 ºC
Isıl iletkenliği	3 W/m.K
Isıl genleşme katsayısı	1,5 - 2,5 μm/m.ºC
Öz ısısı	0,35 cal/g.ºC

2.4.2 Elektriksel özellikleri

Dielektrik sabitinin düşük olması ve elektrik direncinin yüksek olması kordiyeritin elektrik endüstrisinde yer almasına sebep olmuştur [28,29]. Isıl kararlılığı ve düşük

ısıl genleşme katsayısı sebebi ile elektrik endüstrisinde kullanımı kolaydır. Düşük üretim maliyeti sebebi ile elektronik uygulamalarda aluminanın yerine kullanılabilirliği üzerine çalışılmaktadır [30]. Kordiyerit elektriksel özellikleri Çizelge 2.3' te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Kordiyeritin elektriksel özellikleri [30].

Özellik	**Değer**
Dielektrik sabiti	4,7 MHz
Dielektrik dayanımı	5,11 kV/mm
Elektriksel direnç	1014Ω

2.4.3 Mekanik özellikleri

Seramiklerden, uygulama alanlarında kullanabilirliği için genelde yüksek sertlik, yüksek mekanik dayanım, yüksek boyutsal kararlılık, aşınmaya karşı yüksek direnç gibi bir takım mekanik özellikler beklenmektedir. Kordiyerit seramiklerinin, önemli elektriksel ve ısıl özelliklere sahip olmasına karşın geniş ölçüde kullanılabilir olmasını engelleyen en önemli faktör düşük mekanik özelliklere sahip olmasıdır [31]. Kordiyeritin yeni uygulama alanlarından biri olan elektronik devre altlığı olarak alüminanın yerine kullanımı çalışmalarında olumsuz olan en önemli faktör düşük mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Kordiyeritin bu dezavantajını ortadan kaldırabilmek amacı ile günümüzde, müllit, alümina, AlN, ThO_2, zirkonya gibi katkılar yapılarak kordiyerit seramiklerin mekanik özellikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır [32].

A. Benhammou ve arkadaşları, kordiyerit sinterleme sıcaklığının, mekanik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine çalışmışlardır. Farklı sıcaklıklarda sinterledikleri numunelerin eğme mukavemetini belirlemek için üç nokta eğme testini, çekme dayanımını belirleyebilmek için brazilian testini uygulamışlardır. Elastiklik özelliklerini belirleyebilmek amacıyla ultrasonik ekografi kullanmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda sinterleme sıcaklığının, yoğunlaşma ve eğme mukavemeti üzerindeki etkilerini hesaplamışlardır. Bu değerler Çizelge 2.4' de verilmiştir [33].

Çizelge 2.4 : Kordiyerit sinterleme sıcaklığının yoğunlaşma ve eğme mukavemeti üzerindeki etkisi [33].

Sinterleme sıcaklığı (ºC)	Bağıl yoğunluk (%)	Porozite (%)	Eğme mukavemeti (MPa)	Kırılma esnasında sapma (mm)
1200	74,5	23,7	23,46 ± 1,8	0,11 - 0,19
1250	76,8	19,6	43,31 ± 1	0,35 - 0,42
1300	71,4	22,7	39,73 ± 4	0,23 - 0,26

Çizelge 2.5' de ise 1300ºC ve 1350 ºC' de sinterlenmiş kordiyeritin elastik özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.5 : Sinterleme sıcaklığının elastik özellikler üzerinde etkisi [33].

Sıcaklık (ºC)	1300 ºC	1350 ºC
Young modülü (GPa)	45,15	38,68
Kayma modülü (GPa)	19,42	17,9
Poisson oranı	0,16	0,08

A. Benhammou ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmanın sonunda, mekanik özellikler açısından en uygun sinterleme sıcaklığının 1300ºC - 1350ºC olduğunu ortaya koymuşlardır [33]. Literatürde yapılan çalışmalarda, kordiyerite ait mekanik özellikler Çizelge 2.6' da verilmiştir.

Çizelge 2.6 : Kordiyeritin mekanik özellikleri [34].

Özellik	Değer
Yoğunluk	2,6 gr/cm3
Basma mukavemeti	350 MPa
Çekme mukavemeti	25,5 MPa
Eğme mukavemeti	117 MPa
Elastisite modülü	70 GPa
Poisson oranı	0,21

2.5 Reaksiyon Dizilimi ve Kordiyerit Reaksiyonları

Kordiyerit sentezine ilişkin literatür araştırılması yapıldığında, α-kordiyerit fazının oluşumunun üç reaksiyonla gerçekleştiği görülmektedir. Bu reaksiyonlar şu şekildedir;

- $MgO.Al_2O_3 + SiO_2$ (kristobalit) → α-kordiyerit
- $MgO.Al_2O_3$ + μ-kordiyerit (kuvars tipi k.ç.) → α-kordiyerit
- $MgO.Al_2O_3 + SiO_2$ (amorf silika) → α-kordiyerit

Kordiyerite ilişkin olarak iki termodinamik reaksiyon tanımlanmaktadır. 2.2 ile gösterilen reaksiyon, 2.3 ile gösterilene göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon daha yaygın olarak bilinen kordiyerit reaksiyonudur.

$$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \rightarrow 2\,[MgO.Al_2O_3\,] + 5SiO_2 \qquad \textbf{(2.2)}$$

$$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \rightarrow ½\,[4MgO.4Al_2O_3.2SiO_2\,] + 4SiO_2 \qquad \textbf{(2.3)}$$

2.2 numaralı reaksiyonun tersinir olarak gerçekleşmesi durumunda 2.4 ile gösterilen reaksiyon ortaya çıkacaktır. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan zaman ve sıcaklık bazı faktörlere bağlıdır.

$$2[MgO.Al_2O_3\,] + 5SiO_2 \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \qquad \textbf{(2.4)}$$

Karışımların homojenliği, tepkimeye giren başlangıç malzemelerinin safsızlığı, ne tip safsızlıklar içerdiği, başlangıç malzemelerinin tane boyutları ve reaksiyonlardaki aktiviteleri, birbirleriyle temas alanları gibi faktörler termodinamik reaksiyonun kinetiğini etkilemektedir. Bu faktörler, reaksiyon için itici etkenlerdir. İtici etkenler, 2.5 numaralı eşitlikte verilen Gibbs Serbest Enerji denklemi ile birlikte incelenmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T_d.\,\Delta S \qquad \textbf{(2.5)}$$

2.4 numaralı reaksiyonun sonucu T_d sıcaklığında kordiyerit oluştuğu düşünülürse, bu sıcaklığın reaksiyon için denge sıcaklığı olduğu söylenebilir. Denge sıcaklığında kordiyerit, silika faz ve spinel bir arada bulunmaktadır. Denge sıcaklığının ne kadar üstünde bir sıcaklıkta spinel ve silika fazın bitip, tek faz kordiyeritin oluşacağı, başlangıç malzemeleri ve ürünlerin entalpi ve entropi değişimlerine bağlıdır. Çizelge 2.7' de Bazı minerallerin - ΔH^O_{298}, S^O_{298}, C_P değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.7: Bazı minerallerin - ΔH^{O}_{298}, S^{O}_{298}, C_P değerleri [35].

	$-\Delta H^{o}_{298}$ (KJ/mol)	S^{o}_{298} (J/mol.K)	$Cp = A + B.10^{-3}.T - C.10^{5}.T^{-2}$ (KJ/mol.K)		
			A	B	C
$MgAl_2O_4$	≈ 2300	≈ 80	≈ 154	≈ 27	≈ 41
$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	≈ 9160	≈ 407	602	108	≈ 162
$Mg_4Al_8Si_2O_{20}$	≈ 11107	≈ 390	≈ 654	≈ 117	≈ 176
SiO_2	≈ 900	≈ 40	≈ 44	≈ 1	≈ 6

Denge sıcaklığında iken, başlangıç malzemesi ve ürünlerin serbest enerjileri eşittir. Serbest enerjideki eşitlik nedeniyle, entropideki değişim ile reaksiyonun denge sıcaklığı ters orantılıdır. Yani entropi ne kadar yüksek ise, denge sıcaklığı o kadar düşük olacaktır. Bu sebeple, düşük sıcaklıklarda kordiyerit üretebilmek için entropiyi artırmak gereklidir. Düzensizlikteki artış ile orantılı olarak entropi artmaktadır.

- Kristal tanelerin içerisindeki noktasal hatalar entropiyi artırır.
- Sıvıların entropisi katılara göre çok daha yüksektir. Çünkü sıvılar katılara göre daha düzensiz yapıdadır.
- Amorf yapılı katılar kristal yapılı katılara nazaran daha yüksek entropiye sahiptir.
- Tane yüzeylerinin entropisi tane içlerine nazaran daha yüksektir. Çünkü tane yüzeyleri, tane içlerine göre daha düzensiz yapıya sahiptir.

Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının silika yapısına en kolay girebilecekleri polimorfik yapı β - kristobalittir. β – kristobalit, silika polimorfları içinde en düşük yoğunluğa sahip olanıdır. β – kristobalitin birim hacmi, diğer silika polimorflarına nazaran daha büyüktür ve yapısında diğer iyonların çözünmesi için en uygun yapıya sahip silikadır. Silikanın sıvı veya amorf yapıda olması Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının daha kolay çözünmesine ve reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesine imkan verir. Bu bilgilerden yola çıkarak, kordiyerit oluşum reaksiyonunu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirebilmek için silika fazı ile ilgili 2.6, 2.7 ve 2.8 bağıntılarını yazmak mümkündür;

$$2[MgO.Al_2O_3] + 5SiO_2 \text{ (amorf yapıda)} \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \quad \textbf{(2.6)}$$

$$2[MgO.Al_2O_3] + 5SiO_2 \text{ (sıvı)} \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \quad \textbf{(2.7)}$$

$$[MgO.Al_2O_3] + 5SiO_2 \text{ (kristobalit)} \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \quad \textbf{(2.8)}$$

Kordiyerit oluşum reaksiyonları aynı zamanda spinel fazla da ilgilidir. Spinel faza ait Mg-O ve Al-O bağlarını zayıflatacak her hangi bir katkı, spinel yapının daha zayıf bağlardan oluşmasına neden olacaktır. Katkı katyonlarının farklı değerliklere sahip olması, spinel yapıda noktasal hatalara sebep olacağından, silikat fazlara yayınımı kolaylaşacaktır. Katkı katyonların oksijene ilgisi ile difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi ters orantılıdır. Yani katyonların oksijene ilgisi yüksek ise difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisi düşük olacaktır. Kordiyerit oluşum reaksiyonlarına ilişkin bir diğer reaksiyon da MgO ve Al_2O_3 bileşenlerin silika fazda yoğunlaşmaları ile doğrudan kordiyerit oluşumu olup 2.9 numaralı reaksiyonla gösterilmiştir.

$$2MgO + 2Al_2O_3 + 5SiO_2 \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \quad \textbf{(2.9)}$$

2.9 numaralı reaksiyonda spinel fazın oluşmadığı görülmektedir. Bu reaksiyonlar düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Çizelge 2.8' de kordiyerit katı çözeltileri verilmiştir.

Çizelge 2.8 : Kordiyerit katı çözeltileri [36].

Çözünen Faz	**Çözen Faz**	**Çökelen Faz**
Spinel	Kristobalit	α - kordiyerit
Spinel	Sıvı Silikat	α - kordiyerit
Spinel	μ - kordiyerit	α - kordiyerit
MgO, Al_2O_3	Kristobalit	μ - kordiyerit

Kordiyerit üretimi sırasında μ-kordiyerit ve α-kordiyerit fazlarını bir arada görmek mümkündür, μ-kordiyerit görülmeden sadece α-kordiyerit oluşumları da mümkündür. XRD analizlerinde kordiyerit ile birlikte spinel veya kristobalit fazlarının varlığı, reaksiyonun tamamlanmadığını göstermektedir. Genelde XRD analizlerinde spinel faz açıkça belirginken, silika fazın pikleri görülemeyebilmektedir [37].

Kordiyerit üretim süreci ile ilgili yapılan çalışmalar çözünen ve çözen fazlardaki modifikasyonları içermektedir. CaO, MgO, Na_2O, Al_2O_3 gibi bazı oksitler kristobalit kristalizasyonu için katalist olarak etki ederler [38]. Tane boyutunun küçük olması, reaksiyonların başlama sıcaklıklarını ve α-kordiyeritin β-kordiyerite dönüşüm süresini azaltır [39]. MgO_6 ve AlO_6 oktahedral katyonların karşılıklı difüzyonları sonucu spinel meydana gelmektedir. Spinel oluşumunun ardından silika içeriğince zengin viskoz silikat sıvı şekillenmektedir ve sıvı faz, spinel fazları birbirine yapıştırıp yapının yoğunluğunu arttırmaktadır. Spinel fazın silikat fazda çözünmesi ile orantılı olarak sıvı fazdan kordiyerit faz ayrışmaktadır [40]. Katı hal reaksiyonları ile kordiyerit sentezinde kullanılan safsızlık katkılarının çeşitli etkilerinden bahsedilebilir. Her bir safsızlığın etkisi birbirinden farklı mekanizmalarla gerçekleşmektedir;

- Safsızlıkların bazıları silikanın düşük sıcaklıklarda kristobalite dönüşümünü sebep olur. Böylece kordiyerit reaksiyonlarının düşük sıcaklıklarda başlamasını sağlayabilirler.
- Safsızlıkların yüksek değerlikli olmaları çözünen fazda Mg-O ve Al-O bağlarını zayıflatır.
- Safsızlıkların alan şiddeti çok düşük olursa silika fazla düşük sıcaklıklarda akışkan sıvı fazlar oluşabilir. Viskoz akışa olanak sağlayan bu katkılar çözünme olaylarını arttırmaktadırlar.
- Safsızlıklar yükselen sıcaklıklarda indirgenme reaksiyonlarına sahip olabilir. Bu durumda çözünen fazda noktasal hatalar meydana gelerek, difüzyonları kolaylaştırabilirler.

Hammaddelerdeki safsızlıkların kordiyerit oluşumuna etkileri şu şekilde özetlenebilir;

- Sıvı silikat faz oluşum sıcaklığı düşerken, sıvı fazın akıcılığı artabilmektedir ve daha reaktif sıvılara ortaya çıkabilmektedir.
- Çözünen fazların daha düşük sıcaklıklarda çözünmelerine sebep olabilirler.
- Difüzyon için gerekli aktivasyon enerjisinin azalmasına sebep olabilirler.

Alan şiddeti kavramı, katyonun oksijeni kendine çekebilme gücünü ifade eder. Alan şiddeti yüksek olan bir katyon, aynı koordinasyon sayısında diğer bir katyonun

oksijenle olan bağını zayıflatır. Bunun sebebi, alan şiddeti yüksek olan katyonun komşu oksijenleri kendine doğru yönlendirmesidir [14,39].

2.6 Kordiyerit Üretim Süreci

2.6.1 MgO-Al_2O_3-SiO_2 sistemi

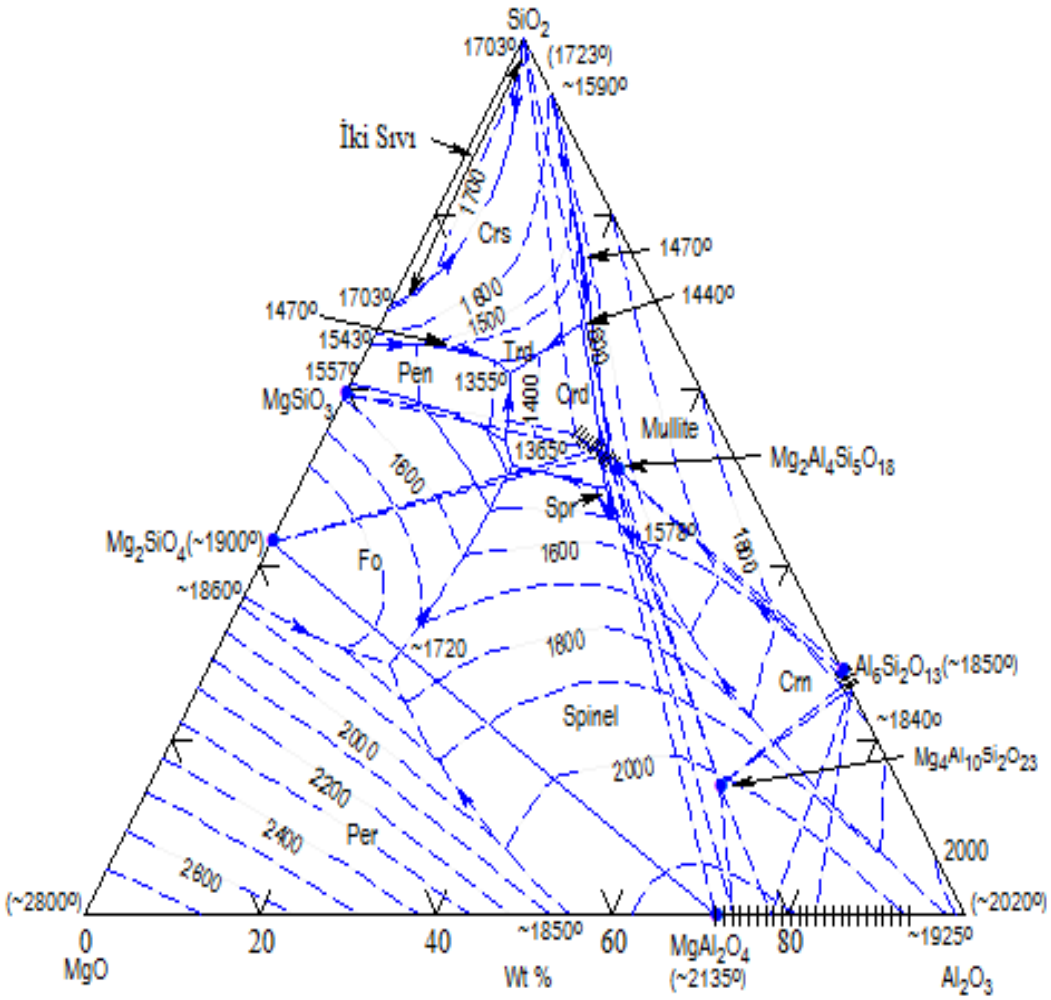
MgO-Al_2O_3-SiO_2 sisteminde yer alan kordiyerit doğada ender bulunamaktadır ve daha çok sentezleme yolu ile elde edilmektedir. Kordiyerit, $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ kimyasal bileşimine sahip olup ağırlıkça %13.78 MgO, %34.86 Al_2O_3 ve %51.36 SiO_2 içermektedir. Stokiyometriye uygun saf toz karışımlarından, yüksek yoğunlukta tek faz kordiyerit eldesi oldukça zordur ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerektirir. Yüksek yoğunluğa sahip kordiyerit üretimi için katkılara gereksinim duyulmaktadır. Katkılarla yoğunluk yaklaşık olarak %98' lere kadar artırılabilmektedir. Bununla beraber kullanılacak katkıların seçimi, kordiyeritin ısıl genleşme katsayısında artışa neden olabileceğinden oldukça önemlidir [41].

Tek faz kordiyerit üretiminin zorluğu, MgO'ın kimyasal reaksiyonlardaki düşük reaktivitesinden ve Şekil 2.8' de görülen MgO - Al_2O_3 - SiO_2 üç bileşenli sistemindeki kordiyeritin birincil kristallenme bölgesinin şekil ve konumundan kaynaklanmaktadır. Foster, MgO - Al_2O_3 - SiO_2 sisteminde, üçlü bileşik olarak safirin bulunduğunu göstermiştir [43]. Singer ve Cohn bu üçlü sistem üzerinde araştırmalar yapmışlardır ve kordiyeritin çok düşük termal genleşme katsayısına ve yüksek ısıl şok dayanımına sahip olduğunu ortaya koydular [44].

Saf MgO, Al_2O_3 ve SiO_2' den oluşan karışım ısıtılmaya başlandığında 1345 ^oC' de ilk sıvı fazın meydana geldiği görülür. Bu MgO – Al_2O_3 – SiO_2 üçlü faz diyagramında kordiyerit – tridimit – protoenstatit bölgeleri arasında kalan ötektik noktadaki ergimedir ve oluşan faz kordiyerit fazıdır [45]. Isıtma işlemine devam edildiğinde 1360 ^oC' de kordiyerit – enstatit – forsterit bölgeleri arasındaki ötektik noktaya ulaşılır ve kordiyerit fazı oluşmaya devam eder. İçinde kaolen ve talk bulunan bir karışım ısıtıldığında kaolen, müllite dönüşür [46].

Diyagram üzerinde bu bileşikleri gösteren noktalar birleştirildiğinde, bu üçgenlerin içinde meydana gelen noktalarda bileşim, üç köşedeki bileşiklerden oluşmaktadır. Bu işlemi MgO – Al_2O_3 – SiO_2 üçlü faz diyagramına uyguladığımızda Şekil 2.9 ortaya

çıkmaktadır. Kordiyerit, üçlü denge diyagramı üzerinde birincil faz olarak çok dar bir alan kaplamaktadır [46].

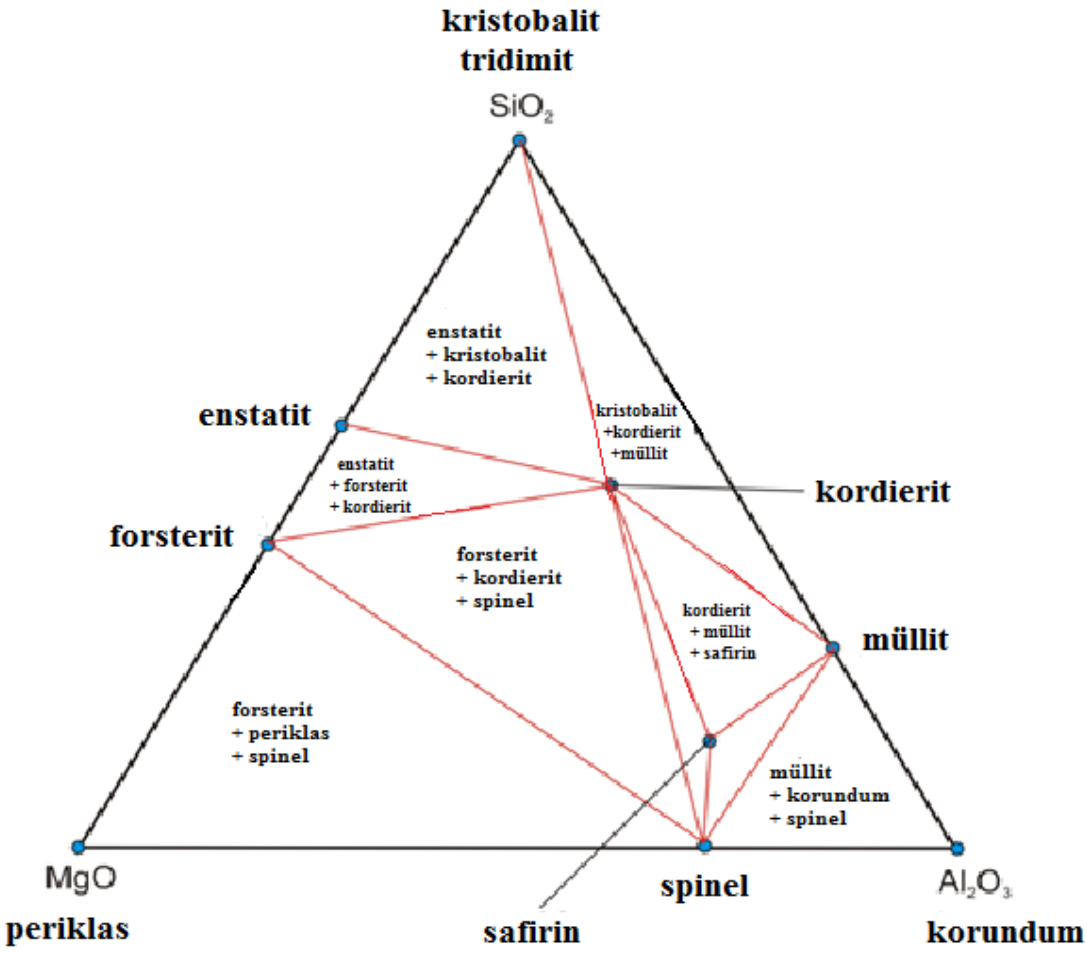


Şekil 2.8 : Kordiyeritin $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ sistemindeki konumu [47].

MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 bileşenlerinden oluşan üçlü sistem, müllit ($Al_6Si_2O_{13}$), spinel ($MgAl_2O4$), forsterit (Al_2SiO_5) ve enstatit ($MgSiO_3$) ikili bileşikleri ile kordiyerit ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) ve safirin ($Mg_4A_{l8}Si_2O_{20}$) üçlü bileşikleri olmak üzere 6 adet bileşik içermektedir.

2:2:5 bileşimine sahip kordiyerit, MAS sisteminde müllitin birincil kristallenme bölgesi içindedir. Bu nedenle kordiyerit, kendi birincil kristallenme bölgesinin dışında kalan anormal ergime davranışı gösteren bir bileşiktir. Saf maddeler gibi doğrudan ergimez, 2.10 numaralı reaksiyonda görüldüğü gibi ergimeden önce katı müllit ($3Al_2O_3.2SiO_2$) ve sıvı (Mg-Si içeren) şeklinde iki ayrı faza ayrışır.

$$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 + 2SiO_2 + \text{Sıvı} \rightarrow \text{Sıvı} \qquad \textbf{(2.10)}$$



Şekil 2.9 : MgO – Al_2O_3 – SiO_2 denge diyagramı bağ üçgenleri [47].

Ergime, ayrışmanın üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelmektedir. Ayrışma sonucu oluşan sıvı faz $11SiO_2.6MgO$ yaklaşık bileşimi ile yüksek SiO_2 içeren bir magnezyum silikattır. Bu silikat sıvı forsterit oluşturma eğilimindedir.

MAS sistemi içinde kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi safirin, müllit, tridimit, forsterit ve enstatit komşu bölgelere sahiptir. Kordiyeritin birincil kristallenme bölgesi 6 adet ötektik ve peritektik nokta ile çevrilidir. Bu ötektik noktaların en yüksek sıcaklığı 1460 ^oC, en düşük sıcaklığı 1355 ^oC' dir.

- Kordiyerit – tridimit – enstatit karışımının ötektik sıcaklığı 1355 °C
- Kordiyerit – enstatit – forsterit karışımının ötektik sıcaklığı 1365 °C
- Kordiyerit – forsterit – spinel karışımının peritektik sıcaklığı 1370 °C
- Kordiyerit – spinel – safirin karışımının peritektik sıcaklığı 1453 °C
- Kordiyerit – safirin – müllit karışımının peritektik sıcaklığı 1460 °C
- Kordiyerit – tridimit – müllit karışımının peritektik sıcaklığı 1440 °C

Ötektik noktalar arasındaki sıcaklık farkı oldukça düşüktür [47].

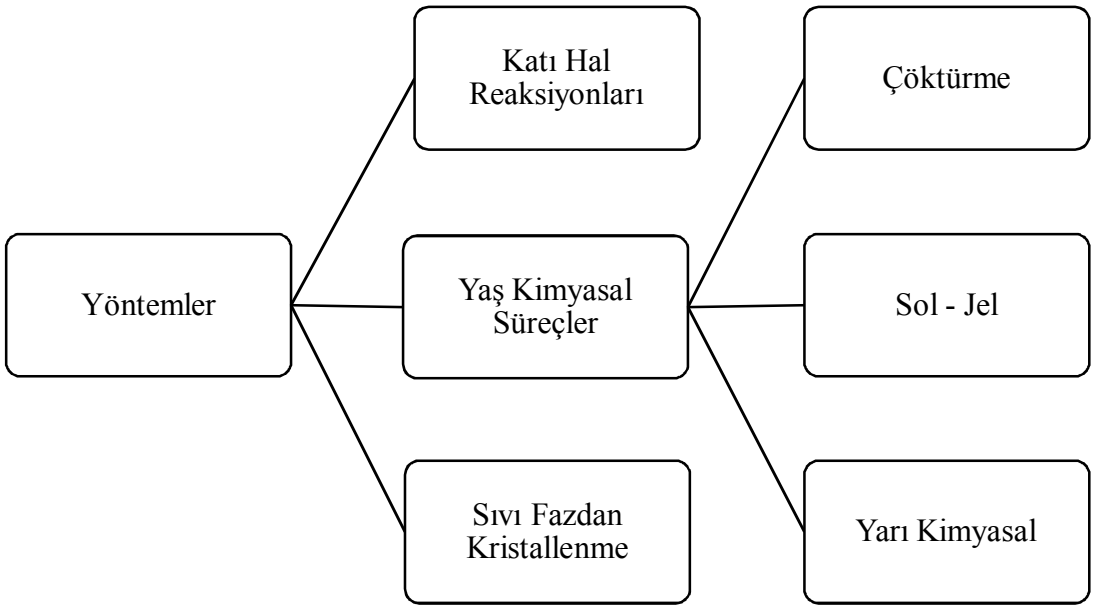
Kordiyerit üretiminin bazı zorlukları vardır:

- Çok sayıda bileşim üçgeninin var olması tek faz kordiyerit üretimini zorlaştırır.
- Dar sinterleme sıcaklık aralığı ve ötektik noktalara olan yakınlık sebebi ile 1345^{o}C' nin altında yüksek yoğunlukta kordiyerit üretimi oldukça zordur.

İkincil fazların varlığı kordiyeritin ısıl genleşme katsayısını arttırır. Isıl genleşme katsayısının artması istenen bir durum değildir. Yüksek yoğunlukta kordiyerit üretelebilmesi için sıvı faz oluşturulmalıdır, fakat ikincil fazlara neden olmayacak şekilde ve tane sınırlarında birikip camsı fazlara neden olmayacak yeterlikte sıvı faz gerekmektedir.

2.6.2 Üretim süreçleri

Şekil 2.10' da kordiyerit üretiminde kullanılan çeşitli üretim teknikleri verilmiştir.



Şekil 2.10 : Kordiyerit üretim yöntemleri [17].

Üretim yöntemleri, geleneksel katı hal difüzyon yöntemi, magnezyum aluminyum silikat içerikli camların kristallendirilmesi ve yaş kimyasal yöntemler şeklinde sınıflandırılır [13, 48].

2.6.2.1 Katı hal reaksiyonları

Katı hal sentezi ile kordiyerit üretimi, kordiyeritin stokiyometrik bileşimine uygun MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 başlangıç malzemelerinin yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesine dayanır. Kordiyerit sentezinde kaolin, talk, manyezit, çeşitli killer, gibsit, steatit, sepiolit, klorit, magnezyum karbonat, diatomit, uçucu kül, kyanit, forsterit, kuvars, feldspat, alumina gibi doğal hammaddeler yaygın olarak kullanılmaktadır [12, 13, 25, 48].

Kaolin ve talk [49], magnezyum bileşikleri ve kaolinit [50], toprak alkali aluminosilikat cam, kaolin, alumina ve magnezit [51], kaolin, talk ve magnezyum oksit [52]; talk, kalsine alumina ve kemik külü [25]; kaolin, talk, silika ve alumina [17]; talk, kaolinitik kil ve gibsit [53]; talk, kaolin, silika, sepiolit ve feldspat [12] karışımları, katı hal yöntemleri için örnek kordiyerit çalışmalarıdır.

Düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta kordiyeritin mineral kaynaklardan yararlanılarak üretiminde bazı sınırlamalar ve zorluklar mevcuttur. Doğal hammaddelerle kordiyerit üretimindeki zorluklardan biri, katıların düşük reaktiviteleridir, bu sorunu çözmek amacıyla mekanokimyasal yöntemler ile çalışmalar yapılmaktadır [53]. Benzer kompozisyonlarda hazırlanmış olsalar dahi farklı doğal hammaddelerden hazırlanan kordiyerit başlangıç karışımları farklı sıcaklıklarda sinterlenmeyi gerektirmektedir. Bunun sebebi hammaddelerin mineral içeriklerinden kaynaklanan ısıl davranışlardaki farklılıklardır. Doğal hammaddelerden kordiyerit sentezi sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bazı noktalar ve zorluklar vardır [13]:

- Hammaddelerin farklı tane boyutlarında olması, boyut farklarından kaynaklanan temas yüzey farklılıkları ve homojen olmayan tane boyut dağılımları bölgesel bileşim farklılıklarına sebep olabilmektedir. Bu durumlarda, karışımın bir bölgesinde sıvı faz mevcut iken, diğer bölgelerinde katı fazların varlığı, bir bölgede reaksiyon tamamlanmışken diğer bölgelerde henüz reaksiyonların tamamlanmamış olması gibi karmaşık durumlar meydana gelebilmektedir.
- Safsızlıkların iri olanları tane sınırlarında camsı veya ikincil fazlar oluşturabilmektedir.
- Safsızlıklar, kordiyeritin Mg, Al ve Si için tanımlanan özel latis konumlarına katı çözeltiler şeklinde yerleşip karakteristik özellikleri olumlu veya olumsuz etkileyebilmektedir.

2.6.2.2 Camların kristalizasyonu

Cam kristallendirme, kordiyerit kompozisyonuna sahip sıvının, katı kordiyerit faza kristallendirilmesi sürecidir. Kordiyerit stokiometrisine sahip MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 karışımı uygun bir pota içerisinde 1550-1600^oC sıcaklıklarda ergitilir. Sıvı 300^oC sıcaklıktaki paslanmaz çelik altlıklarla 500^oC sıcaklıktaki fırına alınıp bekletilir. Homojen bir karışım sağlanması için ergitme ve bekletme işlemleri bazen birkaç kez tekrar edilir. Bekletme işleminin ardından soğutulup çok ince öğütülür. Daha sonra cam-seramik elde etmek için yaklaşık 1300^oC sıcaklıklarda sinterlenir [17].

Cam seramik üretimi MAS üçlü sistemi içerisindeki "kordiyerit + sıvı" bölgesinde yapılır. Kordiyerit, Mg^{2+} ve Al^{3+} ile doymuş SiO_2 katı çözeltisidir. Sıvı içinde safsızlık atomları bir araya gelerek agrega şeklinde çekirdekleyici altlık oluşturur. Sıvı fazdan kristaller bu çekirdekleyicilerin yüzeyinde çökelirler [14].

Sıvı kompozisyondan kordiyeritin kristallendirilmesi işleminde TiO_2, ZrO_2, La_2O_3, CeO_2, B_2O_3, Cr_2O_3, P_2O_5, Bi_2O_3, AlN, $SrTiO_3$ gibi çeşitli çekirdekleyici katkılar kullanılır [54]. Cam seramik üretim çalışmalarında çekirdekleyiciler kordiyerit fazın kristallenmesini, kristallerin büyüklüğünü ve büyüme hızını da etkiler. Bu sebeple tercihli katkılar kullanılmaktadır [17].

Yarı kararlı kordiyerit fazın kristallenmesini sağlayan katkılar arasında MgF_2, AlF_3 ve LiF gibi katkılar bulunmaktadır. Bu florür katkılar içerisinde en etkili olanı LiF katkılarıdır. LiF ile yaklaşık 913-925^oC sıcaklıklarda yarı kararlı kordiyerit fazın kristallenmesi gerçekleşir. Sıvı yapıda F iyonlarının varlığı sıvının viskozitesini, aktivasyon enerjisini önemli derecede azaltır. Tetrahedral bağlanımları yapan köprü oksijenlerin yerini flor iyonlarının alması ile Si-O yerine Si-F bağları oluşur. Bu bağlar Si-O bağlarına göre daha zayıf bağlara neden olur ve tetrahedral yapı $(SiO_3F)^{3-}$ şeklinde yeniden şekillenir. Florürler gibi camın ergime sıcaklığını ve cam geçiş sıcaklığını düşüren diğer katkılara örnek CaO ve TiO_2 verilebilir. Alan şiddeti bakımından Ca^{2+} Mg^{2+} 'den daha küçük olduğundan, Ca^{2+} iyonları sıvının viskozitesini azaltır. Düşük viskoziteli silikat sıvıda atomsal hızlar artar. Bazılarına göre Ti^{4+} cam yapıcı ($Ti^{4+} \leftrightarrow Si^{4+}$), bazılarına göre ise alan şiddeti (1,04) silisyumdan (1,56) düşük aluminyumdan (0,96) büyük olduğundan, yapıda zayıf Ti-O bağlı nedeniyle viskozite düşmekte ve ağ yapı zayıflamaktadır [55].

2.6.2.3 Yaş kimyasal işlemler

Yaş kimyasal işlemler, başlangıç hammaddeleri ve son ürünler açısından geleneksel işlemlerden farklıdır. Yaş kimyasal işlemler için başlangıç hammaddelerin yüksek maliyeti, kütlesel üretime yeterince uygun olmaması ve üretim işlemlerinin karmaşık olması bu işlemin olumsuz yanlarıdır. Fakat yüksek saflıkta, yüksek yüzey alanlı ve nano boyutta kordiyerit toz sentezinin yanında, film, fiber gibi şekilli ürün sentezi açısından üstünlüğe sahip bir yöntemdir. Yüksek yoğunlukta ve <1000^{o}C gibi düşük sıcaklıklarda kordiyerit sentezi bu yöntemlerle mümkündür [56].

Yaş kimyasal işlemler içerisinde en yaygın olanı sol-jel yöntemidir. Sol-jel işlemi 'jel → oksit' dönüşüm reaksiyonunu içinde barındıra bir işlemdir. Sol-jel süreci yaş kimyasal işlemler için tanımlanan tüm üstünlüklere sahiptir. Kordiyerit gibi çok bileşenli sistemde her bir bileşenin farklı hidroliz durumları sonuç oksitte homojenliğin bozulmasına sebep olur [48].

Sol – Jel işleminin başlangıç malzemeleri Mg, Al ve Si metallerinin su veya etanol gibi organik sıvılarda çözünebilir tuzlarıdır. Çözünebilir tuzları sıvıda çözündürerek elde edilen çözelti, NH_4OH veya NaOH gibi jel yapıcılar katılarak jelleştirilmektedir. Üretilen jel, yüksek gözenekliliği sebebiyle kurutulup öğütüldükten sonra hidroliz ürünlerin giderilmesi için kalsine edilir.

Diğer yaş kimyasal işlem ise yarı kimyasal yöntemdir. Bu yöntemde kordiyerit bileşenlerinden biri oksit şeklindedir. Bileşenlerden birine ait olan solüsyon, oksit bileşenlerle birlikte çöktürülür ve oksit tozlar jelle kaplanır [37].

2.7 Kordiyerit ile İlgili Yapılan Çalışmalar

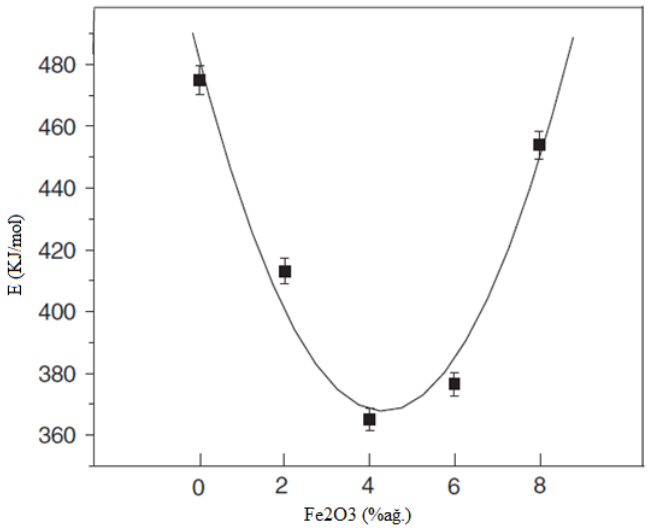
Kordiyerit sahip olduğu mükemmel özellikler sebebiyle bir çok araştırmanın ana konusu olmuştur. Bu bölümde kordiyerit ile ilgili yapılan bazı çalışmalardan bahsedilecektir.

Shu-Ming Wang ve arkadaşları Fe_2O_3 katkısının MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 cam-seramik sisteminin kristalizasyonuna etkisi başlığı altında bir çalışma yapmışlardır. Araştırmacıların kullandığı başlangıç malzemeleri ve ağırlıkça yüzdeleri Çizelge 2.9' da verilmiştir.

Çizelge 2.9 : Çalışılan camın kimyasal kompozisyonu(% ağ) [57].

Örnek	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	NH_4NO_3	Sb_2O_3	Fe_2O_3
1	13.3	33.5	49.2	3.0	0.8	0.2	-
2	12.6	31.7	46.7	3.0	0.8	0.2	2.0
3	12.3	31.1	45.6	3.0	0.8	0.2	4.0
4	12.0	30.4	44.6	3.0	0.8	0.2	6.0
5	11.7	29.7	43.6	3.0	0.8	0.2	8.0

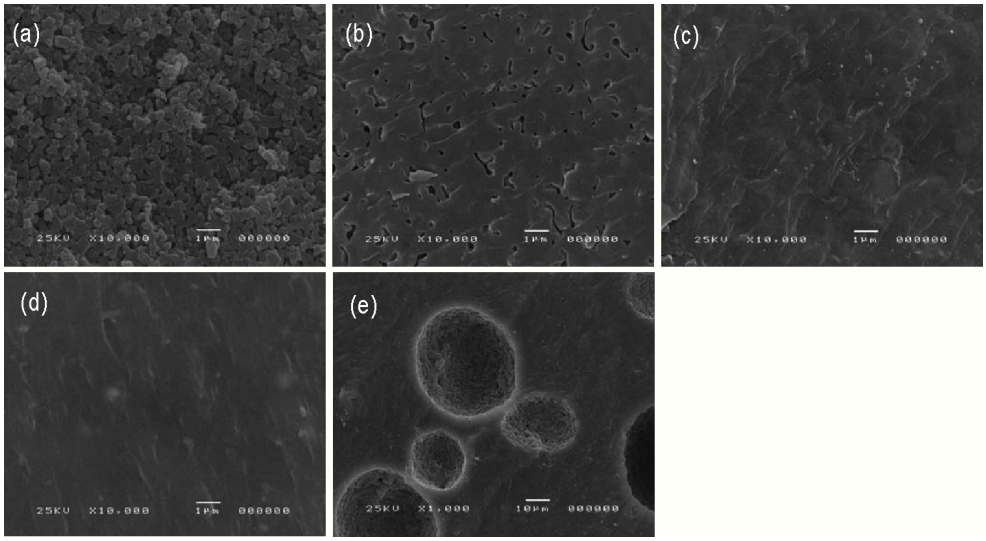
Her bir örnek için 1100ºC'de 2 saat süreyle ısıl işlem uyguladıktan sonra aktivasyon enerjilerini Ozawa modeline göre hesaplamışlardır.



Şekil 2.11 : Kordiyeritin kristalizasyon aktivasyon enerjisi [57].

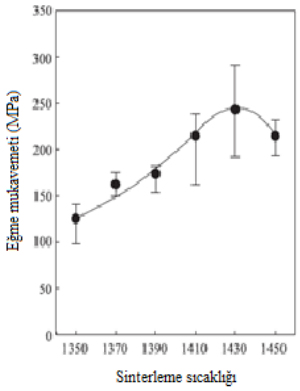
Yaptıkları hesaplamalar sonucunda her örnek için bulunan aktivasyon enerjileri şekil 2.11' de grafiğe dökülmüştür. Aktivasyon enerjisinin, ağırlıkça % 4.2 Fe_2O_3 içeriği ile minimum değere sahip olacağını ortaya koymuşlardır. Aktivasyon enerjisinin düşmesi ile camın kristalizasyonu daha kolay olacaktır. Fe_2O_3 içeriğinin % 4.2' nin üstüne çıktığı durumlarda aktivasyon enerjisinin artacağını bunun sebebinin ise Fe iyonlarının kordiyerit ile birleşmesinden dolayı kristal enerjisinin artması olarak öngörmüşlerdir [57].

T. Ogiwara ve arkadaşları katı hal reaksiyonları ile kordiyerit sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Başlangıç malzemesi olarak magnezya, amorf silika ve amonyum alüminyum hidroksikarbonat kullanmışlardır. Kordiyeriti 1300, 1350, 1400, 1430 ve 1450ºC sıcaklıklarında 2 saat süre ile sinterlemişler ve her biri için üç nokta eğme testi ile eğme mukavemetini ölçmüşlerdir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.12 : Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri. (a) 1300ºC, (b) 1350ºC, (c) 1400ºC, (d) 1430ºC, (e) 1450ºC [58].

Artan sinterleme sıcaklığı ile kordiyerit yoğunluğunun arttığını ortaya koymuşlardır. 1430ºC sıcaklığın üzerindeki sinterlemele işlemlerinde ise kordiyerit yoğunluğunun azaldığı görülmektedir. Bunun sebebinin 1450ºC sıcaklıkta amorf silika içerisindeki silanol köklerinin serbest kalması olduğunu ileri sürmüşlerdir. Her numune için yapılan üç nokta eğme testlerinin sonucunu Şekil 2.13' te göstermişlerdir.

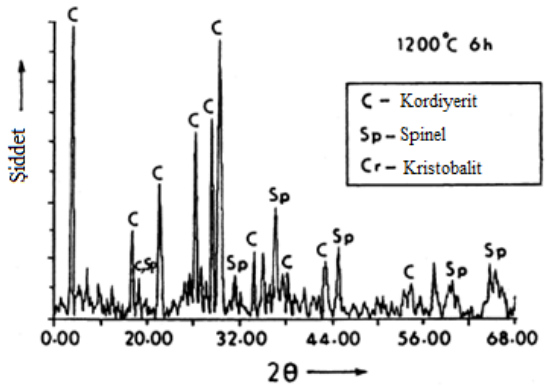


Şekil 2.13 : Sinterlenen numunelerin eğme mukavemeti ile sinterleme sıcaklığı arasındaki fonksiyon [58].

Kordiyeritin, eğme mukavemetinin 1430ºC' de sinterlendiğinde maksimum seviyede olduğunu göstermişlerdir [58].

M. Majumder ve arkadaşları elektronik devre altlığı üretiminde kullanılan, kimyasal olarak hazırlanmış kordiyeritin sinterleme ve kristalizasyon davranışı üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada M. Majumder ve arkadaşları malzeme yoğunlaşması ve kristalleşme davranışını vurgulamak amacıyla yoğunluk, su emme, EDX, XRD ve SEM testlerini uygulamışlardır. Kordiyerit seramiklerin, elektronik devre altlığı uygulamalarındaki fizibilitesini kanıtlayabilmek amacıyla dielektrik sabiti ve kaybı incelenmiştir. Araştırmacılar başlangıç malzemesi olarak magnezyum, alüminyum nitrat ve silika kullanmışlardır.

1200ºC' de sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri Şekil 2.14' te verilmiştir. Dielektrik sabiti ve kaybını, empedans analizörü ile bulmuşlardır.



Şekil 2.14 : 1200ºC' de sinterlenmiş numunelerin XRD paternleri [40].

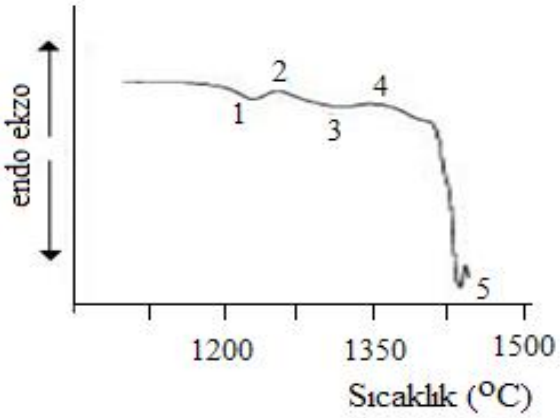
1175 ºC civarında, silika fazının malzemenin yoğunlaşmasına yardımcı olduğunu ve α-kordiyeritin 1200 ºC'de kristallenmeye başladığını öngörmüşlerdir. M. Majumov' a göre muhtemel reaksiyon dizisi 2.11 numaralı reaksiyonda görüldüğü gibidir;

$$2(MgO.Al_2O_3) + 5SiO_2 \rightarrow 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2 \qquad \textbf{(2.11)}$$

1200 ºC'de 6 saat süre ile sinterlenmiş numunenin dielektrik sabitini <6 ve 1MHz'de dielektrik kaybını <0.01 olarak bulmuşlardır.

M. Majumov ve arkadaşları yaptıkları bu araştırma ile kimyasal metodlar ile düşük sıcaklıklarda (1200 ºC) yoğun kordiyerit elde edilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca bu kordiyerit elektronik uygulamalarında altlık olarak kullanıma uygun olacaktır [40].

Z.M Shi ve arkadaşları $MgO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ sisteminin faz dönüşümüne CeO_2 katkısının etkisi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada kordiyeritin stokiometrik bileşimine uygun başlangıç malzemelerini kullanmışlardır. 1200ºC sıcaklıkta MgO ile Al_2O_3 arasında katı hal difüzyon süreçleri sonucunda yarı kararlı spinel ($MgAl_2O_4$) oluştuğunu gözlemlemişlerdir. 1250ºC sıcaklıkta, α-kordiyeritin meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. 1250ºC' de spinel piklerin azaldığını görülmüştür. Şekil 2.15' teki DTA eğrisinde 1 ile gösterilen endotermik pikin hekzagonal silikanın tetragonal silikaya dönüşümünü, 2 ile gösterilen ekzotermik pikin ise MgO ve Al_2O_3'ün SiO_2 bünyesi içinde katı çözelti şeklinde çözünmesini (α-kordiyerit oluşumunu), 3 ve 4 noktaları ise sırasıyla sıvı faz oluşumunu ve bu sıvı fazdan α-kordiyerit fazın kristallenmesini ifade eden endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar olduğunu belirtmişlerdir.

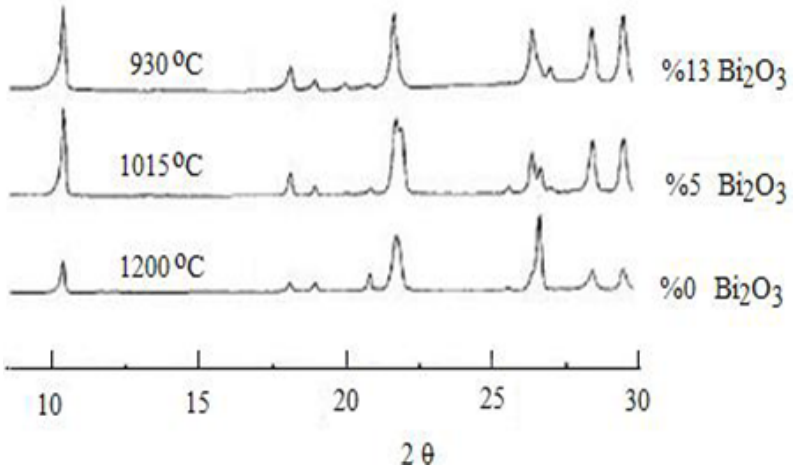


Şekil 2.15 : CeO_2 katkılı MAS sistemine ait DTA grafiği [59].

DTA eğrisinde 5 ile gösterilen pikin, kordiyeritin çözünme reaksiyonu olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu çalışmanın XRD analizlerine göre, 1370ºC sıcaklıkta kordiyerit piklerinin yanında spinel ve kuvars piklerini de görmüşlerdir. Stokiometrik kordiyerit bileşim ile 1370ºC sıcaklıklar da bile, reaksiyonun tamamlanmadığını belirtmişlerdir [59].

M.T. Malachevsky ve arkadaşları katı hal reaksiyonları ile kordiyerit eldesi üzerine çalışmışlardır. Araştırmacılar bu çalışmada başlangıç maddeleri olarak pirofillit($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$), magnezya ve alumina, katkı maddesi olarak Bi_2O_3 kullanmışlardır. Katkı maddesi olarak Bi_2O_3 seçmelerinin nedenini düşük ergime sıcaklığına (825ºC) sahip olması, iyonik çapın kordiyeritin temel iyonlarından çok daha büyük olması, sinterleme sırasında sıvı faz oluşturabilmesi ve kordiyeritin

karakteristik ısıl genleşme katsayısını olumsuz etkilememesi olarak açıklamışlardır. Ağırlıkça %13 Bi_2O_3 katkısı ile sıvı faz desteğinde katı hal reaksiyonları ile 930ºC sıcaklıkta sahte hekzagonal α- kordiyerit üretiminin mümkün olduğunu göstermişlerdir. Şekil 2.16' da Bi_2O_3' ün bir katalist olarak kordiyerit oluşum sıcaklığını düşürdüğü görülmektedir [27].



Şekil 2.16 : Farklı Bi_2O_3 katkılarına sahip kordiyerit XRD paternleri [27].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, MAS ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$.) sistemine TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 katkıları yapılmış ve bu katkıların kordiyerit oluşum hızına etkileri incelenmiştir. Çalışmalarda x-ışınları difraksiyon tekniği ile kantitatif analiz yöntemlerinden rietveld ve iç standart metodu kullanılmıştır. Kordiyerit oluşumuna TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3' ün etkileri süreye bağlı olarak incelenmiştir. 1350-1400ºC sıcaklıklarda tutulan numunelere, katkıların etkileri yukarıda belirtilen x-ışınları difraksiyon analiz teknikleri ile ayrı ayrı belirlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların aşağıdaki gibi gruplandırılması mümkündür;

- Bileşimlerin hazırlanması,
- Kalibrasyon doğrularının çıkarılması,
- Isıl işlemler,
- X-ışınları difraksiyonu analizleri

3.1 Bileşimlerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda, başlangıç malzemesi olarak toz halde yüksek saflıkta (Merck kalitesinde) SiO_2, MgO, Al_2O_3, TiO_2, Cr_2O_3 ve Fe_2O_3 kullanılmıştır. Öncelikle magnezyum oksit, alümina ve kuvars içeren KOR1 bileşimi hazırlanmıştır. Daha sonra magnezyum oksit ile alümina arasındaki katı hal reaksiyonu ile spinel ($MgO.Al_2O_3$) hazırlanmıştır. Ardından spinel ile kuvars içeren KOR2 bileşimi hazırlanmıştır. Katkıların etkisini gözlemleyebilmek amacıyla spinel ile kuvars bileşimine ağırlıkça %1-2-3-4-5 TiO_2, %1-3 Fe_2O_3, %1-3 Cr_2O_3 içeren KOR3, KOR4, KOR5, KOR13, KOR14, KOR6, KOR15, KOR7 ve KOR16 numuneleri hazırlanmıştır.

TiO_2' in kordiyerit oluşum hızı üzerindeki etkisini daha detaylı inceleyebilmek için spinelin stokiyometrik bileşimindeki magnezyum oksitin yerini ağırlıkça %1-2-3 oranlarında TiO_2 alacak şekilde KOR8, KOR9 ve KOR10 bileşimleri hazırlanmıştır.

Ve daha sonra bu üç bileşime MAS stokiyometrik bileşimine uygun şekilde kuvars eklenmiştir.

TiO_2 katkılı spinel ile kuvars arasındaki katı hal reaksiyonunun kordiyerit oluşumuna etkisi ile TiO_2 katkılı elementer toz karışımının etkisinin farkını görebilmek amacıyla MAS stokiyometrik bileşimindeki magnezyum oksitin yerini ağırlıkça %3 oranında TiO_2 alacak şekilde KOR11 bileşiği hazırlanmıştır. Ayrıca elementer toz bileşimine ağırlıkça %3 oranında TiO_2 katkısıyla KOR12 bileşimi elde edilmiştir. Elektronik hassas terazi ile tartılan başlangıç malzemeleri, agat havan içerisinde -80µm boyutunda olacak şekilde öğütülmüştür. Daha sonra etanol ile birlikte agat havan içerisinde homojen karışım elde edilene kadar karıştırılmıştır. Deneysel çalışmalar boyunca hazırlanan bileşimler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Deneysel çalışmalarda hazırlanan bileşimler (%ağ).

Bileşim	**SiO_2 (% ağ)**	**MgO (% ağ)**	**Al_2O_3 (%ağ)**	**TiO_2 (%ağ)**	**Fe_2O_3 (%ağ)**	**Cr_2O_3 (% ağ)**
KOR1	51,3572	13,7824	34,8604	-	-	-
KOR2	51,3572	13,7824	34,8604	-	-	-
KOR3	50,844	13,6444	34,5116	1	-	-
KOR4	50,33	13,5067	34,1633	2	-	-
KOR5	49,816	13,369	33,815	3	-	-
KOR6	50,844	13,6444	34,5116	-	1	-
KOR7	50,844	13,6444	34,5116	-	-	1
KOR8	51,3572	12,7824	34,8604	1	-	-
KOR9	51,3572	11,7824	34,8604	2	-	-
KOR10	51,3572	10,7824	34,8604	3	-	-
KOR11	51,3572	10,7824	34,8604	3	-	-
KOR12	49,816	13,369	33,815	3	-	-
KOR13	49,303	13,231	33,466	4	-	-
KOR14	48,79	13,093	33,117	5	-	-
KOR15	49,816	13,369	33,815	-	3	-
KOR16	49,916	13,369	33,815	-	-	3

Hazırlanan bileşimlerin kimyasal formülleri aşağıda verilmiştir ;

- KOR1 : $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
- KOR2 : $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$
- KOR3 : $Mg_{1,98}Al_{3,96}Ti_{0,0732}Si_{4,95}O_{17,9664}$
- KOR4 : $Mg_{1,96}Al_{3,92}Ti_{0,1465}Si_{4,9}O_{17,933}$
- KOR5 : $Mg_{1,94}Al_{3,88}Ti_{0,2197}Si_{4,85}O_{17,8994}$
- KOR6 : $Mg_{1,98}Al_{3,96}Fe_{0,0732}Si_{4,95}O_{17,9298}$
- KOR7 : $Mg_{1,98}Al_{3,96}Cr_{0,0768}Si_{4,95}O_{17,9352}$
- KOR8 : $Mg_{1,855}Al_4Ti_{0,0732}Si_5O_{18,0014}$
- KOR9 : $Mg_{1,709}Al_4Ti_{0,1464}Si_5O_{18,0018}$
- KOR10 : $Mg_{1,564}Al_4Ti_{0,2197}Si_5O_{18,0034}$
- KOR11 : $Mg_{1,564}Al_4Ti_{0,2197}Si_5O_{18,0034}$
- KOR12 : $Mg_{1,94}Al_{3,88}Ti_{0,2197}Si_{4,85}O_{17,8994}$
- KOR13 : $Mg_{1,92}Al_{3,84}Ti_{0,293}Si_{4,8}O_{17,866}$
- KOR14 : $Mg_{1,9}Al_{3,8}Ti_{0,366}Si_{4,75}O_{17,832}$
- KOR15 : $Mg_{1,94}Al_{3,88}Fe_{0,22}Si_{4,85}O_{17,8}$
- KOR16 : $Mg_{1,94}Al_{3,88}Cr_{0,23}Si_{4,85}O_{17,805}$

3.2 Kalibrasyon Doğrularının Çıkarılması

Seçilen kantitatif analizlerinden biri olan iç standart metodu için kalibrasyon doğrularının çıkarılmasında -80 μm boyutunda tozlar kullanılmıştır. Pişirme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak kordiyerit oluşumunun tamamlanmadığı koşullarda yapıda henüz reaksiyona girmeyen spinel ile kristobalit ve/veya kuvarsın mevcut olduğu öngörülerek, bu oksitlerden spinelin kalibrasyon doğrusu çıkarılmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda %20 alümina(Al_2O_3), %20 kalsiyum florür(CaF), spinel ve magnezyum oksit karışımları (-80 μm) agat havan içerisinde etil alkol kullanılarak homojenleştirilmiş ve etüvde 110ºC' de 2 saatlik süreyle kurutulduktan sonra x-ışınları analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde, kullanılan tane boyutlarının ve difraksiyon koşullarının tamamen aynı olmasına dikkat edilmiştir. Toz karışımının homojenizasyonunun tam olarak sağlanıp sağlanmadığını görmek ve x-ışınları difraktometresinden kaynaklanan herhangi bir hata varsa ortadan kaldırmak amacıyla tek bir numunenin analizi 6 defa tekrarlanarak yapılmıştır.

Spinel ($MgO.Al_2O_3$) analizi için kalibrasyon doğrularının çıkarılmasında sırasıyla % 4 – 6 – 8 – 10 – 15 – 20 – 25 – 30 – 35 $MgO.Al_2O_3$ içeren ve bununla orantılı olarak % 25 – 30 – 35 – 40 – 45 – 50 – 52 – 54 – 56 MgO içeren bileşimler hazırlanmıştır. Yapılan x-ışınları analizlerinde CuKα radyasyonu kullanılmış ve spinel, magnezyum oksit ve alüminanın belirli piklerinin entegre edilmiş şiddetleri (cps) hesaplanmıştır. Bu pikler spinelin düzlemler arası mesafesi 2,01 Å (400), magnezyum oksidin düzlemler arası mesafesi 2,1 Å ve alüminanın düzlemler arası mesafesi 3,48 Å (012) ve 2,55 Å (104) olan düzlemlerinden elde edilmiştir. Her 6 çekim içinde bu d değerlerinin entegre edilmiş şiddetleri ayrı ayrı saptanmış ve saptanan değerlerin ortalaması alınmıştır. Daha sonra analizi yapılacak malzemenin ortalama entegre şiddeti oranlanarak o numune için yapılması gereken işlemler tamamlanmıştır. Aynı işlemler, aynı malzemenin farklı ağırlık yüzdesine sahip kompozisyonundaki numuneleri için tekrarlanmış ve böylece kalibrasyon doğrusu için gerekli datalar elde edilmiştir.

3.3 Isıl İşlemler

KOR1 bileşiğinin ısıl işlemleri, kordiyerit ergime sıcaklığı olan 1465ºC' nin altında 1350ºC' de yapılmıştır. Spinel ile silika arasındaki katı hal reaksiyonu ile kordiyerit eldesi için hazırlanan KOR2, KOR3, KOR4, KOR5, KOR6, KOR7, KOR8, KOR9 , KOR10, KOR13, KOR14, KOR15 ve KOR16 bileşimlerinin ve elementer toza katkı ilavesi yapılan KOR11 ve KOR12 bileşimlerinin ısıl işlemleri 1400ºC' de gerçekleştirilmiştir. Spinel ile silika reaksiyonundan kordiyerit eldesi amacı ile hazırlanan bileşimlerdeki spinel ($MgO.Al_2O_3$) ise 1450ºC' de hazırlanmıştır. Bütün bu ısıl işlemler silisyum karbür dirençli elektrik fırınında platin levha üzerinde ve platin kroze içerisinde uygulanmıştır. Tüm numuneler fırın içerisinde soğutulmuştur.

3.4 X-Işınları Analizleri

Her bir bileşim için, reaksiyon daha erken sürelerde sonlanmadığı sürece 2 – 10 – 20 – 30 – 50 – 70 – 90 – 110 – 130 – 150 – 170 – 190 – 210 saatlik ısıl işlem süreleri sonunda x-ışınları difraksiyonu analizi yapılmıştır. Ayrıca iç standart metodu ile kamtitatif analiz amacıyla elek analizi ile boyutlandırılmış -80μm boyutundaki tozlar ağırlıkça %20 Al_2O_3 ilavesi yapıldıktan sonra yine agat havan içerisinde ve etil alkol

kullanılarak homojenleştirilmiştir ve 6 analiz yapılarak, şiddet değerlerinin ortalaması alınmıştır.

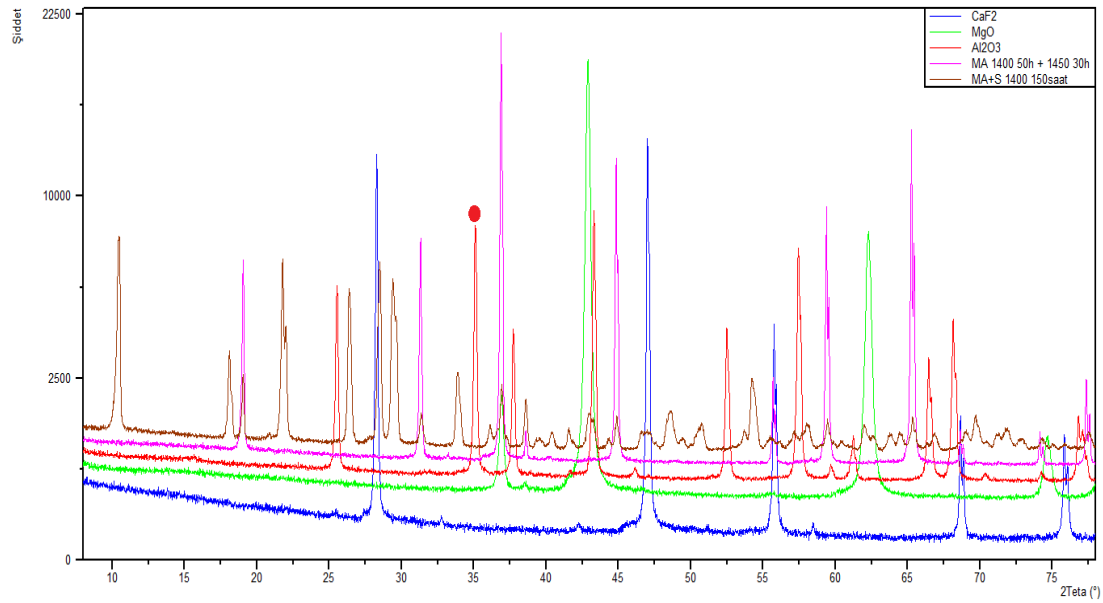
Numunelerin x-ışınları difraksiyonu analizleri 45kV, 40mA' de çalıştırılan Philips XPert Analytical marka difraktometre ile CuKα (λ = 1,54 Å) radyasyonu ile, 2θ = 8º - 78º' lik difraksiyon açı aralığında, 0,0009 º/s' lik tarama hızı ile yapılmıştır. Difraksiyon paternlerinden faz analizleri ve sonrasında yapılan Rietveld yöntemiyle miktarsal faz analizleri için "X'Pert HighScore Plus" yazılımı kullanılmıştır. Isıl işlem görmüş numunelerin kantitatif faz analizleri sonucu kordiyerit yüzdeleri hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 İç Standart Yöntemiyle Miktarsal Analizler İçin XRD Verilerinin Belirlenmesi ve Kalibrasyon Doğrularının Çıkarılması

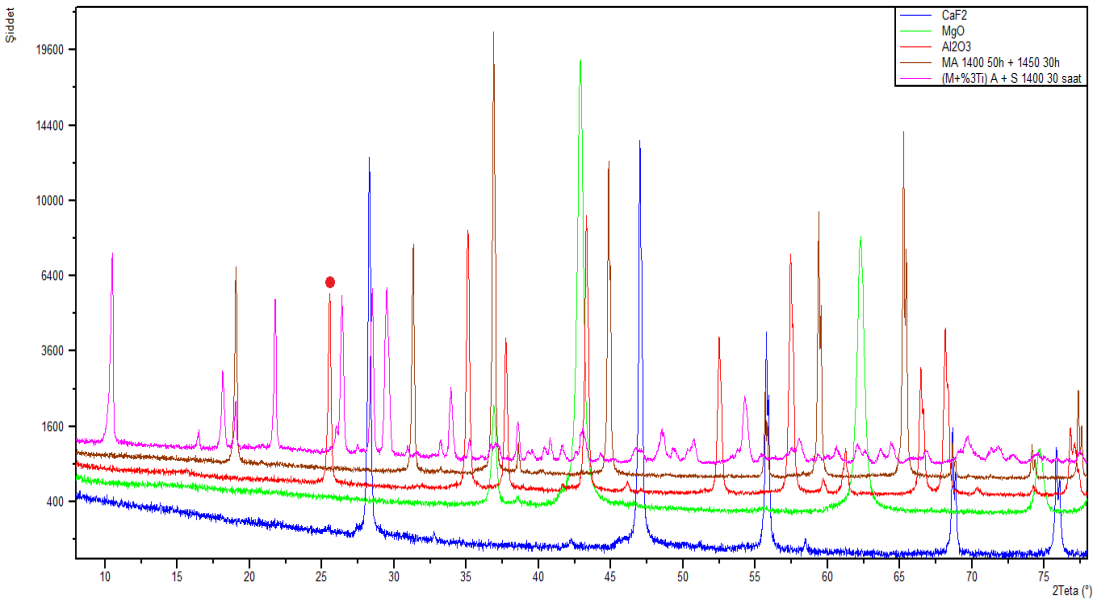
% 20 oranında alüminanın iç standart olarak kullanıldığı % 4 – 35 spinel içeren karışımlarda, $I_{MA(400)}/I_{Al2O3(104)}$ şiddet oranının spinelin ağırlık oranına bağlı olarak değişimi, alüminanın (104) (d=2,55 Å) ve (012) (d=3,48 Å) düzlemlerinden olan difraksiyon şiddetleri için ayrı ayrı belirlenmiştir.

Kordiyerit oluşumu sırasında müllit fazının mevcut olmaması durumunda (104), mevcut olması durumunda ise çizgi çakışmasının olmadığı (012) çizgisine ait şiddetler kullanılmıştır. Spinelin en kuvvetli çizgisinin (311) (d=2,43 Å), kordiyeritin (040) çizgisi ile çakışması nedeniyle % 60 şiddetindeki (400) çizgisi kullanılmıştır. Kalibrasyon verilerinin çıkarılması amacıyla hazırlanan karışımlarda alüminanın 2,55 ve 3,48 çizgilerinin konumları Şekil 4.1 ve 4.2' de verilen XRD diyagramlarında gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Kalibrasyon doğrularının çıkarılmasında kullanılan fazların XRD paternleri (104) (d = 2,55 Å).

.



Şekil 4.2: Kalibrasyon doğrularının çıkarılmasında kullanılan fazların XRD paternleri (012) (d = 3,48 Å).

$I_{MA(400)}$ / $I_{Al2O3(104)}$ ve $I_{MA(400)}$ / $I_{Al2O3(012)}$ şiddet oranlarının spinel konsantrasyonuna bağlı olarak değişimini gösteren XRD verileri Çizelge 4.1 ve 4.2' de verilmiştir.

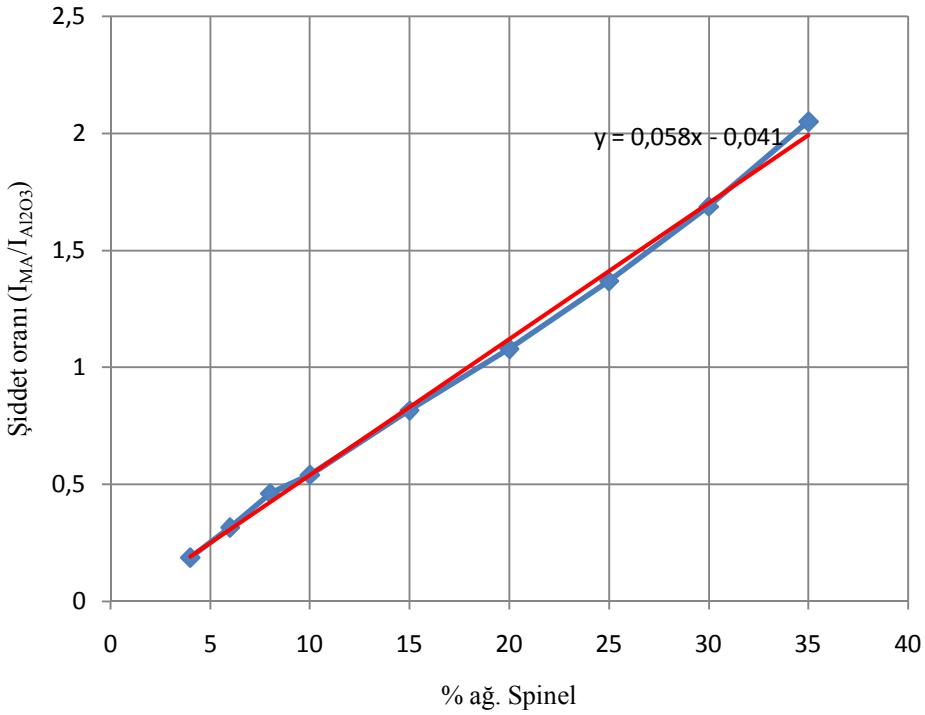
Çizelge 4.1 : Spinel analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi (104) (d = 2.55 Å).

I_{MA}/I_{Al2O3}	ağ. % MA
2,04959	35
1,68694	30
1,36868	25
1,07937	20
0,81627	15
0,54123	10
0,46246	8
0,31625	6
0,18843	4

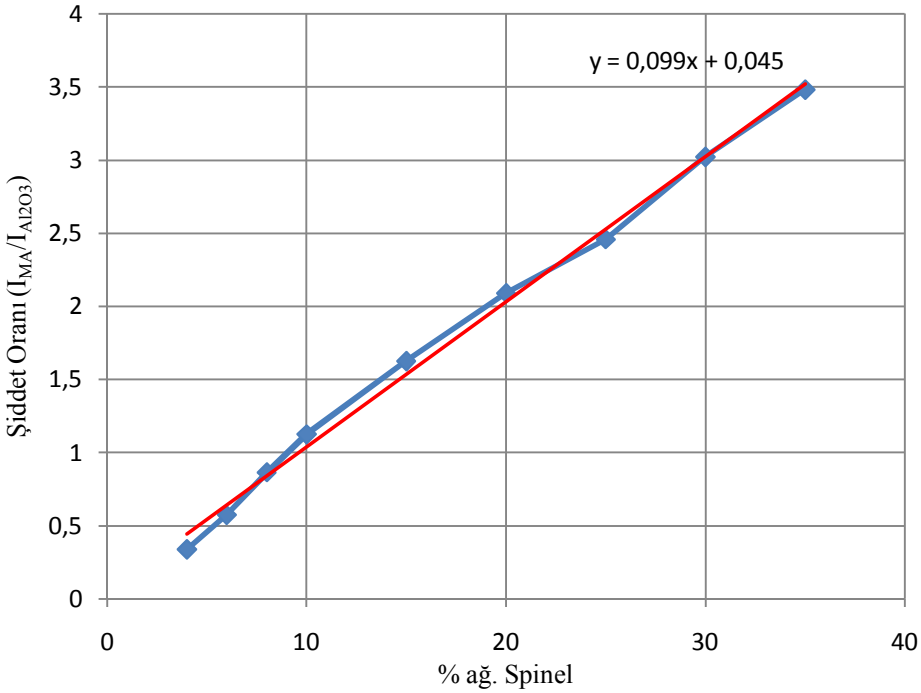
Çizelge 4.2: Spinel analizlerinden elde edilen rölatif şiddet oranlarının ağırlık yüzdesi ile değişimi (012) (d = 3.48 Å).

I_{MA}/I_{Al2O3}	ağ. % MA
3,4814	35
3,0222	30
2,4594	25
2,0917	20
1,62676	15
1,1262	10
0,867	8
0,57506	6
0,34078	4

Bu verilere göre çizilen kalibrasyon doğruları Şekil 4.3 ve 4.4' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Spinelin kalibrasyon doğrusu (104) (d = 2,55 Å).



Şekil 4.4: Spinelin kalibrasyon doğrusu (012) (d = 3,48 Å).

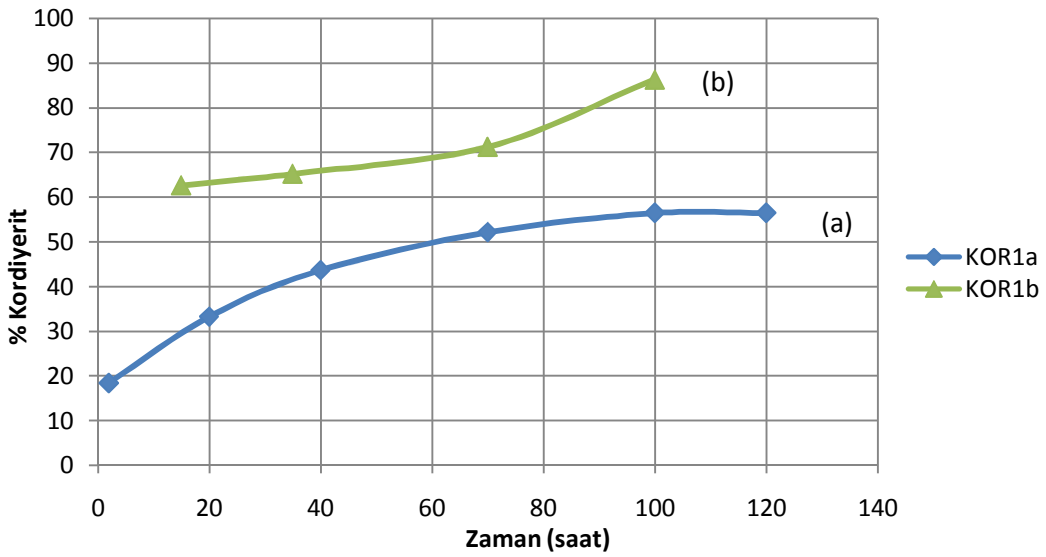
4.2 Katkı İçermeyen Elementer Toz Karışımlarından Kordiyerit Oluşumu

Katkı içermeyen elementer toz karışımlarından kordiyerit oluşum mekanizmasını, reaksiyonların ne şekilde gerçekleştiğini anlamak amacıyla yapılan bu ilk deneylerde, toz karışımı 1350ºC' de 2, 20, 40, 70, 100 ve 120 saatlik sürelerde tutulmuştur. Her bir sinterleme periyodu sonrası kaydedilen XRD diyagramları Ek A' da verilmiştir. Yapılan x-ışınları analizlerinde, ilk 2 saatlik sürede, kordiyerit ile birlikte müllit, protoenstatit, spinel ve forsterit fazlarının oluştuğu ve reaksiyona girmemiş kristobalit, alümina ve periklasın mevcut olduğu pozitif olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun bu ilk aşamasında % 18,7 kordiyerit, % 15,2 müllit ve % 15,5 oranlarında protoenstatitin oluştuğu, spinel (%4,7) ve forsteritin (% 2,2) ise minör fazları temsil ettikleri anlaşılmıştır. Reaksiyon süresinin 20 saate çıkarılması ile kordiyerit miktarı % 33,6' ya çıkarken müllit ve protoenstatit miktarlarında hızlı bir düşme (müllit % 9,7 ve protoenstatit % 7,4), spinel (% 9,5) ve forsterit (% 5,4) miktarlarında ise bir artış meydana gelmiştir. Bu süreçte reaksiyona katılmayan silikanın kristobalit ve tridimit formlarının karışımı şeklinde olduğu belirlenmiştir. Fırın içinde yavaş bir soğumaya rağmen tridimitin mevcut olması, yapısına giren bazı bileşenlerin bu fazın kararlılığını arttırması sonucu olabilir.

Reaksiyon süresinin 40 saate çıkarılması ile kordiyerit miktarı % 47,1' e, spinel miktarı % 12,3' e, forsterit miktarı ise % 6,6' ya çıkarken protoenstatit ve periklas fazlarının varlığı pozitif olarak belirlenememiştir. 20 ve 40 saatlik sürelerde serbest (reaksiyona girmemiş) silika miktarlarında önemli bir değişimin meydana gelmemesi, bu süreçlerde, reaksiyonun ilk aşamasında oluşan müllit ve enstatit fazlarının sistemdeki diğer fazlarla reaksiyona girerek kordiyerit ve spinel fazlarını oluşturduğu kanaatini uyandırmaktadır.

70,100 ve 120 saatlik reaksiyon sürelerinde sistemde silika, spinel ve kordiyerit fazlarının mevcut olduğu belirlenmiştir. Ek A' da verilen XRD diyagramlarından bu durum açıkça anlaşılmaktadır. Ara reaksiyon ürünlerinin kaybolmasından sonra kordiyerit oluşumu, spinel ile silika arasındaki reaksiyonla çok yavaş bir şekilde ilerlemektedir. 70 saatte oluşan kordiyerit miktarı % 51,8 iken 120 saatte % 56,5' e çıkmaktadır. 2-120 saatlik süreçte oluşan kordiyerit miktarı Şekil 4.5 a' da grafik olarak gösterilmiştir.

1350ºC' de 120 saat tutulduktan sonra 1400ºC' de 15, 35, 70 ve 120 saat tutulan örneklerin XRD diyagramları Ek A' da verilmiştir. Bu süreçlerde oluşan kordiyerit miktarı ise Şekil 4.5 b' de gösterilmiştir. 100 saat sonunda oluşan kordiyerit yaklaşık oalrak % 86' dır.

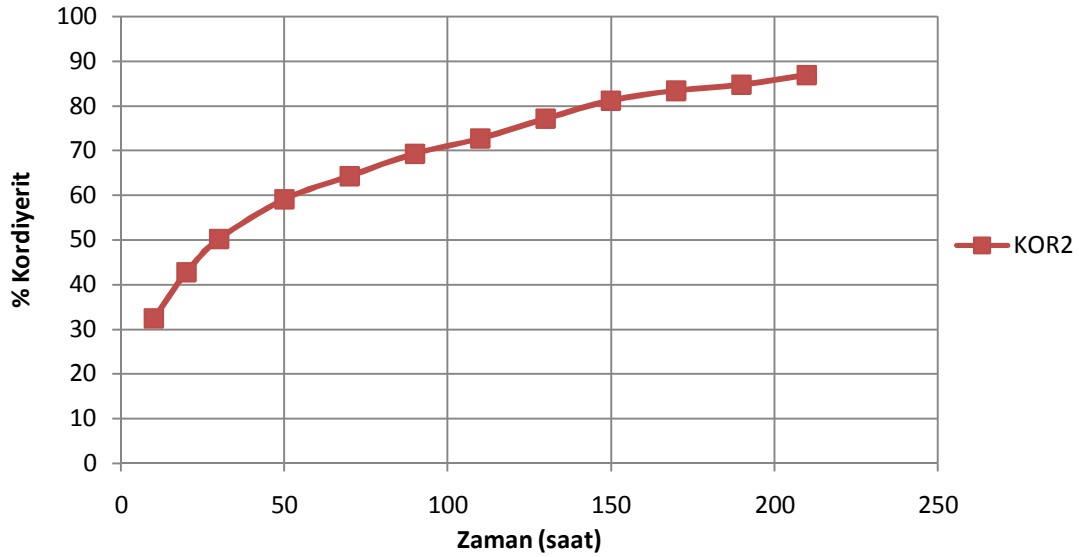


Şekil 4.5 : KOR1 bileşimine ait kordiyerit oluşum hızları (a) 1350ºC' de uygulanan ısıl işlemler için. (b) 1350ºC' de 120 saat uygulanan ısıl işlem üzerine 1400ºC'de 100 saat uygulanan ısıl işlemler için.

Katkı ilavesi yapılmamış elementer toz karışımlarının 1350ºC' de 2-120 saatlik sinterlenmeleri ile elde edilen sonuçların şu şekilde özetlenmesi mümkündür; 2-40 saatlik süreler ara reaksiyon ürünlerinin oluştuğu bir homojenleşme sürecidir. Bu süreçte kordiyeritin yanısıra müllit, enstatit, forsterit ve spinel fazları oluşmaktadır. Artan sürelerle beraber müllit, forsterit, enstatit fazlarının kendi aralarında ve reaksiyona henüz girmemiş bileşenlerle reaksiyonları sonucu sistemde 3 majör faz kalmaktadır. Bu fazlar kordiyerit, spinel ve silikadır. Reaksiyonun ilerleyerek saf kordiyeritin oluşma hızı, spinel ile silika arasındaki reaksiyon hızı ile kontrol edilmektedir. Spineldeki Al^{+3} ve Mg^{+2} iyonlarının silika yapısına difüzyonu sonucu gerçekleşerek olan bu sürecin çok yavaş olduğu miktarsal analizlerden açıkça anlaşılmaktadır. Katkı içermeyen bileşenlerden saf katı hal reaksiyonu ile saf kordiyeritin sentezlenmesinin çok zor olduğu, ara reaksiyon ürünlerinin ortaya çıktığı literatürde yer almaktadır. Bu grup deneylerden elde edilen sonuçlar literatür verileri ile tamamen uyumludur.

4.3 Katkı İlavesi Yapılmamış Spinel–Silika Reaksiyonu ile Kordiyerit Oluşumu

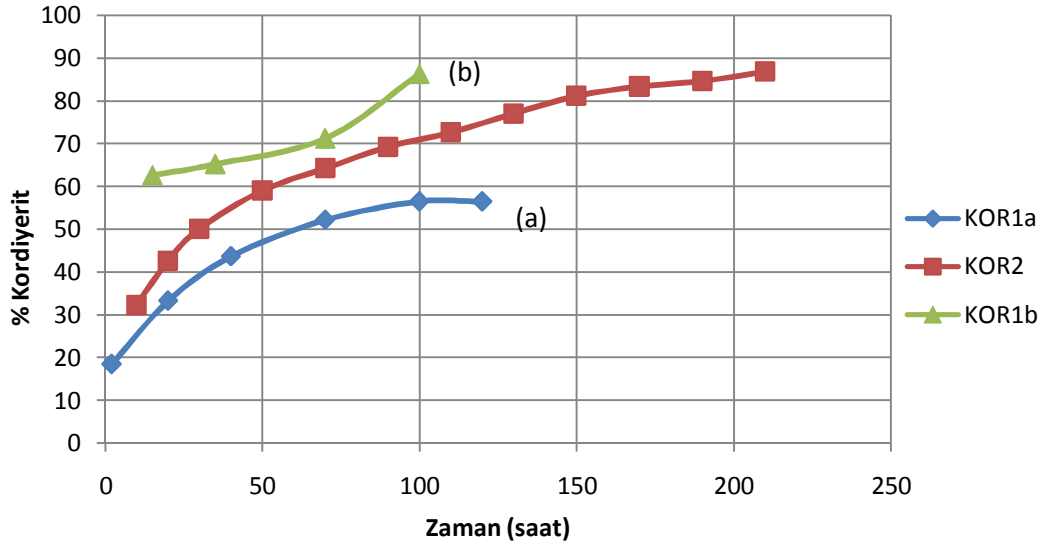
Katkı içermeyen spinel ile silika arasında 1400ºC' de gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan kordiyerit miktarı 10 – 210 saatlik süreler için Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : KOR2 bileşimine ait kordiyerit oluşum hızı.

1400ºC' de katı hal reaksiyonu ile kordiyerit oluşumunun çok yavaş bir şekilde ilerlediği ve 210 saatlik bir sürede % 86,9 oranında kordiyerit oluştuğu görülmektedir. 1350ºC' de 120 saate kadar tutulan örnekler ile 1350ºC / 120 saatlik

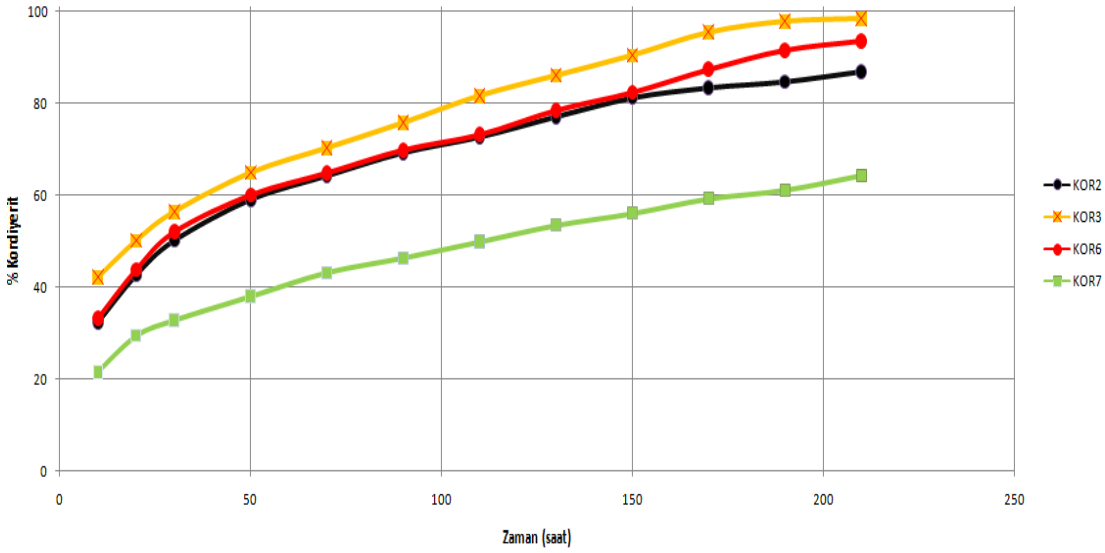
ısıl işleminden sonra 1400ºC' de 100 saate kadar tutulan örneklerdeki kordiyerit yüzdesi 1400ºC' de spinel ile silika arasındaki reaksiyonla oluşan kordiyerit yüzdeleri ile Şekil 4.7' de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.7 : KOR1 ve KOR2 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

4.4 Katkı İlavesi Yapılmış Spinel-Silika Reaksiyonu ile Kordiyerit Oluşumu

% 99 kordiyerit verecek şekilde hesaplanmış spinel-silika karışımına % 1 oranında TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ilave edilmiş karışımlardan 1400ºC' de 210 saatlik reaksiyon süresinde oluşan kordiyerit miktarları Şekil 4.8' de verilmiş ve katkısız spinel-silika reaksiyonu ile oluşan kordiyerit miktarları ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.8 : KOR2, KOR3, KOR6, KOR7 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

Katkısızlara benzer şekilde kordiyerit oluşumunun % 1' lik ilaveler ile çok yavaş ilerlediği, reaksiyon hızı üzerinde en etkili olanın titanyum dioksit olduğu, krom oksidin ise bu oluşum hızını önemli derecede düşürdüğü görülmektedir. Fe_2O_3' ün etkisi 150 saatlik reaksiyon sürelerinden sonra kendini göstermektedir.

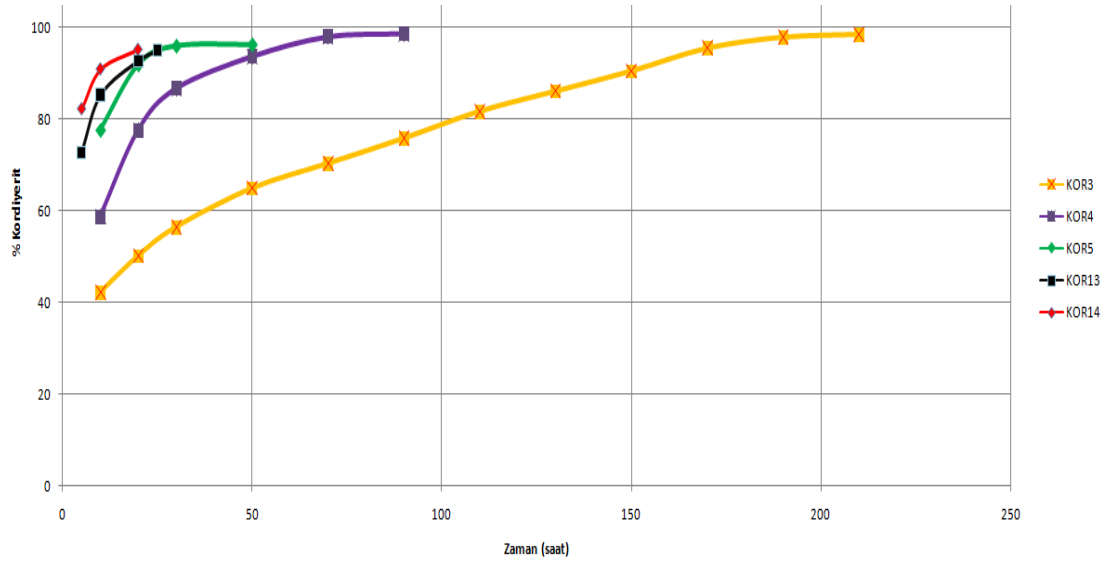
Kordiyerit oluşumu silika yapısına Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının difüzyonu sonucu gerçekleştiğinden, katkı maddelerinin bu farklı etkileri difüzyon kontrollü katı hal reaksiyonunda söz konusu iyonların difüzivitelerini farklı şekilde etkilemeleri ile ilgili olabilir.

Literatür bilgilerine göre spineldeki Mg – O ve Al – O bağlarını zayıflatan ve böylece Mg^{+2}, Al^{+3} iyonlarının silika yapısına difüzyonunu hızlandıran katkılar kordiyerit oluşumunu hızlandırırlar. Bunun yanısıra yüksek valanslı katyonlara sahip katkıların kordiyerit oluşumunu hızlandırdığıda bilinmektedir. Kullanılan katkılarda demir ve krom +3 valanslı iken titanyum +4 valanslıdır. TiO_2 ilavesinin kordiyerit oluşumu üzerinde daha etkili olması literatür bilgileri ile uyuşmaktadır.

Silika-spinel arasındaki reaksiyona TiO_2' in yukarıda açıklanan etkisi belirlendikten sonra % 2, 3, 4 ve 5 oranlarında TiO_2 ilavesinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalar iki grup içerisinde toplanmıştır. Birinci grup deneylerde spinel-silika karışımına % 1, % 2, % 3, % 4 ve % 5 oranında (% 99, % 98, % 97, % 96 ve % 95 kordiyerit oluşturacak şekilde) TiO_2 ilavesi yapılırken, ikinci grup deneylerde % 1, % 2 ve % 3' lük TiO_2 ilaveleri spineldeki magnezyum oksit yerine kullanılarak yapılmış ve böylece TiO_2 içeren spinelin silika ile olan reaksiyonları incelenmiştir.

Spinel-silika karışımına % 1, 2, % 3, % 4 ve % 5 oranlarında ilave edilen TiO_2' in 1400ºC' deki katı hal reaksiyonu üzerindeki etkisi Şekil 4.9' da gösterilmiştir. TiO_2' in % 1' den % 5' e çıkarılması ile kordiyerit oluşumunun çok hızlandığı açıkça görülmektedir. % 5 TiO_2 ilavesi sonucu 20 saatlik sürede reaksiyonun tamamlandığı, reaksiyona girmemiş spinel ve silikanın mevcut olmadığı belirlenmiştir. 20 saatlik sürede rietveld analizi ile belirlenen kordiyerit miktarı % 94,3 olarak belirlenmiştir. Kordiyeritin yanısıra % 3 kadar magnezyum titanat ve % 3' ün altında titanyum dioksit pozitif olarak belirlenmiştir.

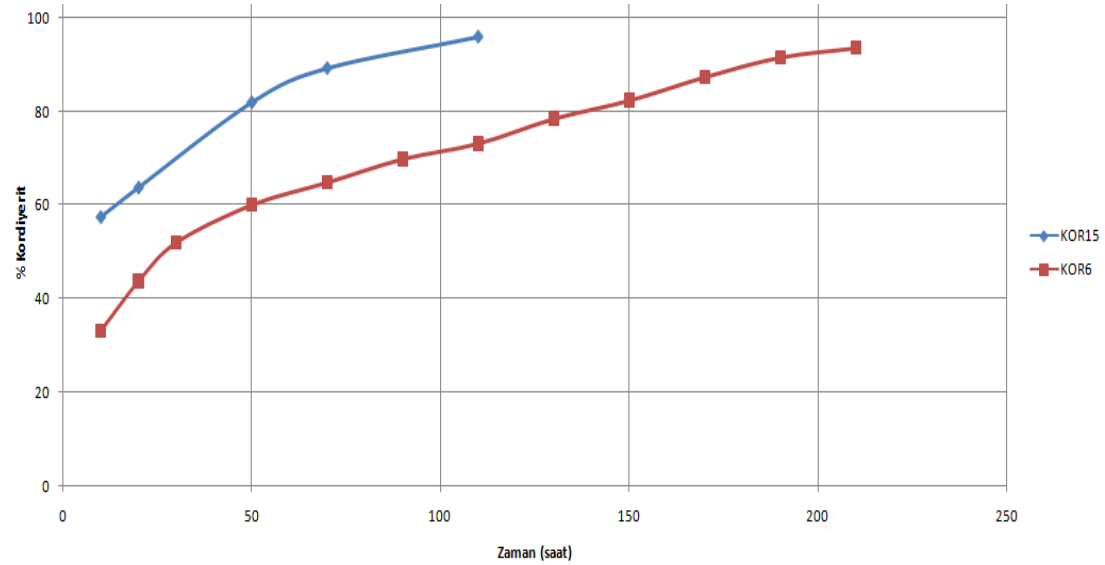
TiO_2 miktarındaki artışa paralel olarak reaksiyon hızında gözlenen artış nedeninin, iyon boşluklarının artmasının, Mg^{+2}, Al^{+3} iyonlarının difüzivitelerinin artması sonucu olması beklenebilir.



Şekil 4.9 : KOR3, KOR4, KOR5, KOR13 ve KOR14 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

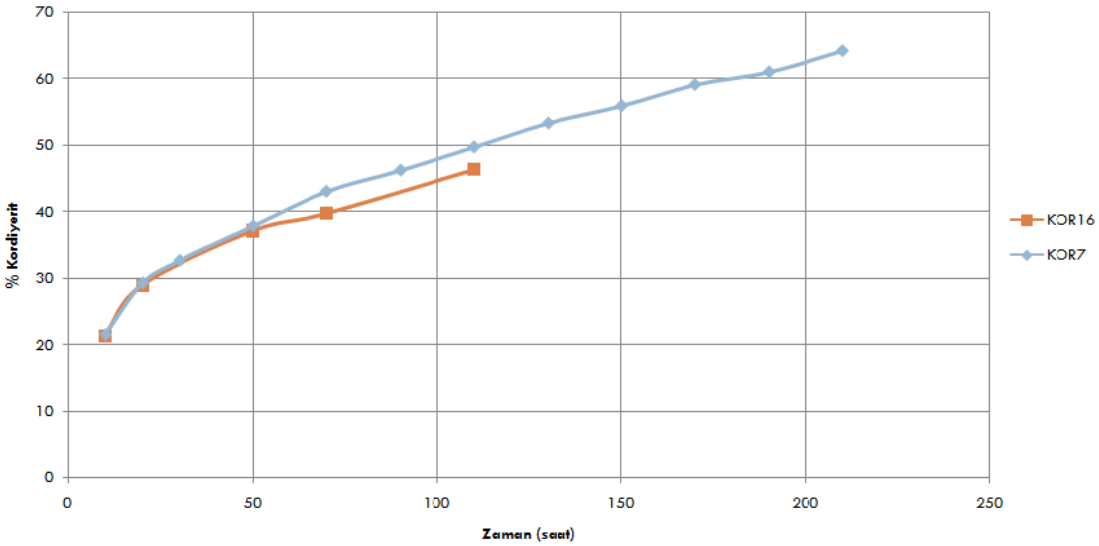
Silika-spinel arasındaki reaksiyona Fe_2O_3' in ve Cr_2O_3' in yukarıda açıklanan etkileri belirlendikten sonra % 3 oranlarında Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ilavelerinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda spinel-silika karışımına % 3 oranında (% 97 kordiyerit oluşturacak şekilde) Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ilaveleri yapılmıştır.

Spinel-silika karışımına % 1-3 oranlarında ilave edilen Fe_2O_3' in 1400ºC' deki katı hal reaksiyonu üzerindeki etkileri Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



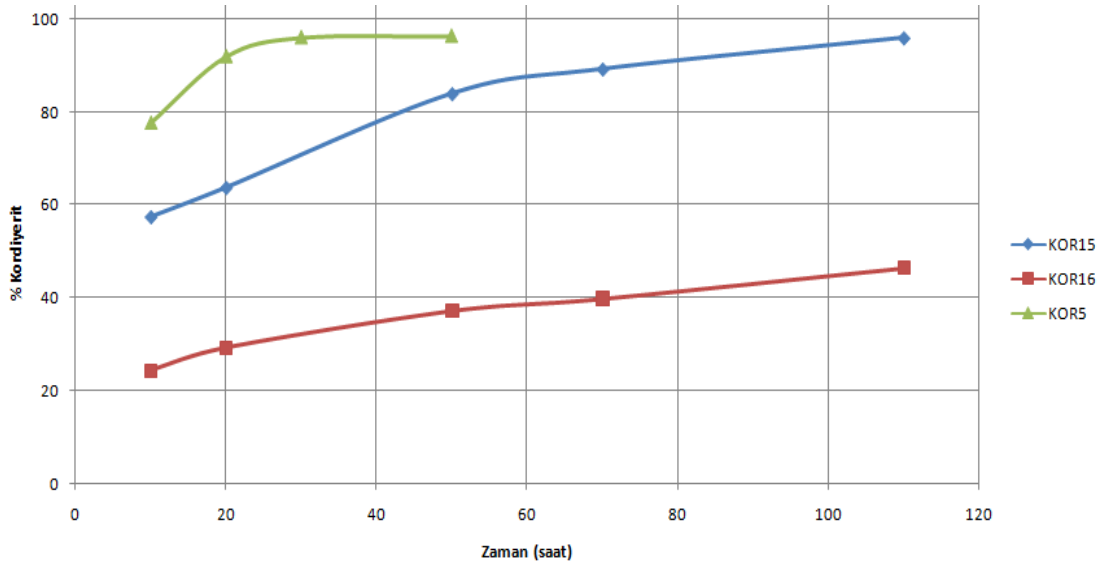
Şekil 4.10 : KOR6 ve KOR15 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

Spinel-silika karışımına % 1-3 oranlarında ilave edilen Cr_2O_3' in 1400ºC' deki katı hal reaksiyonu üzerindeki etkileri Şekil 4.11' de gösterilmiştir.



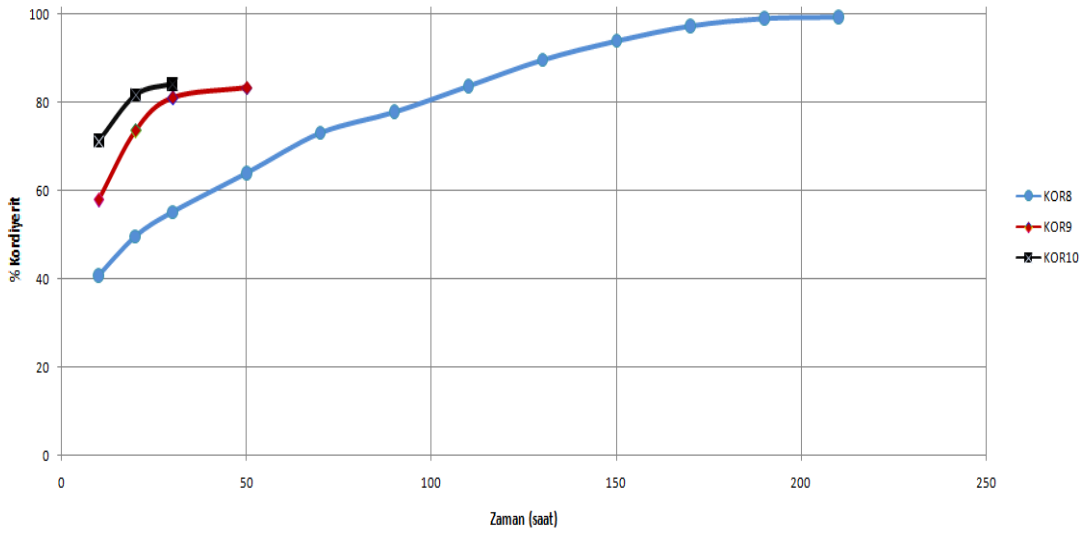
Şekil 4.11 : KOR7 ve KOR16 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

Spinel-silika karışımına % 3 oranında ilave edilen Fe_2O_3' in ve Cr2O3' in 1400ºC' deki katı hal reaksiyonu üzerindeki etkileri, % 3 TiO_2 ilavesinin etkisi ile karşılaştırılarak Şekil 4.12' de gösterilmiştir. Fe_2O_3 ilavesi arttıkça reaksiyon hızının arttığı fakat Cr_2O_3 ilavesi ile reaksiyon hızının oldukça azaldığı görülmektedir.



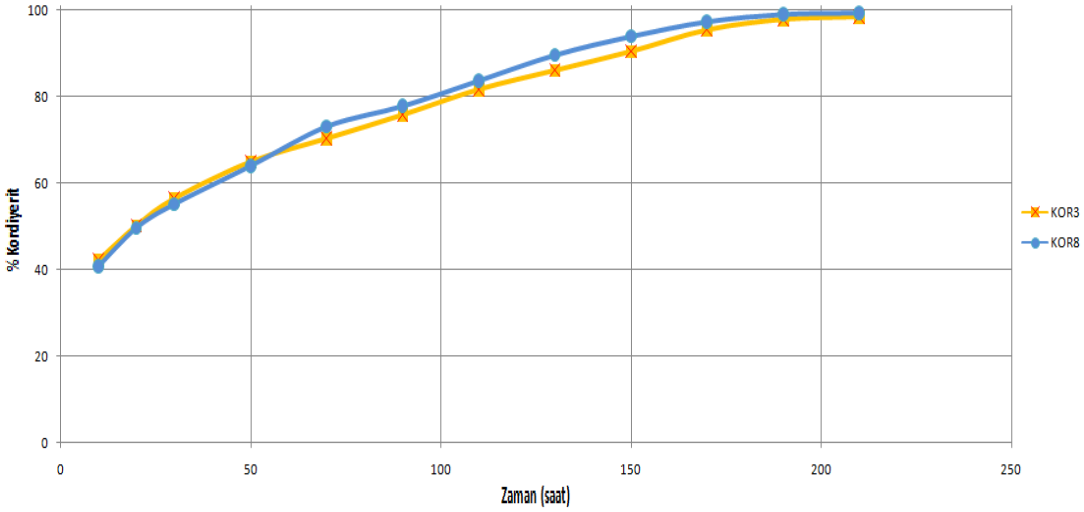
Şekil 4.12 : KOR5, KOR15 ve KOR16 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

KOR13, KOR14, KOR15 ve KOR16 numunelerine ait XRD paternleri Ek D' de verilmiştir. Magnezyum oksit yerine % 1, 2 ve 3 oranlarında TiO_2 kullanılarak hazırlanan spinel ile silika arasındaki reaksiyon sonucu oluşan kordiyerit oranları Şekil 4.13' de verilmiştir

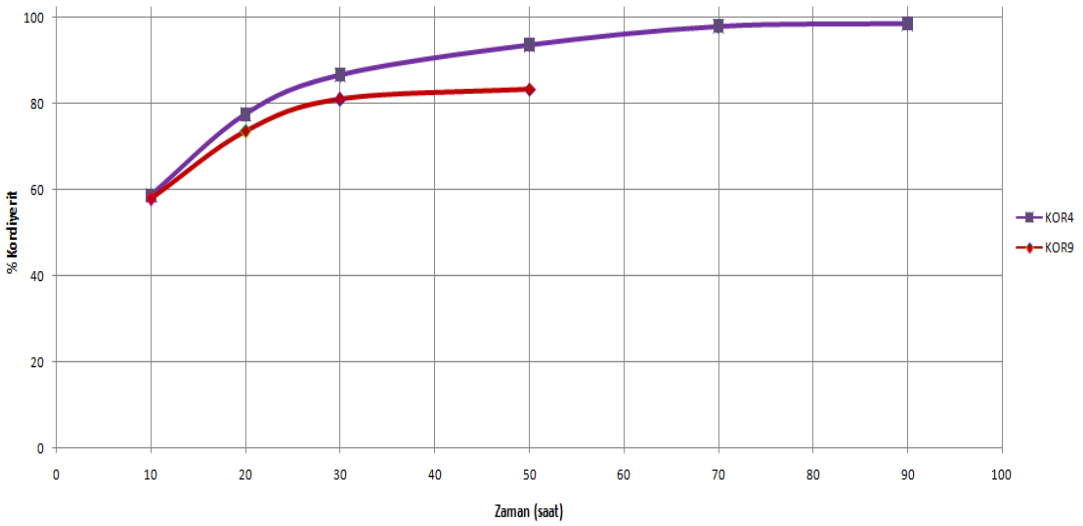


Şekil 4.13 : KOR8, KOR9, KOR10 bileşimlerine ait kordiyerit oluşum hızları.

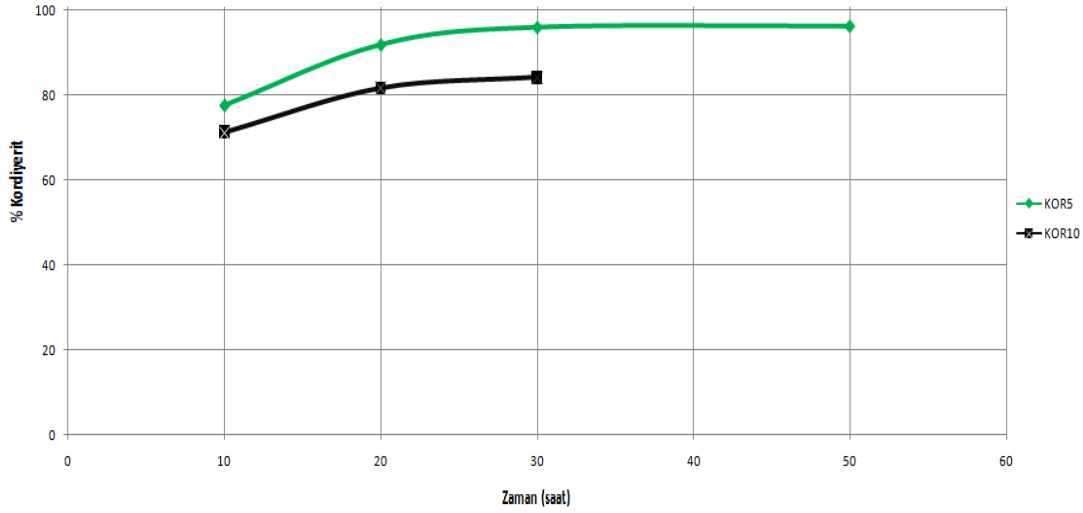
Kordiyerit oluşum hızını temsil eden eğrilerin, magnezyum oksidi çıkarmadan karışıma ilave edilen TiO_2 ile elde edilen eğrilere benzerliği dikkati çekmektedir. Ancak kordiyerit yüzdelerinin düştüğü diyagramlardan görülmektedir. X-ışınları analizlerinde % 2 ve % 3 oranlarında TiO_2 içeren örneklerde sırasıyla % 10,7 ve % 16,8 müllit ve % 1,3 ve % 3,1 magnezyum titanat fazlarının mevcut olduğu belirlenmiştir. Spineldeki MgO yerine % 2 ve % 3 oranlarında TiO_2 kullanımı sonucu karışımdaki toplam Al_2O_3 konsantrasyonu arttığından bu fazla Al_2O_3 silika ile reaksiyona girerek müllit oluşturmaktadır ve böylece kordiyerit miktarı azalmaktadır. Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16' da sırasıyla KOR3-KOR8, KOR4-KOR9 ve KOR5-KOR10 numunelerinin kordiyerit oluşum hızları karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.14 : KOR3,KOR8 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları.



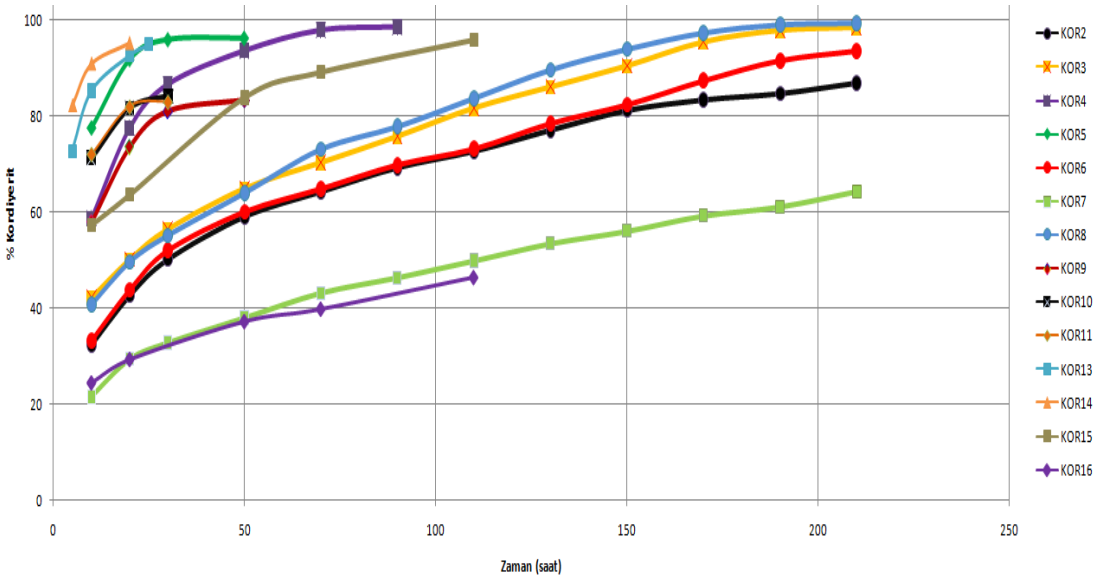
Şekil 4.15 : KOR4 ve KOR9 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları.



Şekil 4.16 : KOR5 ve KOR10 numunelerine ait kordiyerit oluşum hızları.

4.5 % 3 TiO_2 İlavesi Yapılmış Elementer Toz Karışımından Kordiyerit Oluşumu

Elementer toz karışımında magnezyum oksit ağırlıkça % 3 oranında azaltılıp aynı oranda titanyum dioksit eklenerek hazırlanan KOR11 bileşiğinde 1400ºC' de 10 saat sonunda ağırlıkça % 72 kordiyerit, % 7,1 silika, % 3 spinel, % 1,7 magnezyum titanat, % 15 müllit ve % 1,7 titanyum dioksit görülmüştür. 30 saat sonunda tamamlanan reaksiyonda, yapıda % 82 kordiyerit, % 15 müllit ve % 3 magnezyum titanat saptanmıştır. Bu sonuçlar KOR10 ile tamamen örtüşmektedir. Elementer toz karışımına % 3 titanyum dioksit katkısı ile hazırlanan KOR12 bileşiği ise 1400ºC' de 20 saat sürede ergimiştir. Tüm bileşenlerin % kordiyerit-zaman grafiği Şekil 4.17' de verilmiştir.



Şekil 4.17 : Tüm bileşenlere ait kordiyerit oluşum hızları.

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. MgO, Al_2O_3 ve SiO_2 başlangıç malzemelerinden hazırlanan ve herhangi bir katkı içermeyen karışımlardan katı hal reaksiyonu ile kordiyerit oluşumu çok yavaş bir şekilde ilerlemekte ve pratikte kullanılabilecek sürelerde saf kordiyerit elde edilememektedir. 1350-1400ºC sıcaklıkları arasında gerçekleşen reaksiyonlar esas olarak iki aşamadan oluşmaktadır. Reaksiyonun ilk aşamasında başlangıç bileşenlerinden doğrudan kordiyerit oluşumunun yanısıra, müllit, spinel ve magnezyum silikat fazları ara reaksiyon ürünleri olarak oluşmakta ve ilerleyen sürelerde bu ara ürünler arasındaki reaksiyonlarda sistemde spinel ve silika fazları kalmaktadır. Katı hal reaksiyonunun ikinci aşaması, spinel ile silika arasındaki reaksiyon sonucu kordiyerit oluşumudur. Bu aşamada kordiyerit oluşum hızını kontrol eden esas mekanizma, spineldeki Mg^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının silika yapısına difüzyonudur. 1400ºC' de gerçekleşen katı hal reaksiyonunda bu hız son derece düşüktür.

2. Kordiyerit oluşum hızı, spinel-silika reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiğinden, spinel-silika reaksiyon hızını arttıran etkenlerin kordiyerit oluşumunu hızlandırması beklenir. Bu etkenlerden biri, latiste iyon boşlukları oluşturan ve Mg – O, Al – O bağlarını zayıflatarak difüzyonu hızlandıran katkıların ilavesi diğeri ise yine difüzyonu hızlandıran sıvı faz sinterlemesinin uygulanmasıdır. Bu çalışmada etkileri incelenen TiO_2, Fe_2O_3 ve Cr_2O_3 ilaveleri arasında TiO_2' in % 5 oranında kullanılması durumunda kordiyerit oluşumunun önemli derecede arttığı belirlenmiştir. Fe_2O_3 ilavesi arttıkça reaksiyon hızı, TiO_2 katkısına nazaran daha az dahi olsa artmaktadır. Cr_2O_3 ilavelesi arttıkça reaksiyon hızının azaldığı gözlenmiştir.

3. TiO_2 ilavesi ile hazırlanmış spinelden yola çıkarak hazırlanan kordiyeritte, oluşum hızı artmakla birlikte magnezyum titanat bileşiklerinin oluşumu sonucu saf kordiyerit elde edilememektedir.

4. Fe_2O_3 ve TiO_2 ilavelerinin aynı anda, farklı oranlarda karıştırılması ile elde edilecek sonuçların TiO_2 içeren karışımlarla karşılaştırılması katkıların kordiyerit oluşumu üzerindeki etkilerinin belirlenmesi açısından yararlı olacaktır. Ayrıca kordiyerit oluşumuna alkalilerin ilavesinin sonuçlarını incelemekte kordiyerit oluşum hızını incelemek açısından faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] **İmar K., Yener D.,** (1996). Synthesis of SiO_2, enstatite ($MgSiO_3$), and cordierite from isopropanol and ethanol solutions, *3. Seramik Kongresi Bildiriler Kitabı*, *2,* 48-58, İstanbul.

[2] **Gören R., Özgür C., Göçmez H.,** (2006). The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixture, *Ceramics International, 32,* 53–56.

[3] **Çelik O. C., (**2008). *Kordiyerit+müllit, kordiyerit+anortit, kordiyerit+anortit+ müllit kompozit refrakterlerinin mikroyapısal incelenmesi,* Yüksek Lisans Bitirme Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze-Kocaeli, Türkiye.

[4] **Naskar M. K., Chatterjee M.,** (2004). A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study, *Journal of the European Ceramic Society, 24,* 3499–3508.

[5] **Oliveira F. A., Fernandes J. C.,** (2002). Mechanical and thermal behaviour of cordierite–zirconia composites, *Ceramics International, 28,* 79–91.

[6] **Taruta S., Hayashi T., Kitajima K.,** (2004). Preparation of machinable cordierite-mica composite by low–temperature sintering, *Journal of the European Ceramic Society, 24,* 3149–3154.

[7] **Wallace, J. H., Wenk, H. R.,** (1980). Structure variation in low cordierites, *American Mineralogist, 65,* 96-111.

[8] **Zeck, H. P.,** (1973). Symmetry, crystal structure, polymorphism, crystallographic orientation and axial ratio of cordierite, *Bulletin of the Geological Society of Denmark, 22,* 39-49.

[9] <http://webmineral.com/data/Forsterite.shtml> Erişim: 17.09.2012.

[10] **Geller, R. F., Insley, H.,** (1932). Thermal expansion of some silicates of elements in group 2 of the periodic system, *Journal of Research of the National Bureau of Standards, 9,* 35-46.

[11] **Clark, T. J., Reed, J.,** (1986). A novel technique for producing a glass-ceramic bond in alumina abrasives, *Journal of American Ceramic Society Bulletin, 65,* 1506-1512.

[12] **Yamuna, A., Johnson, R., Mahajan, Y. R., Lalithambika, M.,** (2004). Kaolin-based cordierite for pollution control, *Journal of the European Ceramic Society, 24,* 65-73

[13] **Kurama, S., Ay, N.,** (2000). Effect of grinding time and MgO source on cordierite formation, *American Ceramic Society Bulletin, 81,* 58-61.

[14] **Shi, Z. M., Bai, X., Wang, X. F.,** (2005). Ce^{4+}-modified cordierite ceramics, *Ceramics International, 32,* 723-726.

[15] <http://www.mam.gov.tr/urun-hizmet/kordiyerit.html> Erişim: 09.09.2012.

[16] **Takashi, J., Kawai, Y., Shimada, S.,** (1998). Hot corrosion of cordierite ceramics by Na and K-salts, *Journal of the European Ceramic Society, 18,* 1121-1129.

[17] **Gonzalez-Velasco, J. R., Gutierrez-Ortez, M. A., Ferret, R., Aranzabal A., Botas, J. A.,** (1999). Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides, *J. of Materials Science, 34,* 1999-2002.

[18] **Miyake, A.,** (2005). Effects of ionic size in the tetrahedral and octahedral sites on the thermal expansion of low-temperature cordierite, *Journal of the American Ceramic Society, 88,* 362-366.

[19] **Sezen, M.,** (2005). *Düşük kil içerikli üretilen anortit bazlı vitrifiye seramiklerinde pyroplastik deformasyon davranışı*, Yüksek Lisans Bitirme Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze-Kocaeli, Türkiye.

[20] **Yılmaz, H.,** (1998). *Seramik fırınlarında kullanılan taşıyıcı refrakter malzemesi üretimi,* Yüksek Lisans Bitirme Tezi, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya-Türkiye.

[21] <http://www.mam.gov.tr/urun-hizmet/kordiyerit-su-filtre.html>Erişim: 10.09.2012.

[22] **Höland W., Beall, G.,** (2002). Glass-Ceramic Technology, *The American Ceramic Society,* Westerville, Ohio, USA.

[23] **Vepa S. S., Umarji A. M.,** (1993). Effect of substitution of Ca on thermal expansion of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), *Journal of American Ceramic Society, 7,* 1873–1876.

[24] **Tyrrell, B. M., Gibbs, G. V., Shell, H. R.,** (1961). Synthetic cordierite, *U.S. Department of the Interior,* Washington, USA.

[25] **Kumar, S., Singh, K. K., Ramachandrarao, P.**, (2000). Synthesis of cordierite from fly ash and its refractory properties, *Journal of Materials Science Letters, 19,* 1263 – 1265.

[26] **Hamzawy, E. M. A., Ali, A. F.**, (2006). Sol-gel preparation of boron-containing cordierite $Mg_2(Al_{4-x}B_x)Si_5O_{18}$ and its crystallization, *Materials Characterization, 57,* 414–418.

[27] **Malachevsky, M. T., Fiscina, J. E., Esparza, D. A.**, (2001). Preparation of synthetic cordierite by solid-state reaction via bismuth oxide flux, *Journal of the American Ceramic Society, 84,* 1575 – 1577.

[28] **Knickerbocker, S. H., Kumar, A. H., Heron, L. W.,** (1993). Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging, *The Bulletin of the American Ceramic Society, 72,* 90–95.

[29] **Sumi, K., Kobayashi, Y., Kato, E.,** (1994). Low temperature fabrication of cordierite from kaolonite and magnesium hydroxide with boron oxide additions, *Journal of the American Ceramic Society, 82,* 783–785.

[30] **Camerucci, M. A., Urretavizcaya, G., Castro, M. S., Cavalieri, A. L.,** (2001). Electrical properties and thermal expension of cordierite and cordierite-mullite materials, *Journal of the European Ceramic Society, 21,* 2917–2923.

[31] **Mei S., Yang J., Ferreira J. M. F.**, (2001). The densification and morphology of cordierite–based glass–ceramics, *Materials Letters, 47,* 205–211.

[32] **Salwa A. M., Abdel-Hameed, Bakr I. M.**, (2007). Effect of alumina on ceramic properties of cordierite glass-ceramic from basalt rock, *Journal of the European Ceramic Society, 27,* 1893–1897.

[33] **Benhammou, A., Hafiane, Y. E., Nibou, L., Yaacoubi, A., Soro, J., Smith, A., Bonnet, J. P., Tanouti, B.**, (2012). Mechanical behavior and ultrasonic non – destructive characterization of elastic properties of cordierite – based ceramics, *Ceramics International, 39,* 21-27.

[34] **Arslan, T.**, (2011). *Kordiyerit ve anortit esaslı seramiklerin düşük sıcaklıklarda üretilmesi ve karakterizasyonu,* Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze-Kocaeli,Türkiye.

[35] **Logvinkov, S. M., Semchenko, G. D., Kobyzeva, D. A., Babushkin,** (2001). Thermodynamics of phase relations in the subsolidus of the MgO-Al_2O_3-SiO_2 system, *Refractories and Industrial Ceramics, 42,* 434-439.

[36] **Malcherek, T., Domeneghetti, M. C., Tazzoli V., Ottolini, L., McCammon C., Carpenter, M. A.,** (2001). Structural properties of ferromagnesian cordierites. *American Mineralogist, 86,* 66–79.

[37] **Petrovic, R., Janackovic, D., Bozovic B., Zec, S., Gvozdenovic, L. K.,** (2001). Densification and crystallization behaviour of colloidal cordierite-type gels, *Journal of the Serbian Chemical Society, 66*, 335–343.

[38] **Shu, C., Mingxia, X., Cailou, Z., Jiaqi, T.,** (2002). Fabrication of cordierite powder from magnesium-aluminum hydroxide and sodium silicate: its characteristics and sintering, *Materials Research Bulletin 37,* 1333-1340.

[39] **Gonzalez-Velasco, J. R., Ferret, R., Lopez-Fonseca, R., Gutierrez-Ortiz, M. A.,** (2005). Influence of particle size distribution of precursor oxides on the synthesis of cordierite by solid-state reaction, *Powder Technology, 153,* 34-42.

[40] **Majumder, M., Mukhopadhyay, S., Parkash, O., Kumar, D.,** (2004). Sintering and crystallization behaviour of chemically prepared cordierite for application in electronic packaking, *Ceramics International, 30,* 1067-1070.

[41] **Lee, S. J., Kriven, W. M.,** (1998). Crystallization and densification of nano-size amorphous cordierite powder prepared by a PVA Solution-polymerization route, *Journal of the American Ceramic Society, 81,* 2605–2612.

[42] **Osborn, E. F., Muan, A.,** (1958). Phase equilibria at high temperatures in oxide systems involving changes in oxidation states. *Am. J. Sci., 256,* 171-207.

[43] **Smart, R. M., Glasser, F. P.,** (1976). Phase relations of cordierite and sapphirine in the system $MgO–Al_2O_3–SiO_2$, *Journal Of Material Science, 11,* 1459-1464.

[44] **Konz, R.,** (1983). Cordierite-kiln furniture for extreme applications, *Refractories Journal,* 10-13.

[45] **Kinger, W. D., Bowen, H. K., Uhkmann, D. R.,** (1975). Introduction to ceramics, *John Wiley and sons,* New York,USA.

[46] **Yaman, C.,** (1988). *Kordiyerit özelliklerine ve pişme aralığına silikanın etkisi,* Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,Türkiye.

[47] <http://serc.carleton.edu/research_education/equilibria/ternary_diagrams.html> Erişim: 17.09.2012.

[48] **Rodrigues Neto, J. B., Moreno, R.,** (2007). Rheological behaviour of kaolin/talc/alumina suspensions for manufacturing cordierite foams. *Applied Clay Science, 37,* 157-166.

[49] **Trumbulovic, L., Acimovic, Z., Panic, S. and Andric, L.,** (2003). Synthesis and characterization of cordierite from kaolin and talc for casting application, *FME Transactions, 31,* 43-47.

[50] **Kobayashi, Y., Sumi, K., Kato, E.,** (2000). Preparation of dense cordierite ceramics from magnesium compounds and kaolinite without additives, *Ceramics International 26,* 739-743.

[51] **Tulyaganov, D. U., Tukhtaev, M. E., Escalante, J. I., Ribeiro, M. J., Labrincha J. A.,** (2002) Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth-aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite, *Journal of the European Ceramic Society, 22,* 1775-1782.

[52] **Acimovic, Z., Pavlovic, L., Trumbulovic, L., Andric, L., Stamatovic, M.,** (2002). Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry, *Material Letters, 57,* 2651-2656.

[53] **Tamborenea, S., Mazzoni, A. D., Aglietti, E. F.,** (2004). Mechanochemical activation of minerals on the cordierite synthesis, *Thermochimica Acta, 411,* 219-224.

[54] **Geiger, C. A., Armbruster, T., Khomenko, V., Quartieri S.,** (2000) Cordierite I: The coordination of Fe^{2+}, *American Mineralogist, 85,* 1255–1264.

[55] **El-Shennawi, A. W. A., Morsi, M. M., Abdel-Hameed, S. A. M.,** (2007) Effect of fluoride nucleating catalysts on crystallization of cordierite from modified basalt-based glasses, *Journal of the European Ceramic Society, 27,* 1829-1835.

[56] **Sumi, K., Kobayashi, Y., Kato, E.,** (1998) Synthesis and sintering cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite, Journal of the American Ceramic Society, 81, 1029-1032.

[57] **Wang, S. M., Kuang, F. H., Li, J.,** (2010). Influence of different Fe_2O_3 content on crystallization of MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2 system glass-ceramics, *Phase Transitions, 83,* 397-403.

[58] **Ogiwara, T., Noda, Y., Shoji, K., Kimura, O.,** (2010). Solid state synthesis and its characterization of high density cordierite ceramics using fine oxide powders, *Journal of the Ceramic Society of Japan, 118,* 246-249.

[59] **Shi, Z. M., Ling, K. M., Gu, S. R.,** (2001). Effects of CeO_2 on phase transformation towards corierite in MgO-Al_2O_3-SiO_2 system, *Materials Letters 51,* 68-72.

EKLER

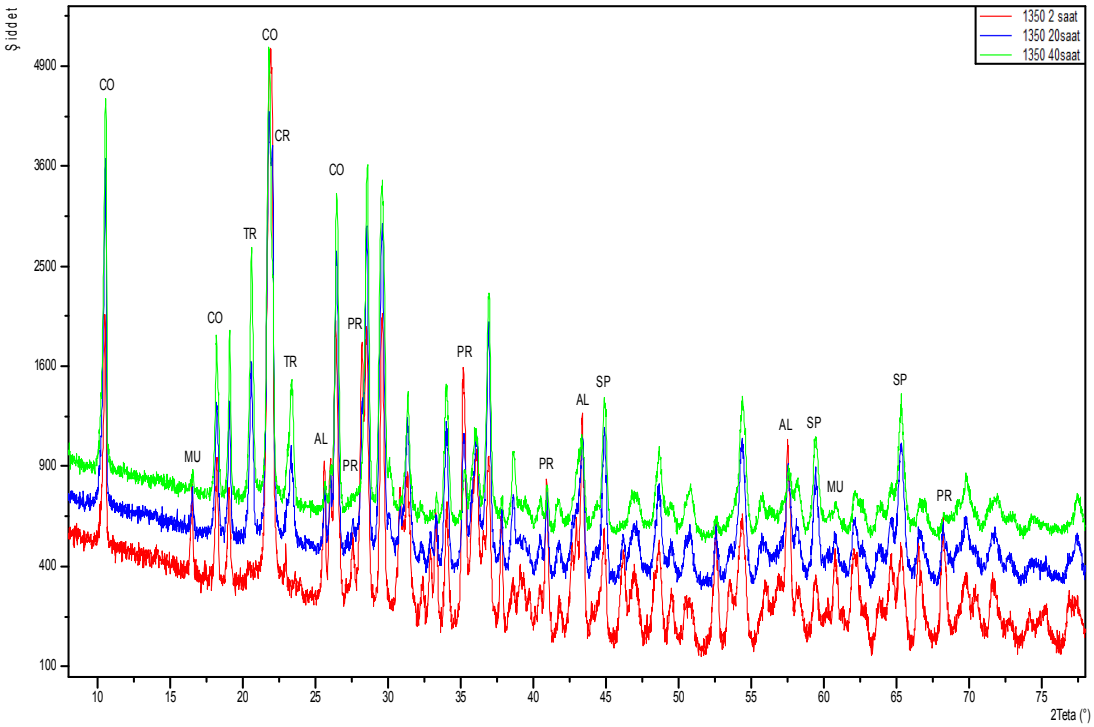
EK A: KOR1 ve KOR2 bileşimlerine ait XRD paternleri

EK B: KOR3, KOR4, KOR5, KOR6, KOR7 bileşimlerine ait XRD paternleri

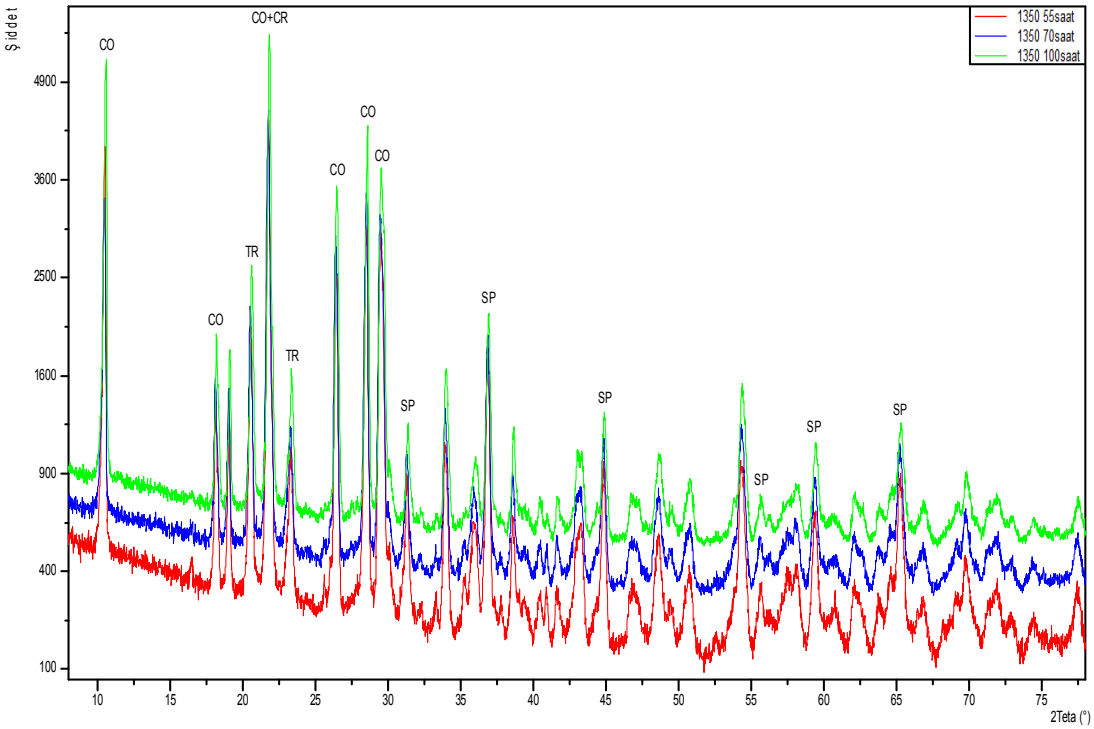
EK C: KOR8, KOR9, KOR10 ve KOR11 bileşimlerine ait XRD paternleri

EK D: KOR13, KOR14, KOR15 VE KOR16 bileşimlerine ait XRD paternleri

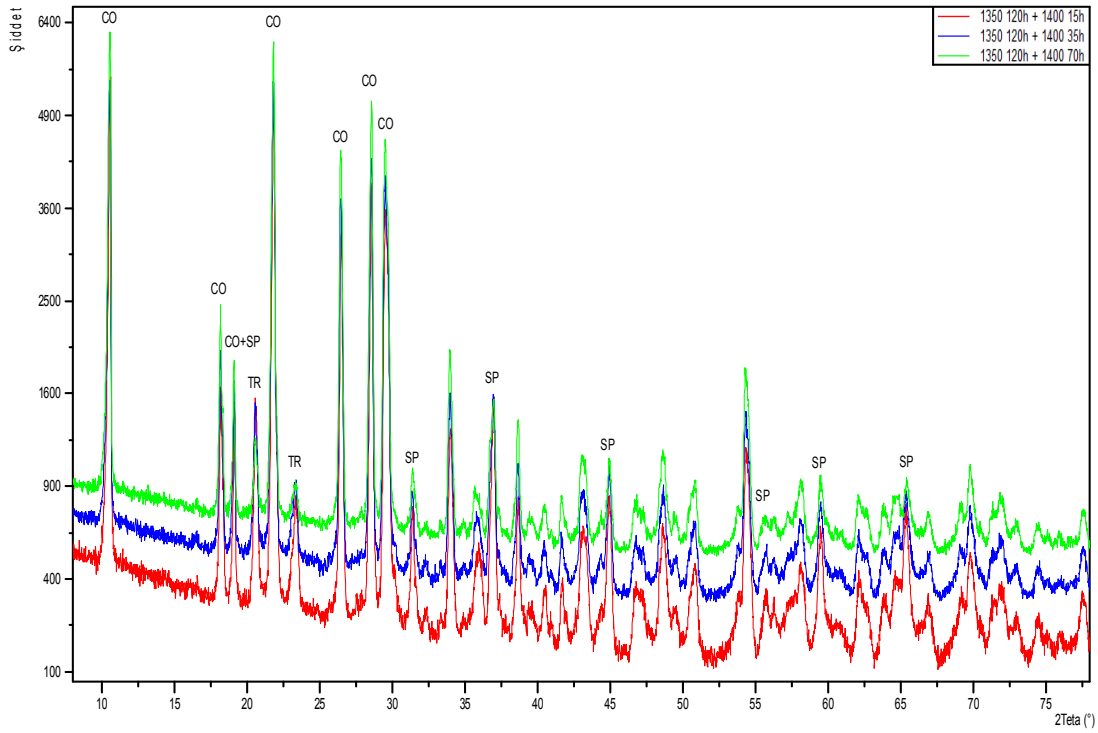
EK A



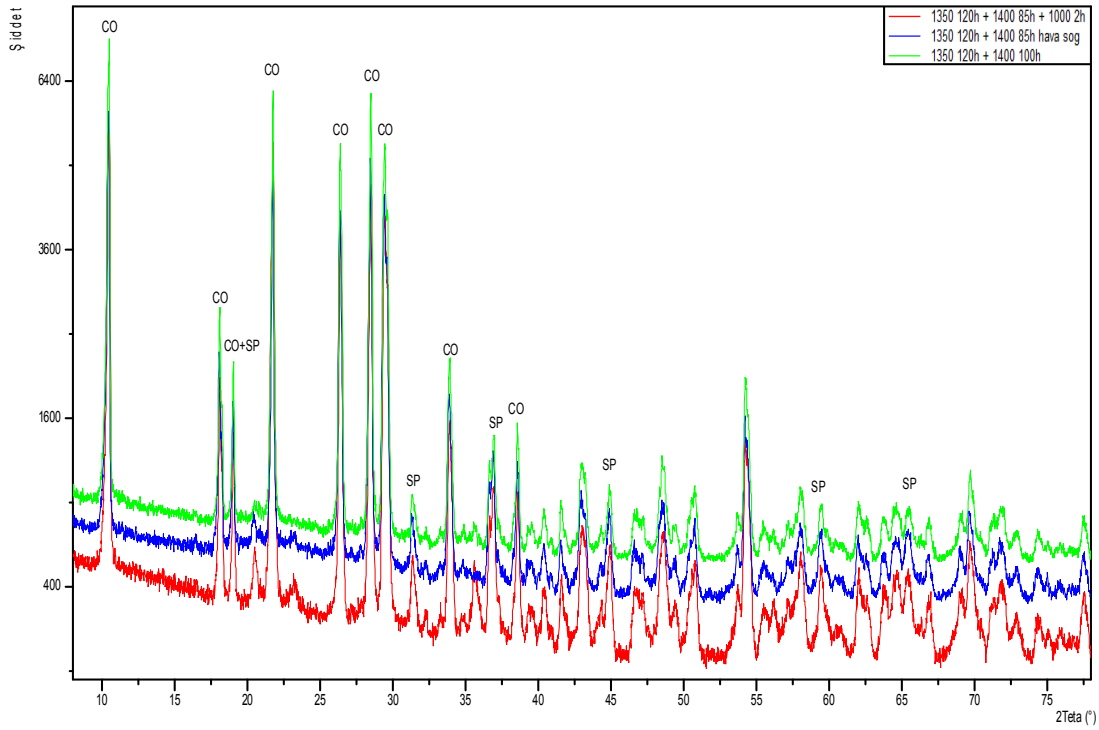
Şekil A.1 : 1350 ºC' de 2,20 ve 40 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri.



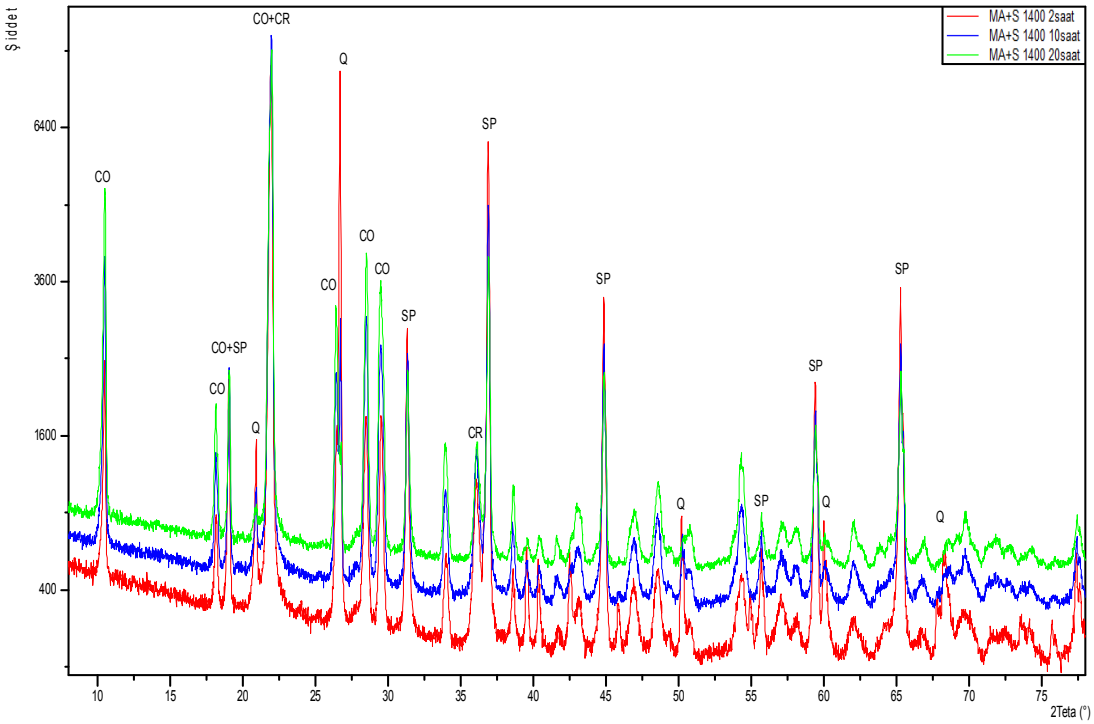
Şekil A.2 : 1350 ºC' de 55, 70 ve 100 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri.



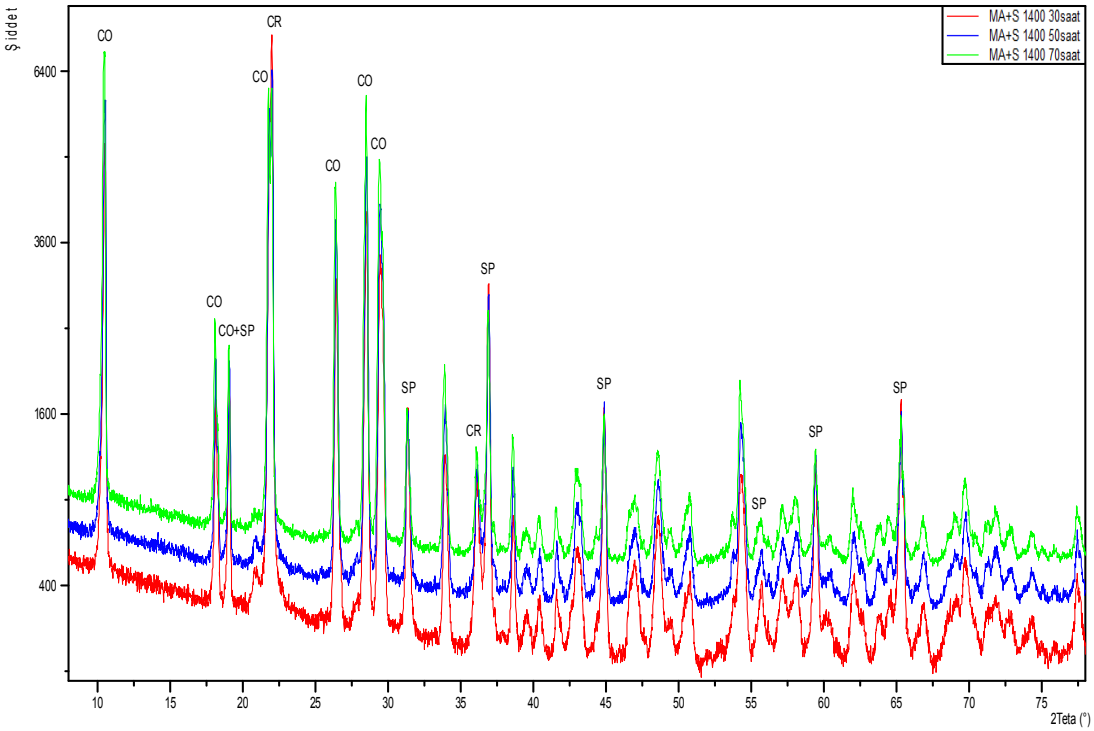
Şekil A.3 : 1350 ºC' de 120 saat ve 1400 ºC' de 15, 35 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri.



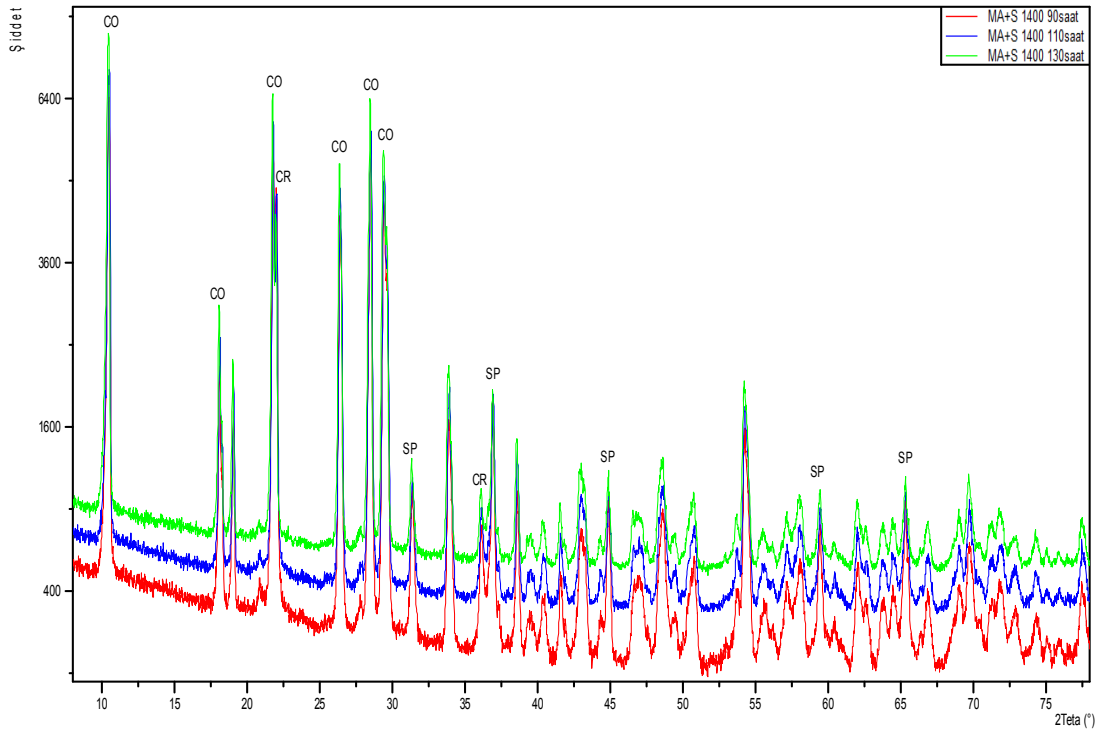
Şekil A.4 : 1350 ºC' de 120 saat ve 1400 ºC' de 85 ve100 saat ısıl işlem uygulanmış KOR1 bileşimine ait XRD paternleri.



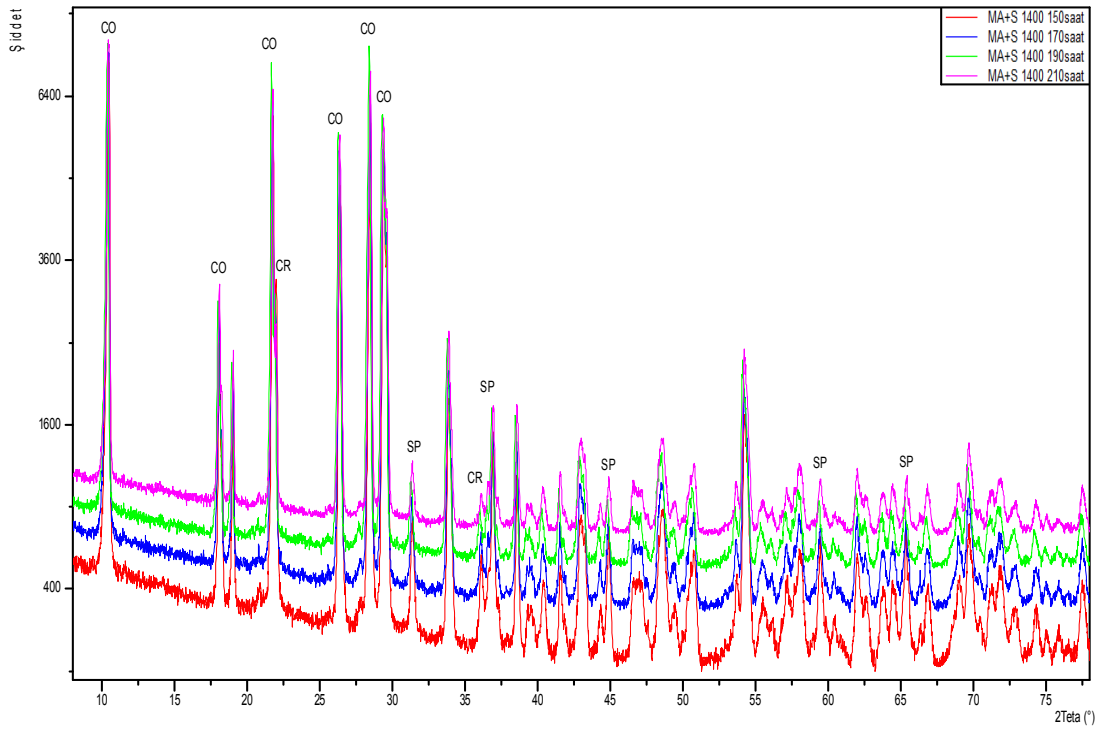
Şekil A.5 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri.



Şekil A.6 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri.

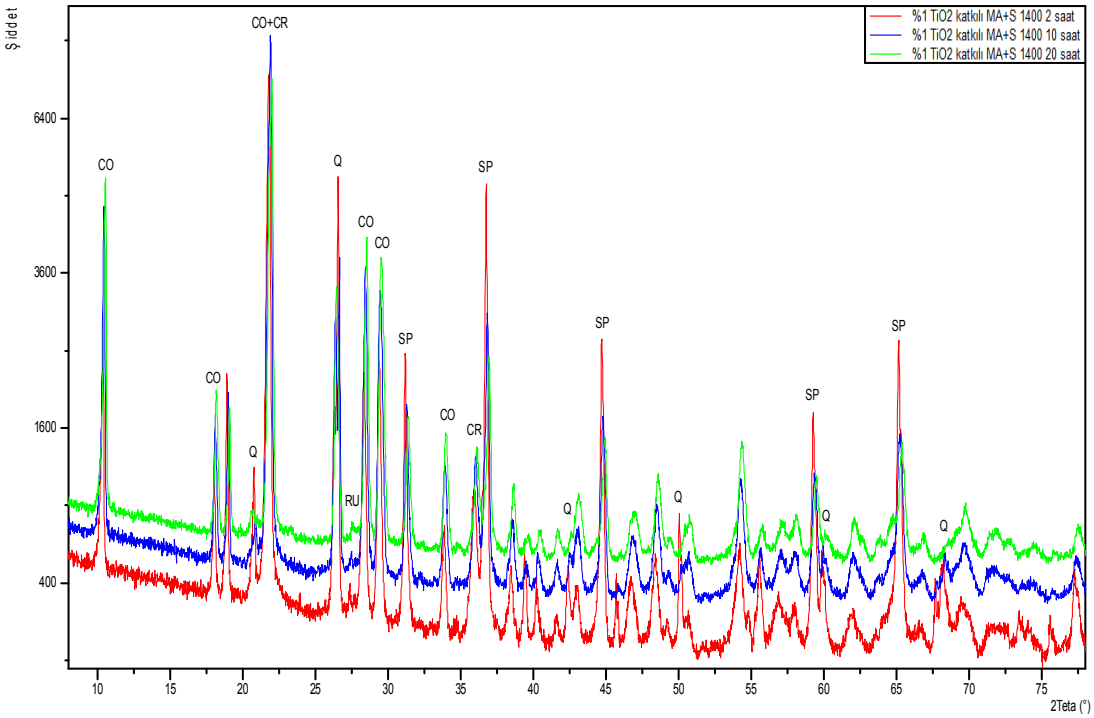


Şekil A.7 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri.

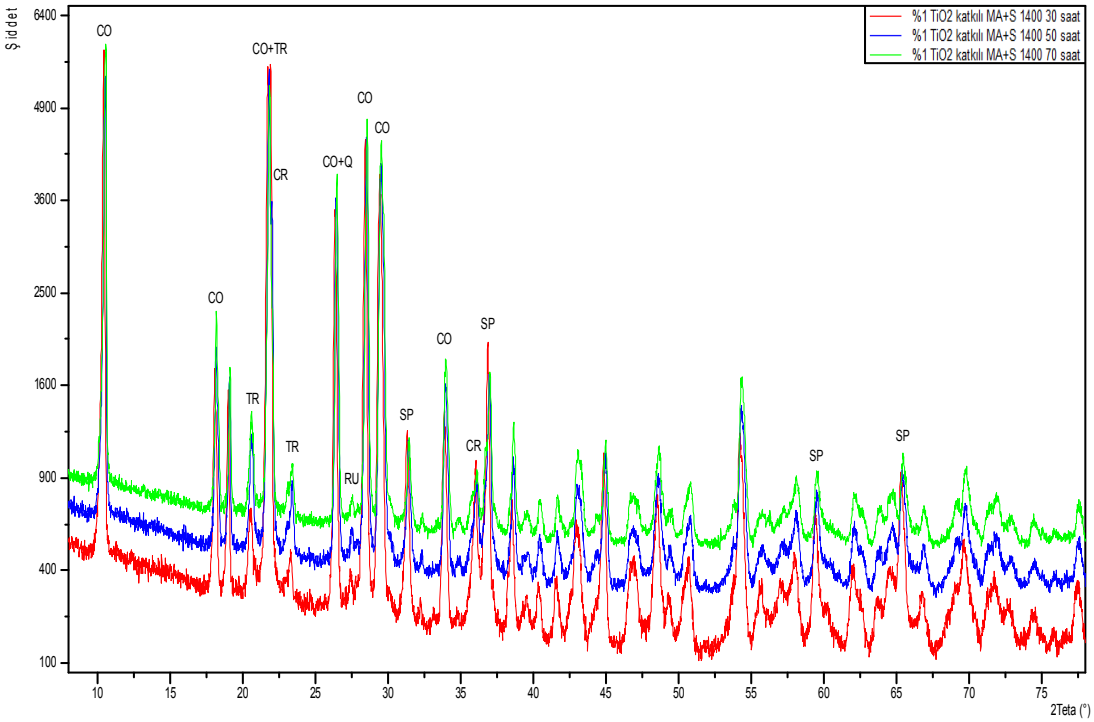


Şekil A.8 : 1400 ºC' de 1500, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR2 numunesine ait XRD paternleri.

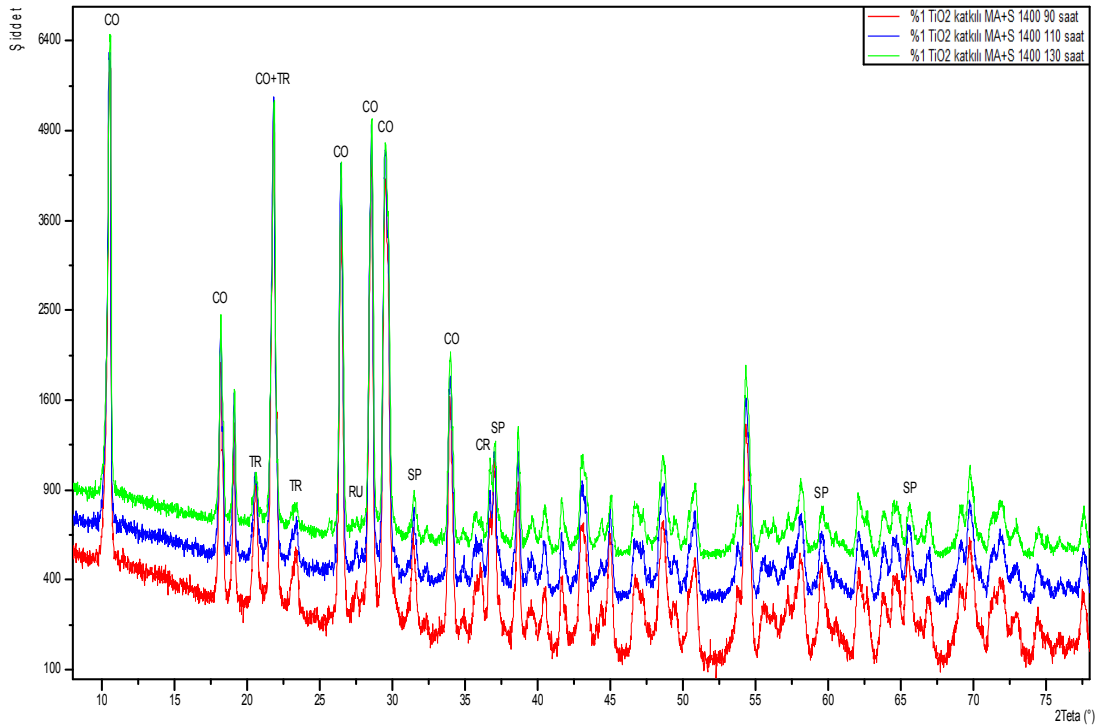
EK B



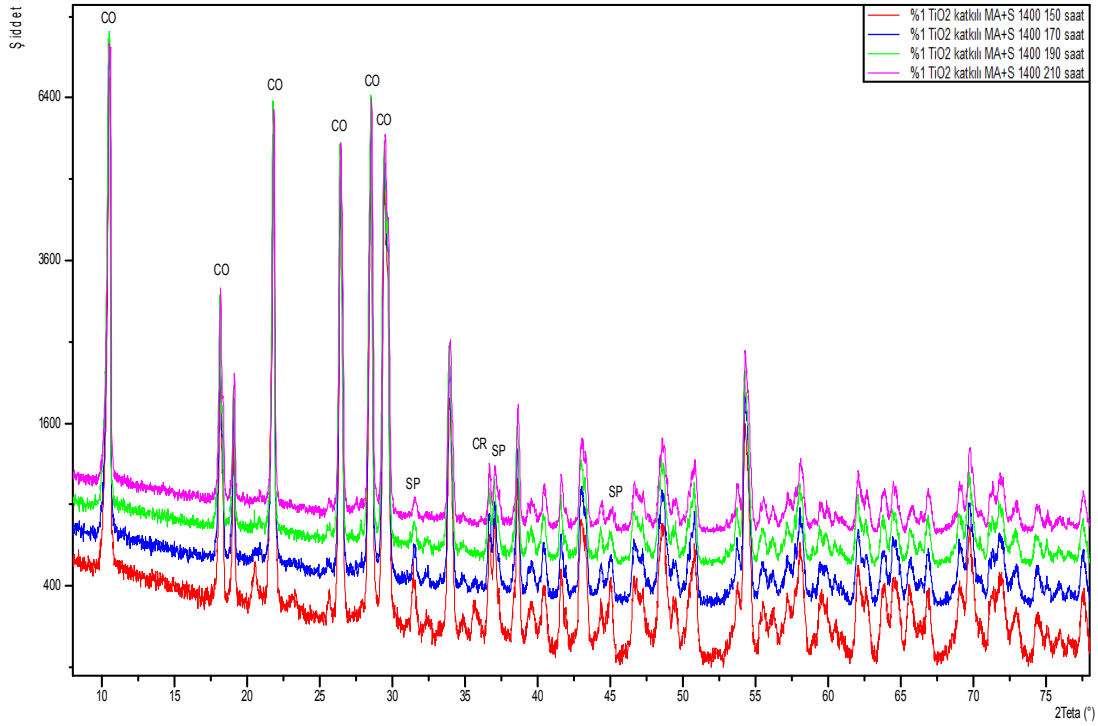
Şekil B.1 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri.



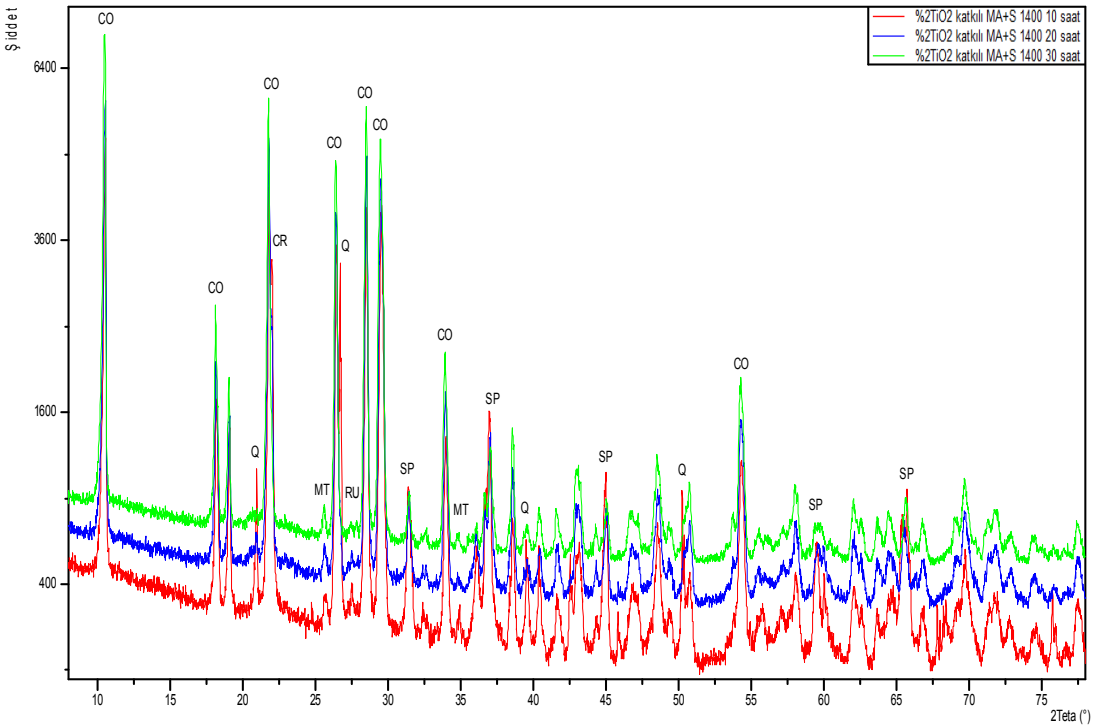
Şekil B.2 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri.



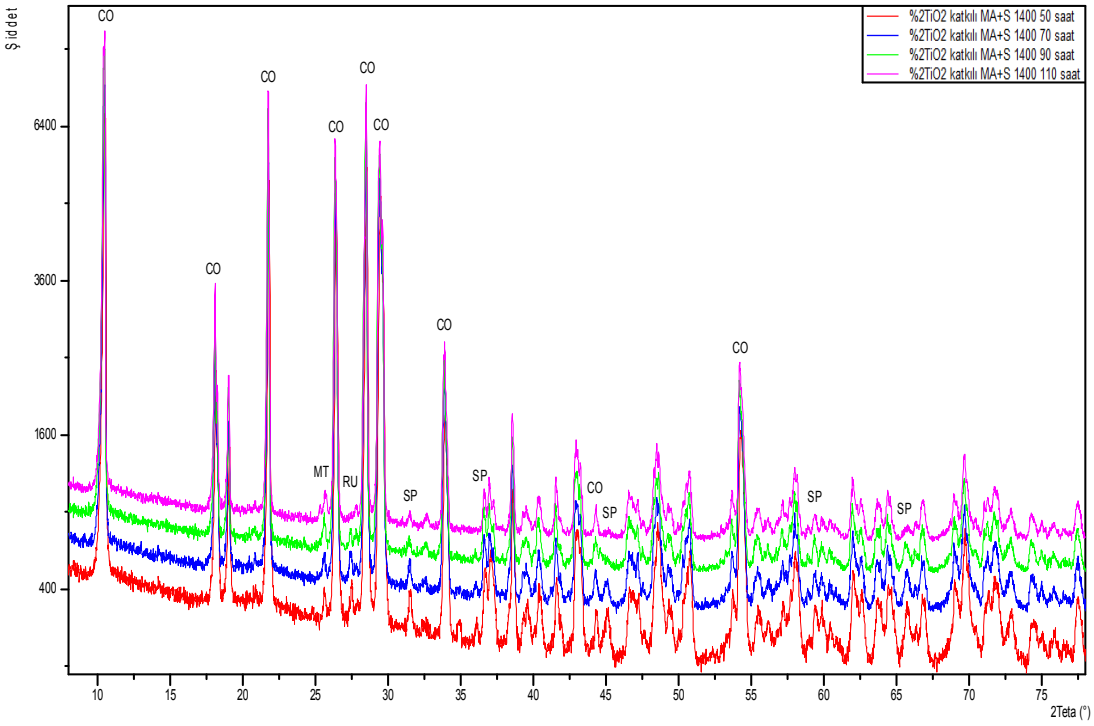
Şekil B.3 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri.



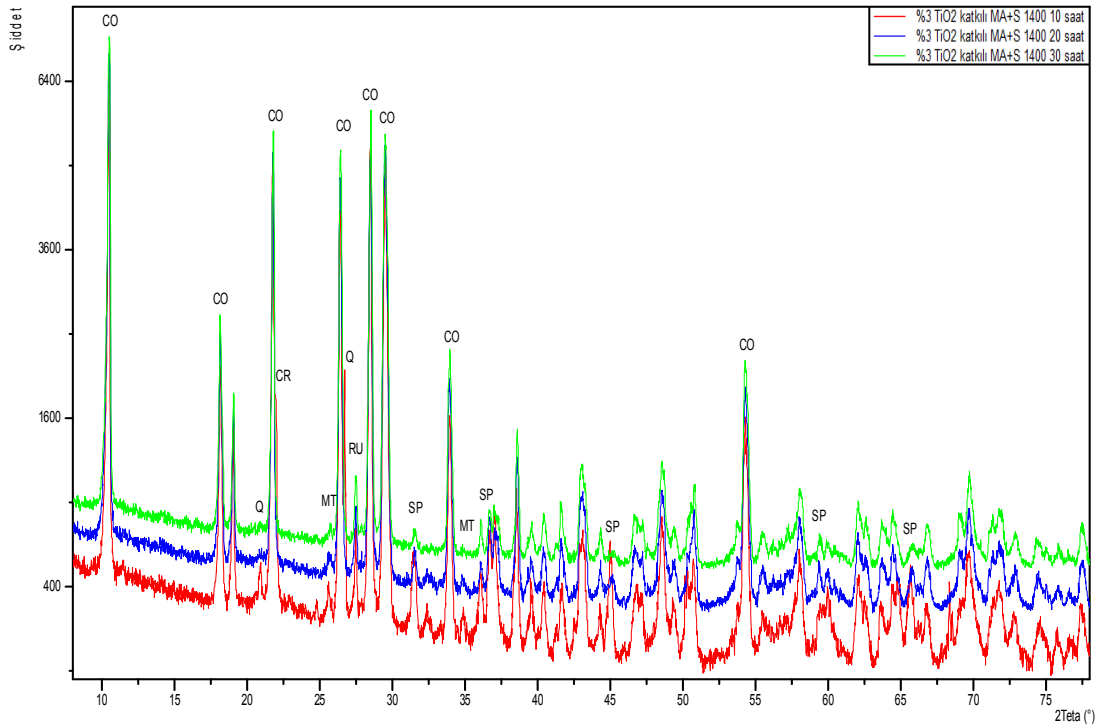
Şekil B.4 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR3 numunesine ait XRD paternleri.



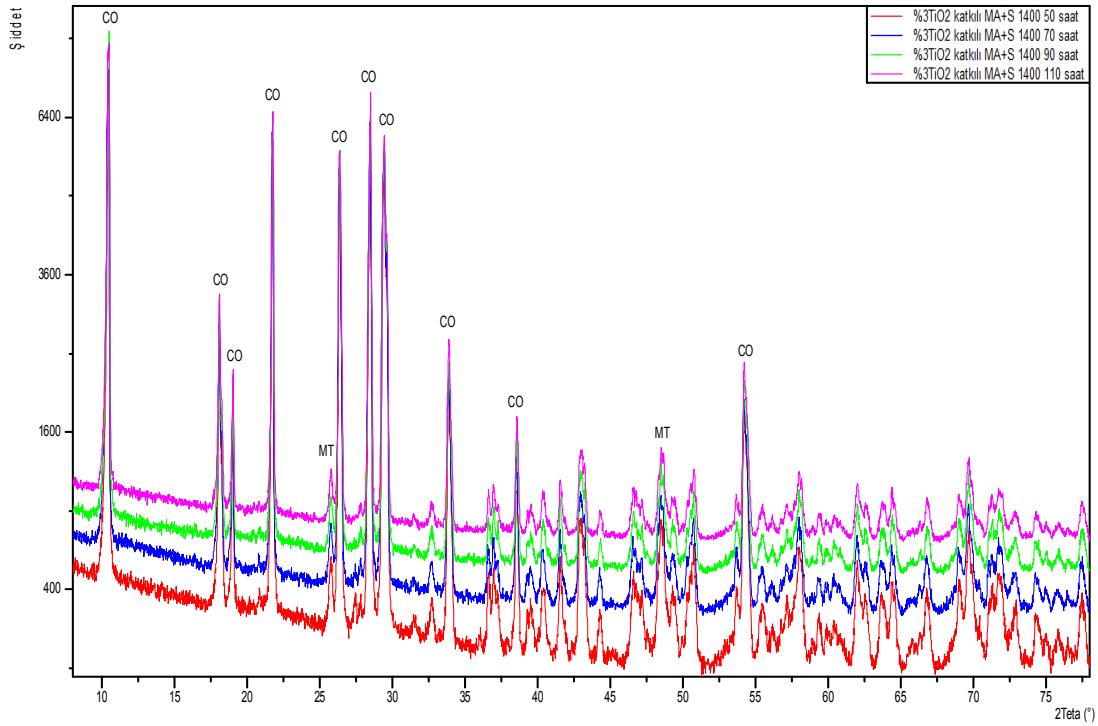
Şekil B.5 : 1400 ºC' de 10, 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR4 numunesine ait XRD paternleri.



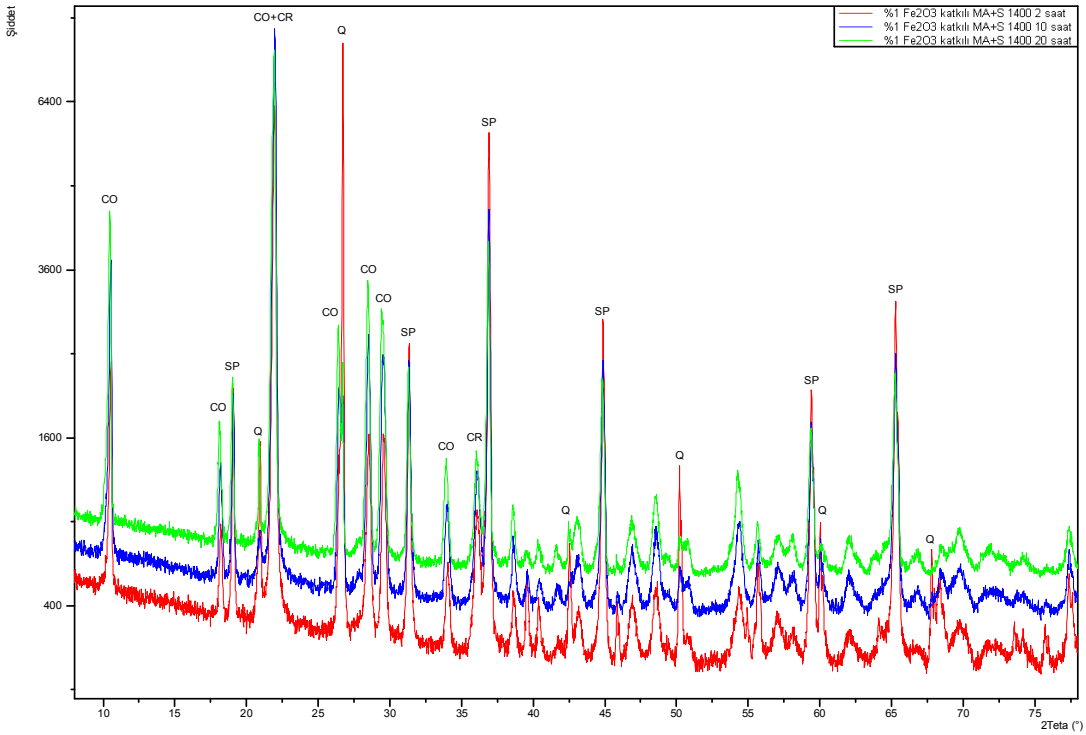
Şekil B.6 : 1400 ºC' de 50, 70, 90 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR4 numunesine ait XRD paternleri.



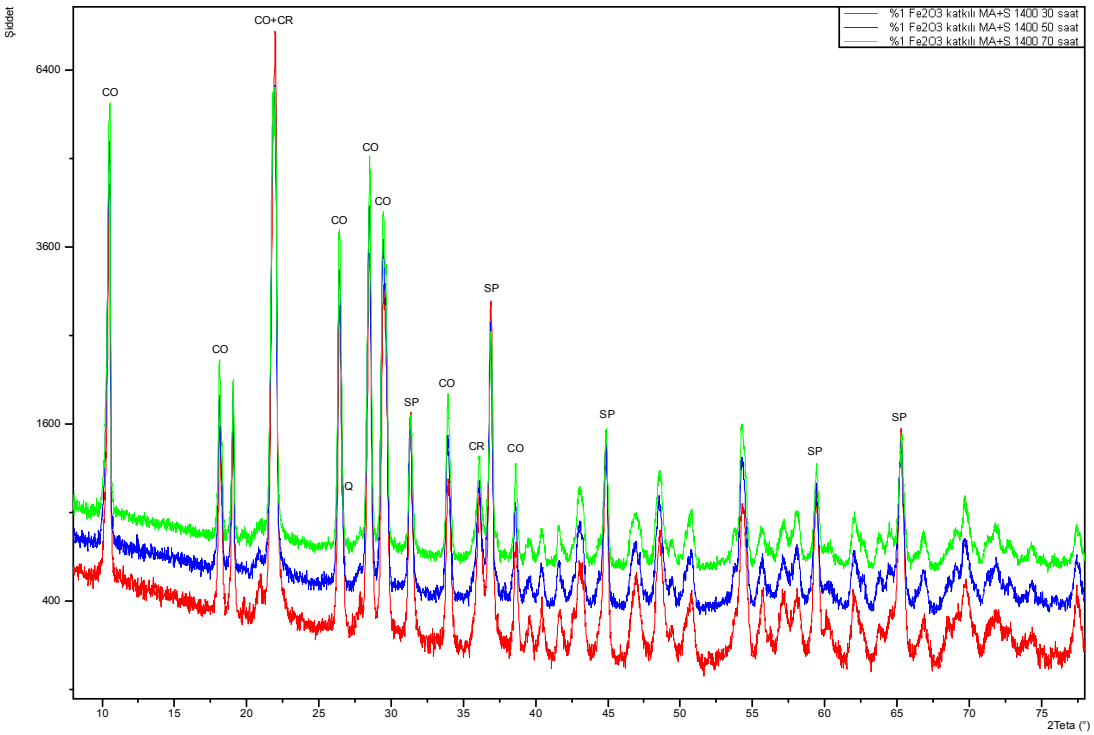
Şekil B.7 : 1400 ºC' de 10, 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR5 numunesine ait XRD paternleri.



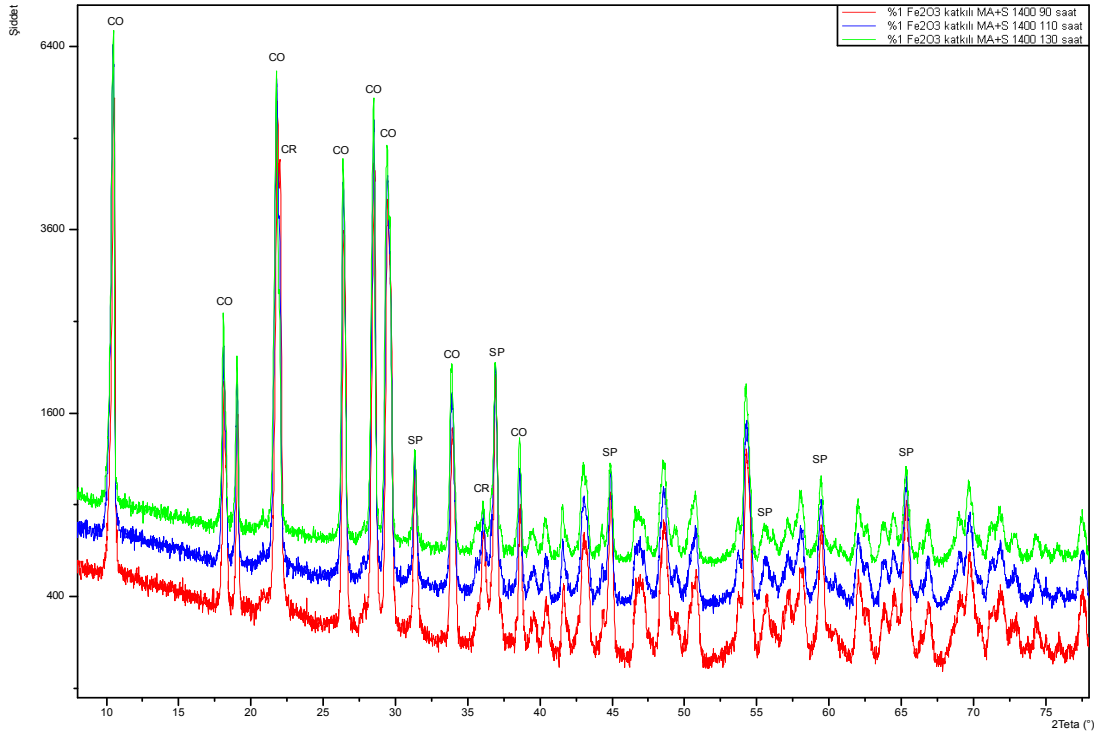
Şekil B.8 : 1400 ºC' de 50, 70, 90 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR5 numunesine ait XRD paternleri.



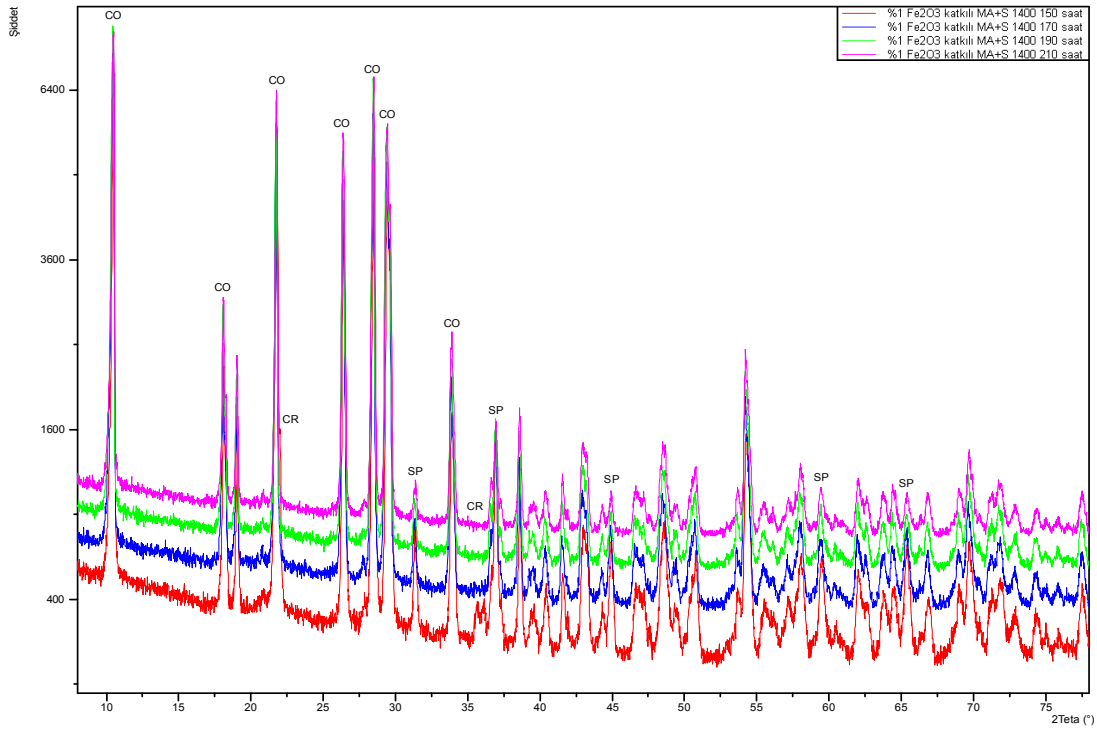
Şekil B.9 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri.



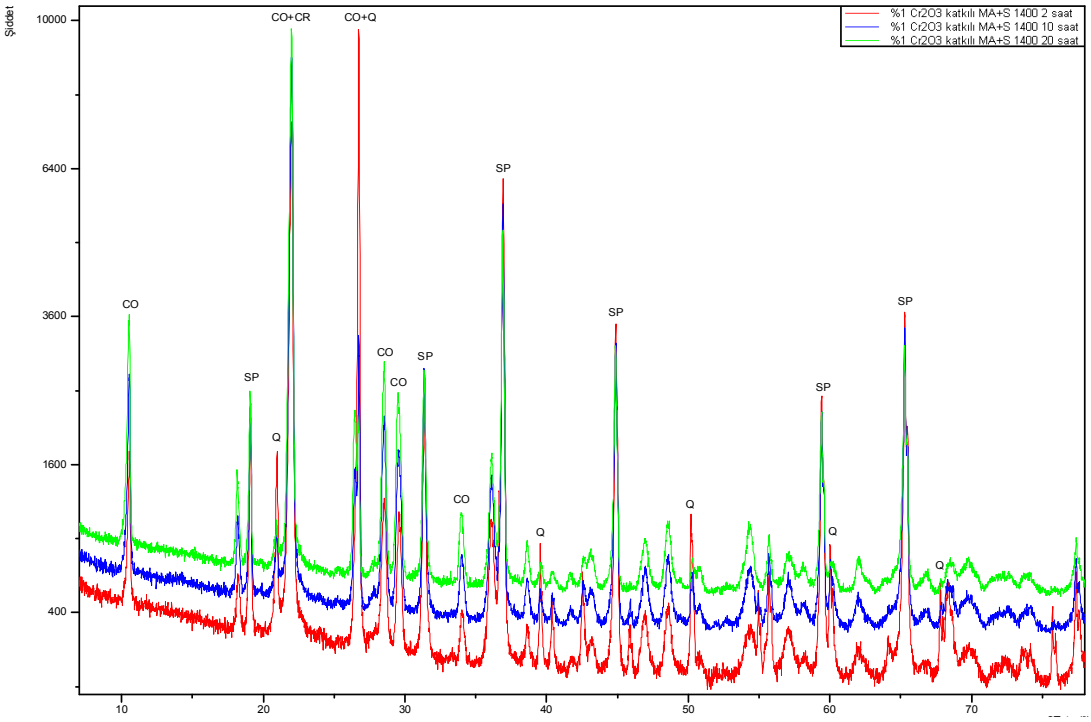
Şekil B.10 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri.



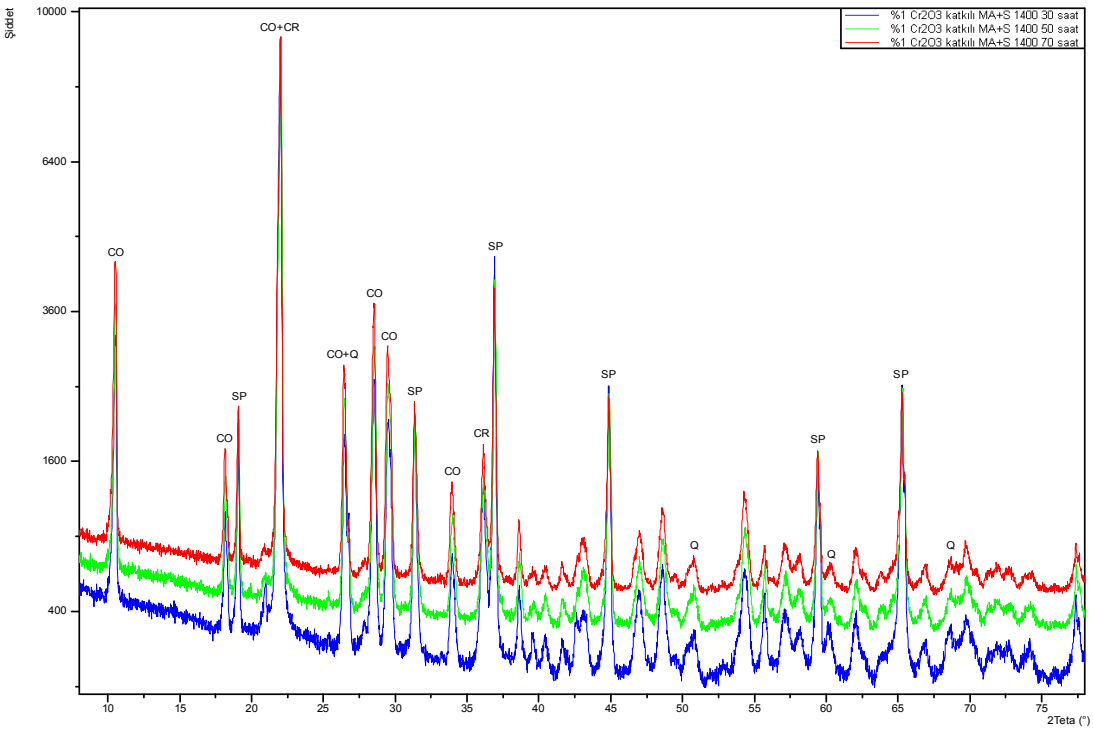
Şekil B.11 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri.



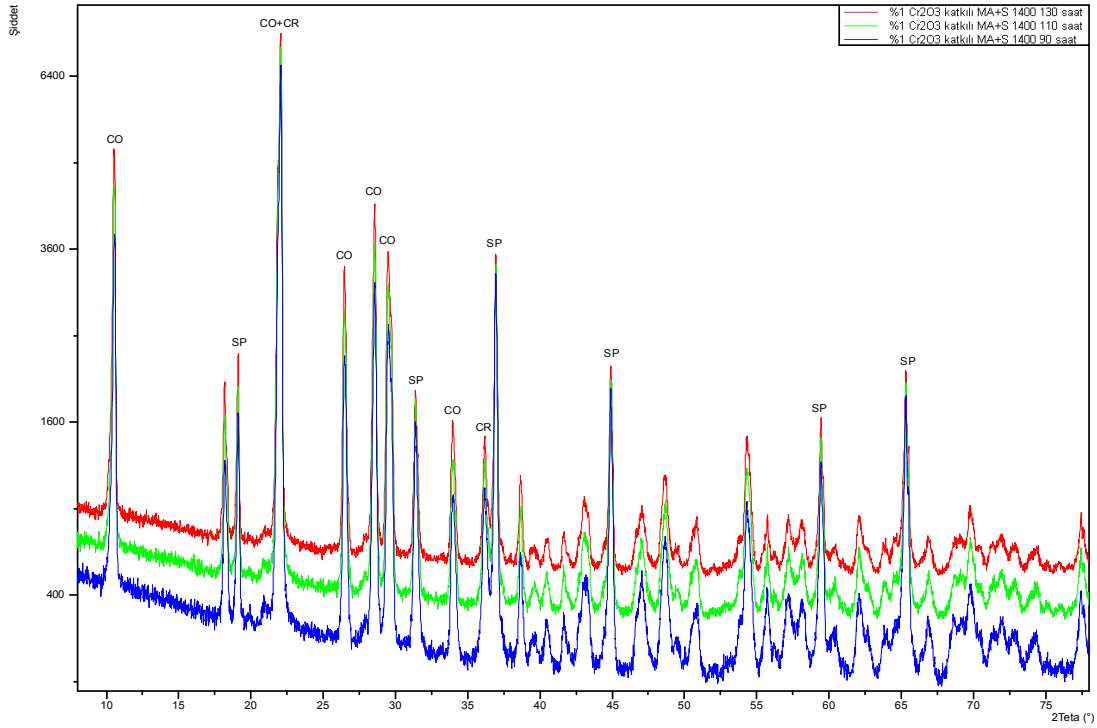
Şekil B.12 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR6 numunesine ait XRD paternleri.



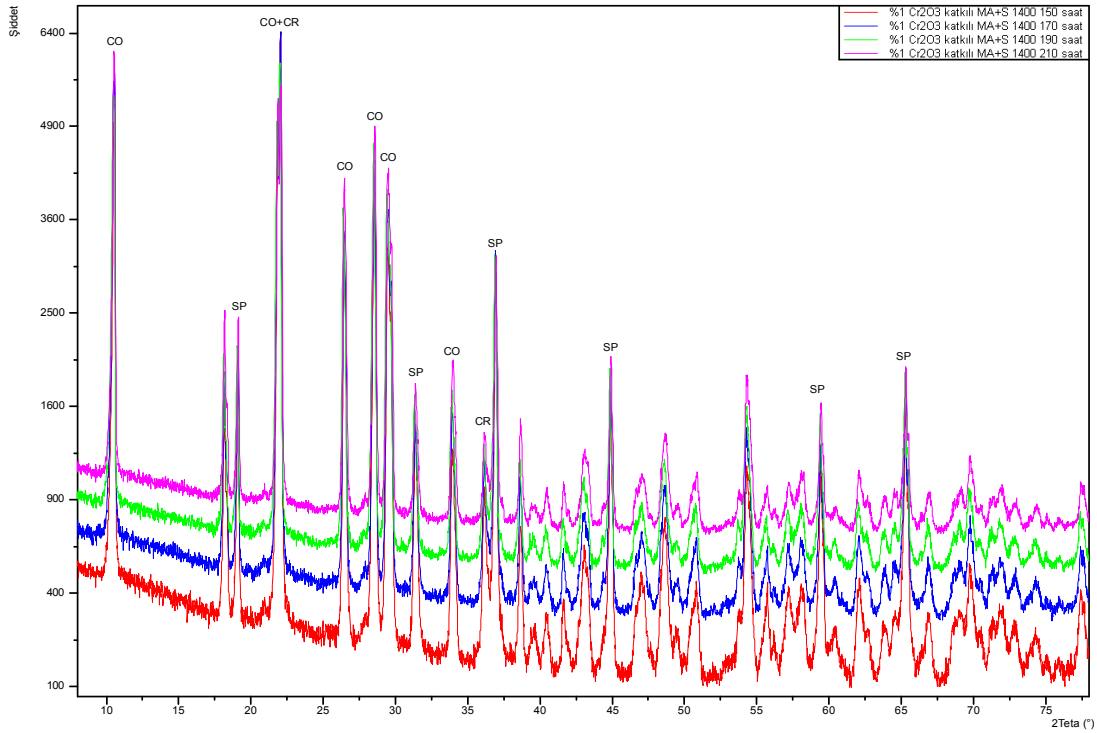
Şekil B.13 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri.



Şekil B.14 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri.

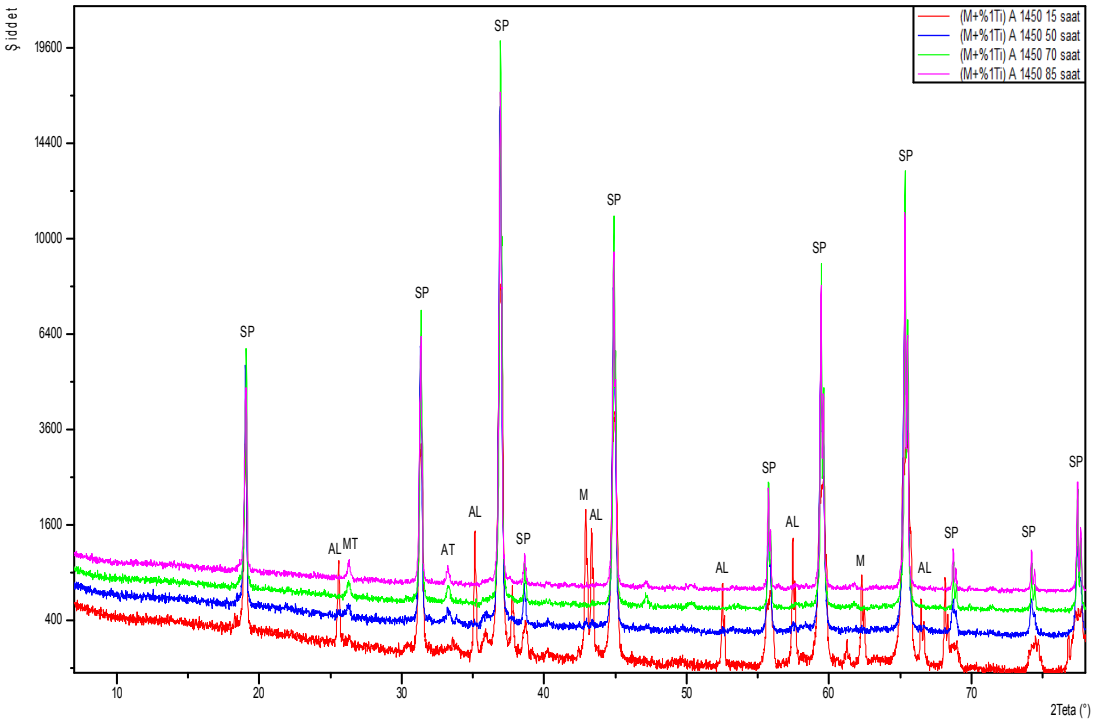


Şekil B.15 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri.

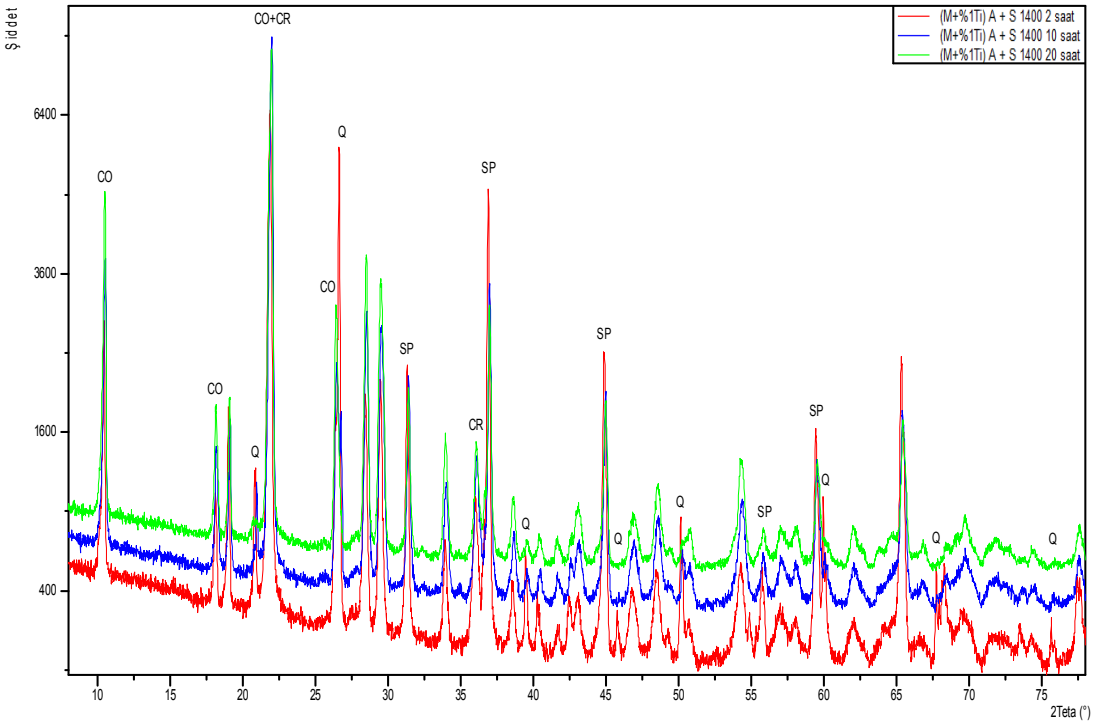


Şekil B.16 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR7 numunesine ait XRD paternleri.

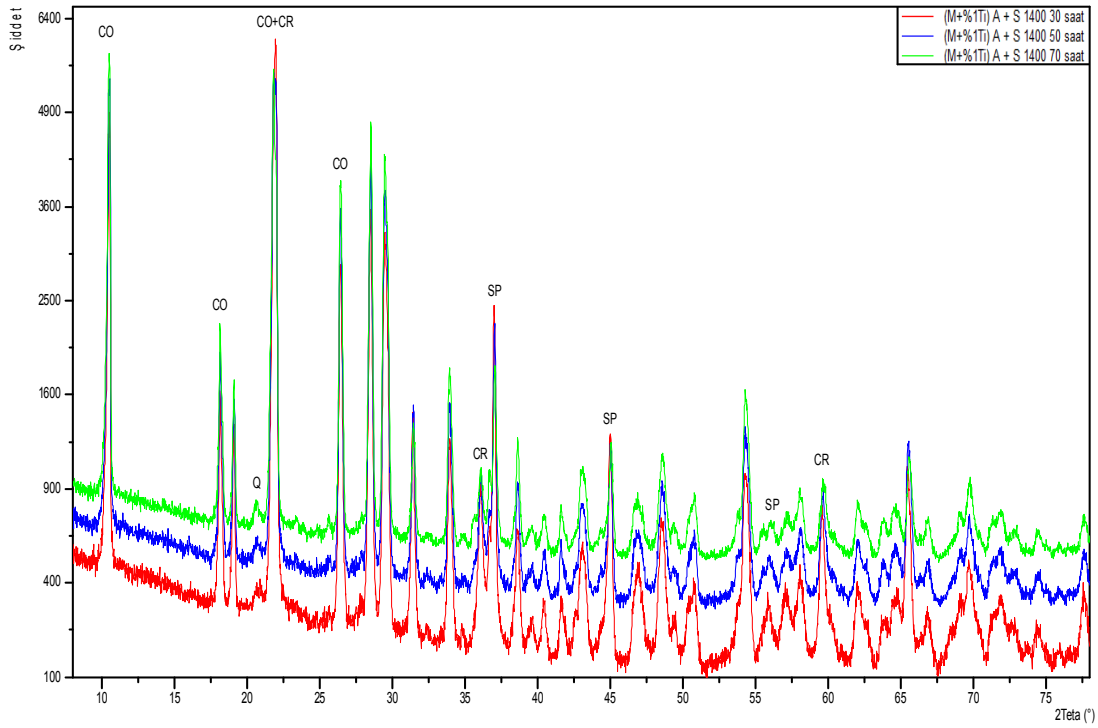
EK C



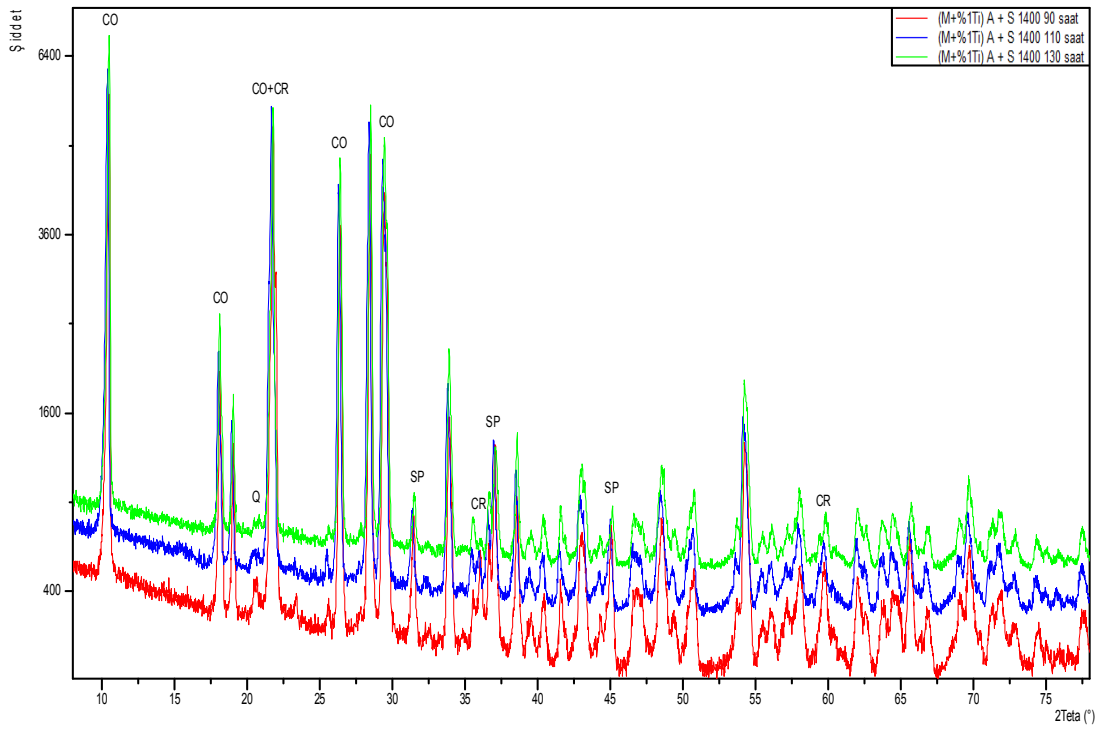
Şekil C.1 : KOR8 numunesi için hazırlanan spinele ait XRD paternleri.



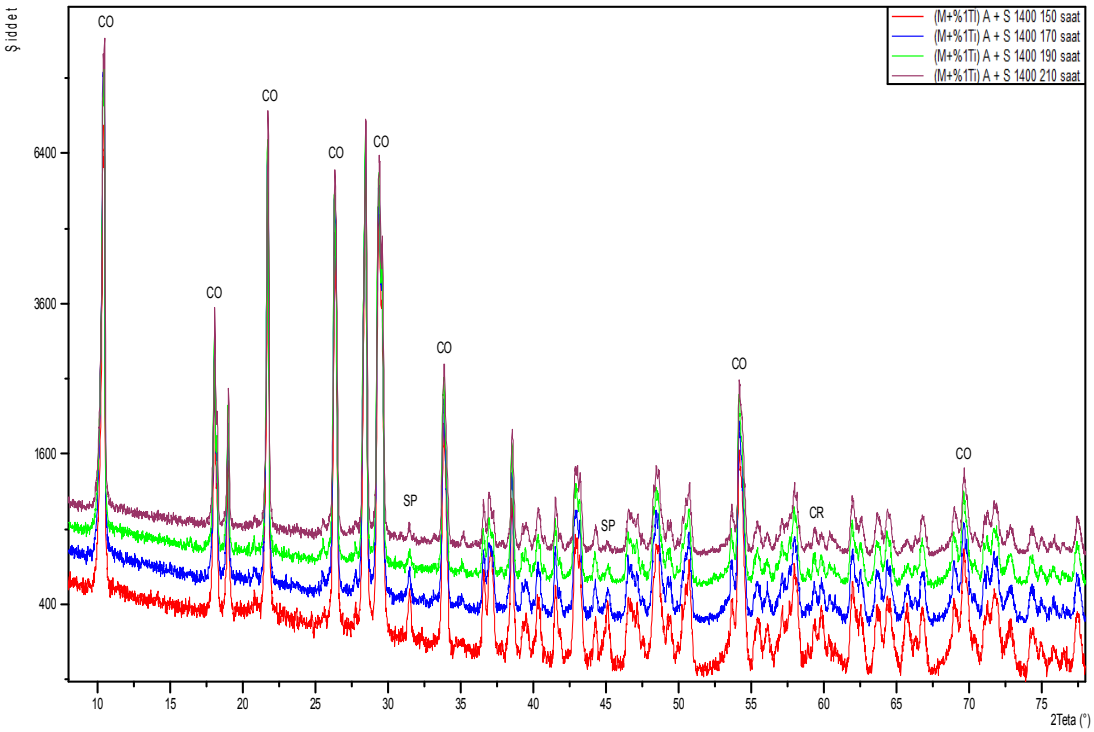
Şekil C.2 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri.



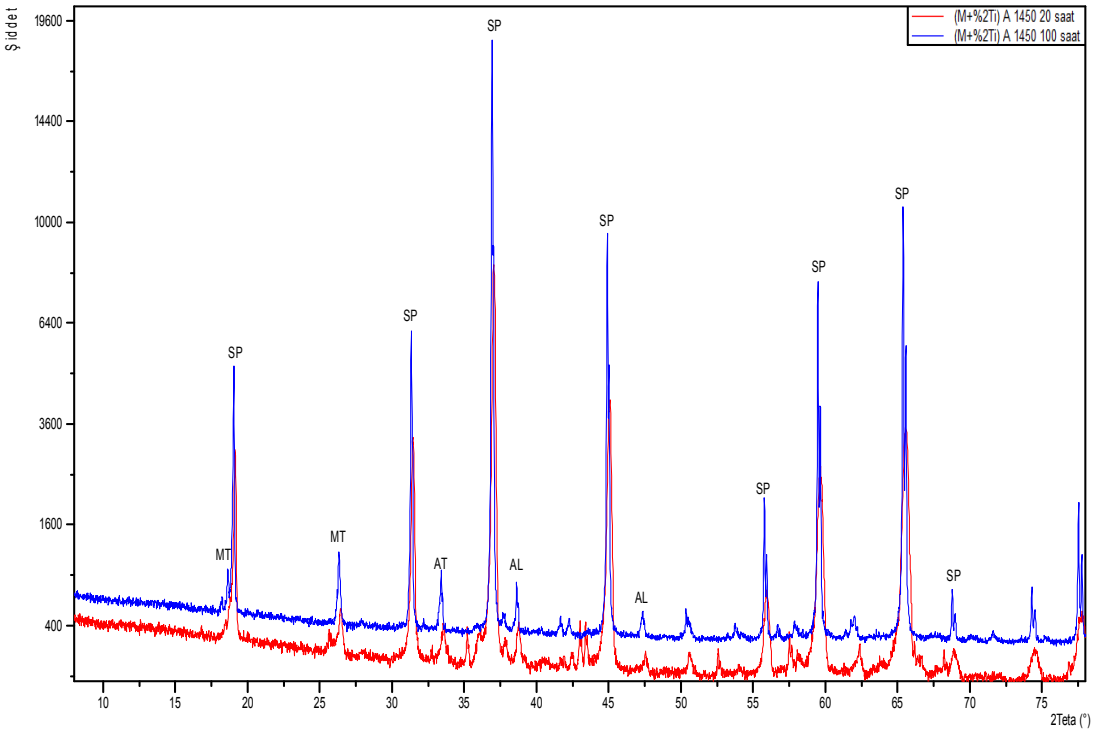
Şekil C.3 : 1400 ºC' de 30, 50 ve 70 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri.



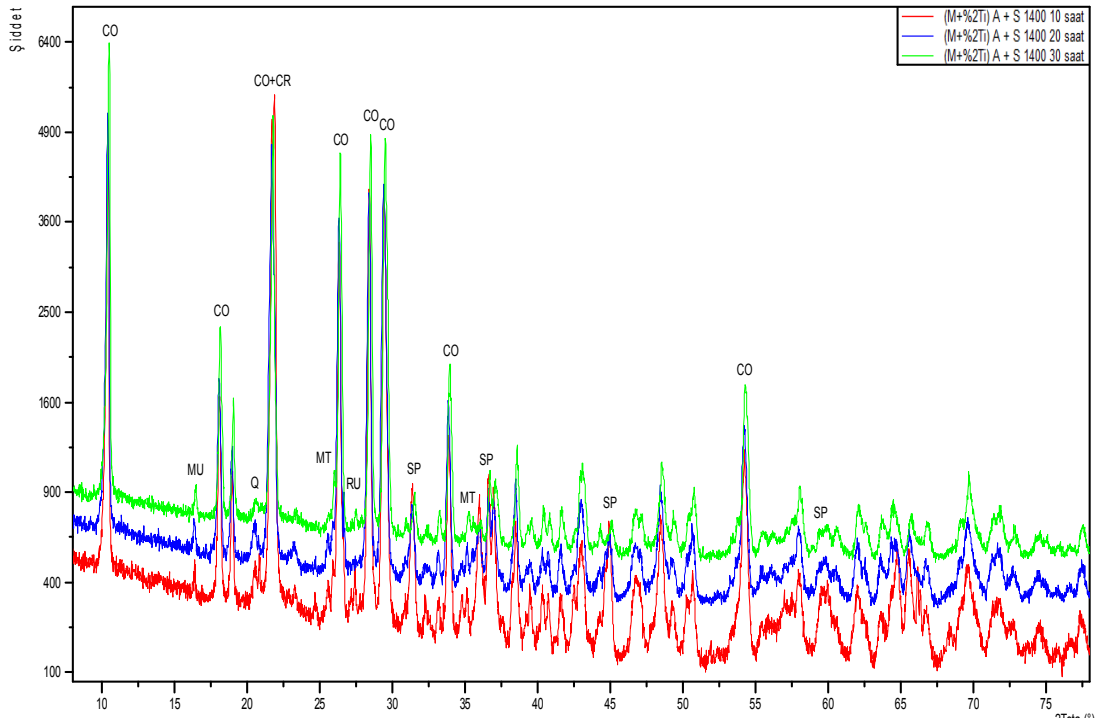
Şekil C.4 : 1400 ºC' de 90, 110 ve 130 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri.



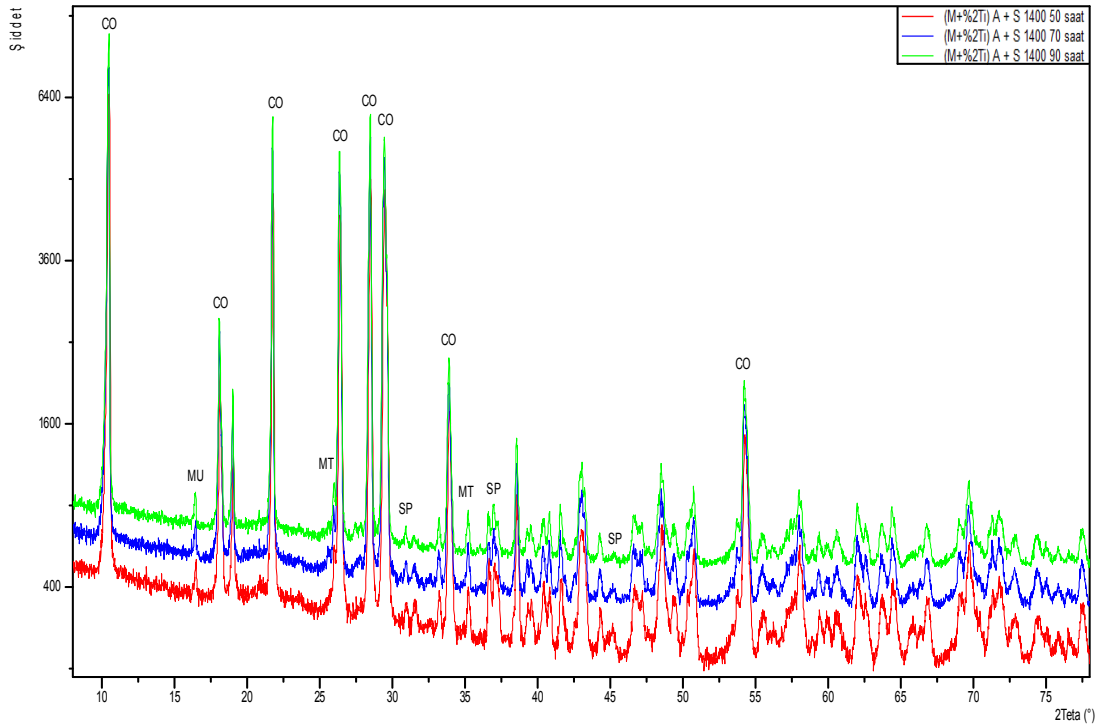
Şekil C.5 : 1400 ºC' de 150, 170, 190 ve 210 saat ısıl işlem uygulanmış KOR8 numunesine ait XRD paternleri.



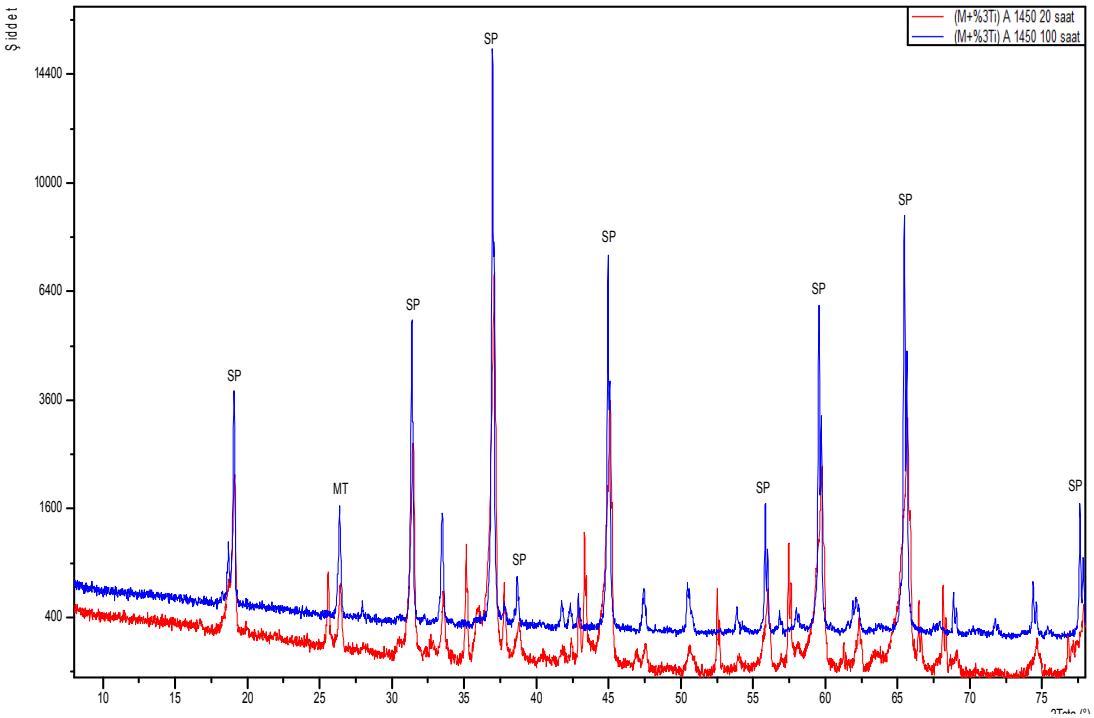
Şekil C.6 : KOR9 numunesi için hazırlanan spinele ait XRD paternleri.



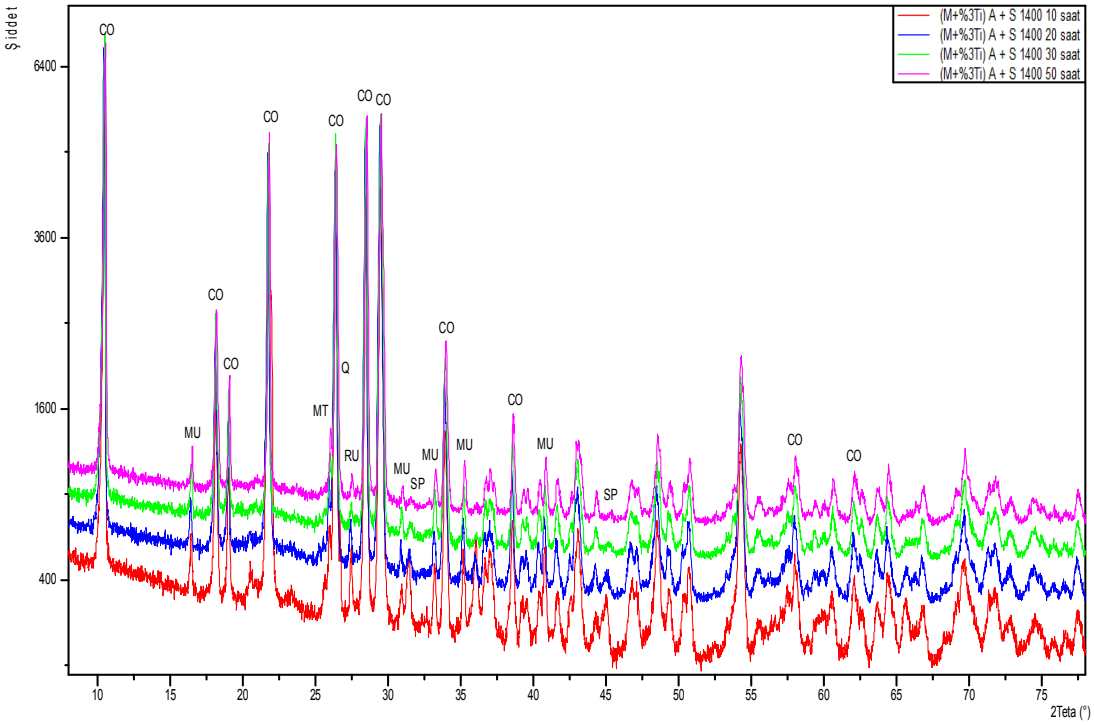
Şekil C.7 : 1400 ºC' de 2, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR9 numunesine ait XRD paternleri.



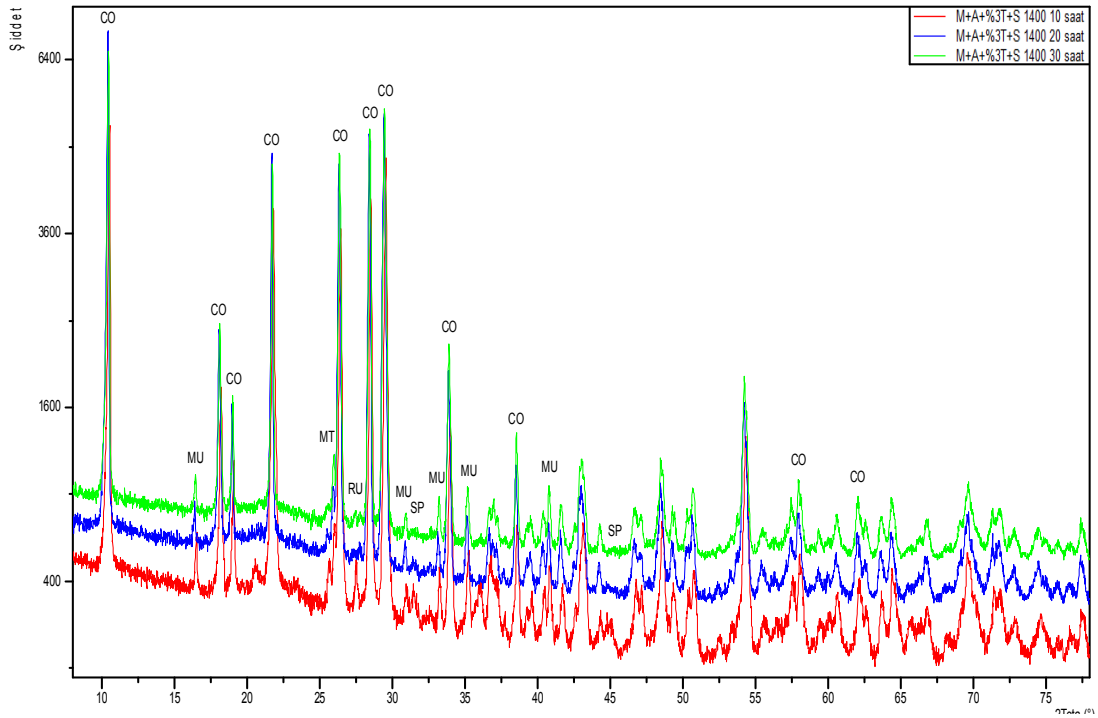
Şekil C.8 : 1400 ºC' de 50, 70 ve 90 saat ısıl işlem uygulanmış KOR9 numunesine ait XRD paternleri.



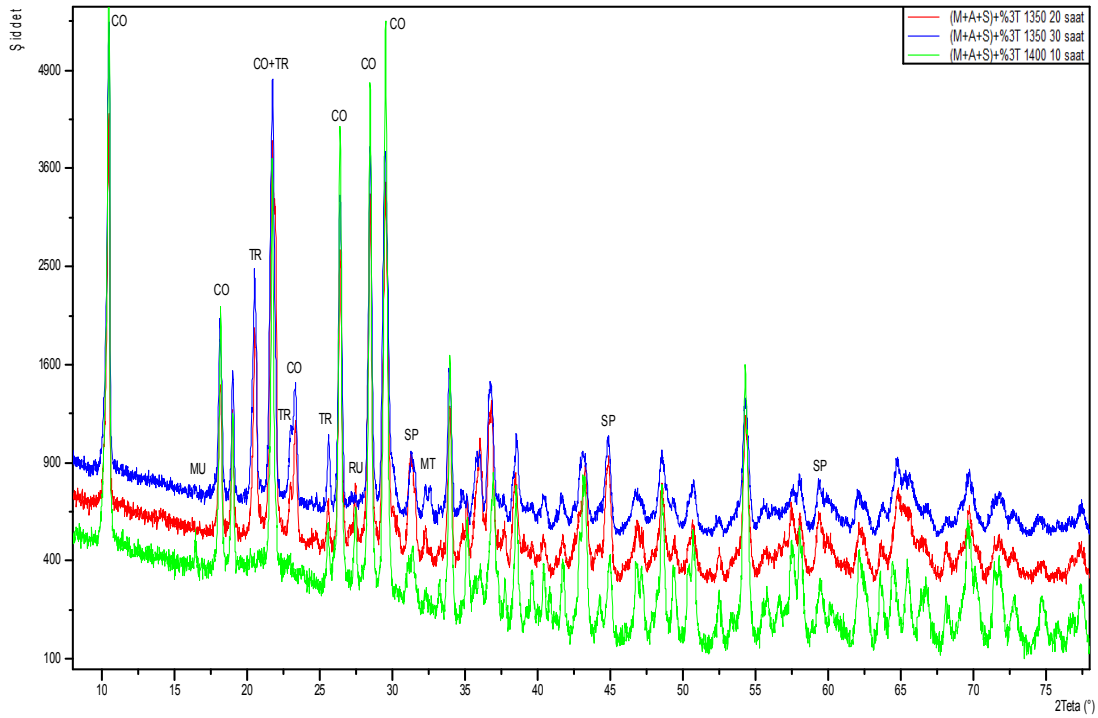
Şekil C.9 : KOR10 numunesi için hazırlanan spinele ait XRD paternleri.



Şekil C.10 : 1400 ºC' de 10, 20, 30 ve 50 saat ısıl işlem uygulanmış KOR10 numunesine ait XRD paternleri.

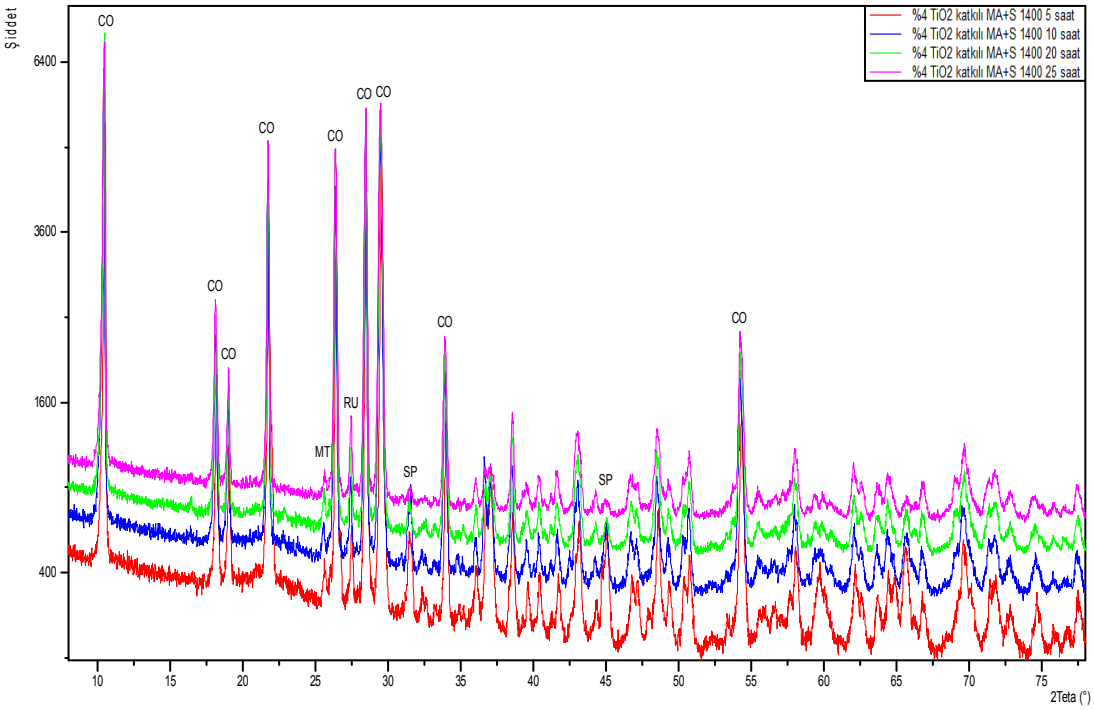


Şekil C.11 : 1400 ºC' de 10, 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR11 numunesine ait XRD paternleri.

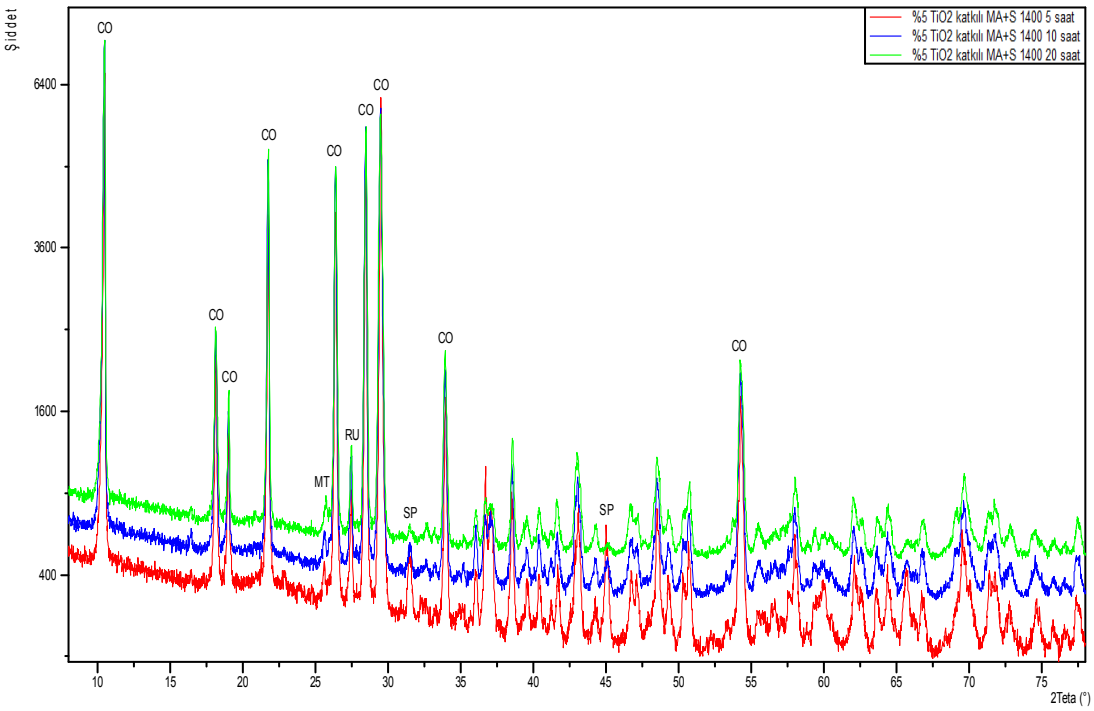


Şekil C.12 : 1400 ºC' de 10 saat ısıl işlem uygulanmış ve 1350 ºC' de 20 ve 30 saat ısıl işlem uygulanmış KOR12 numunesine ait XRD paternleri.

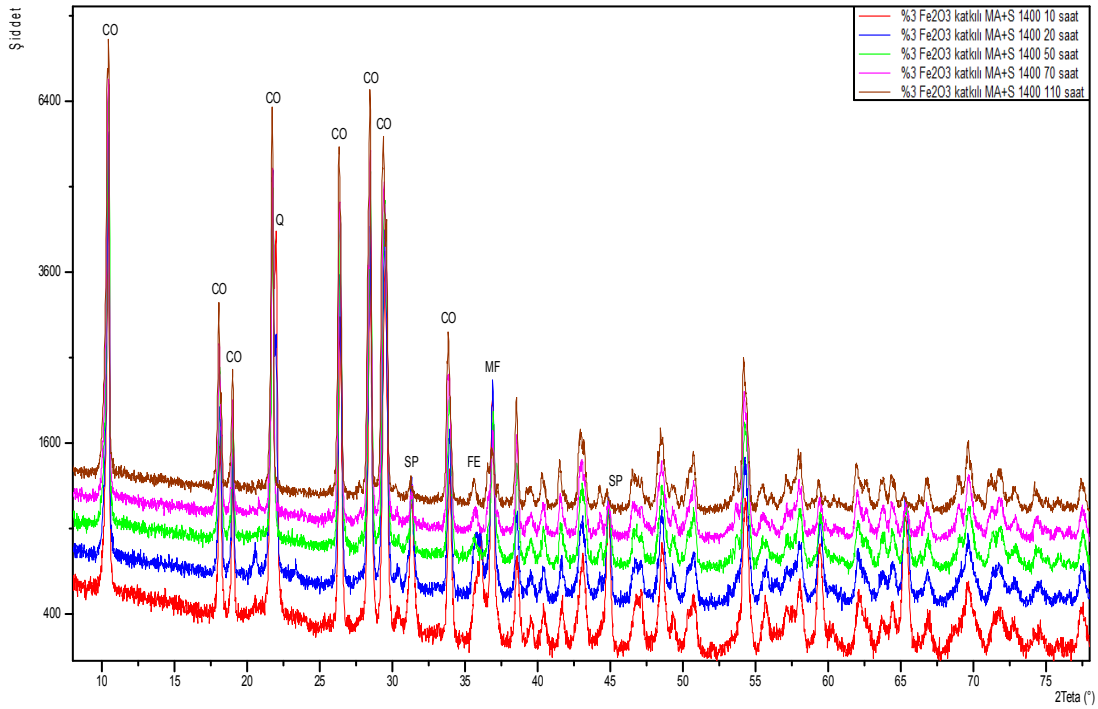
EK D



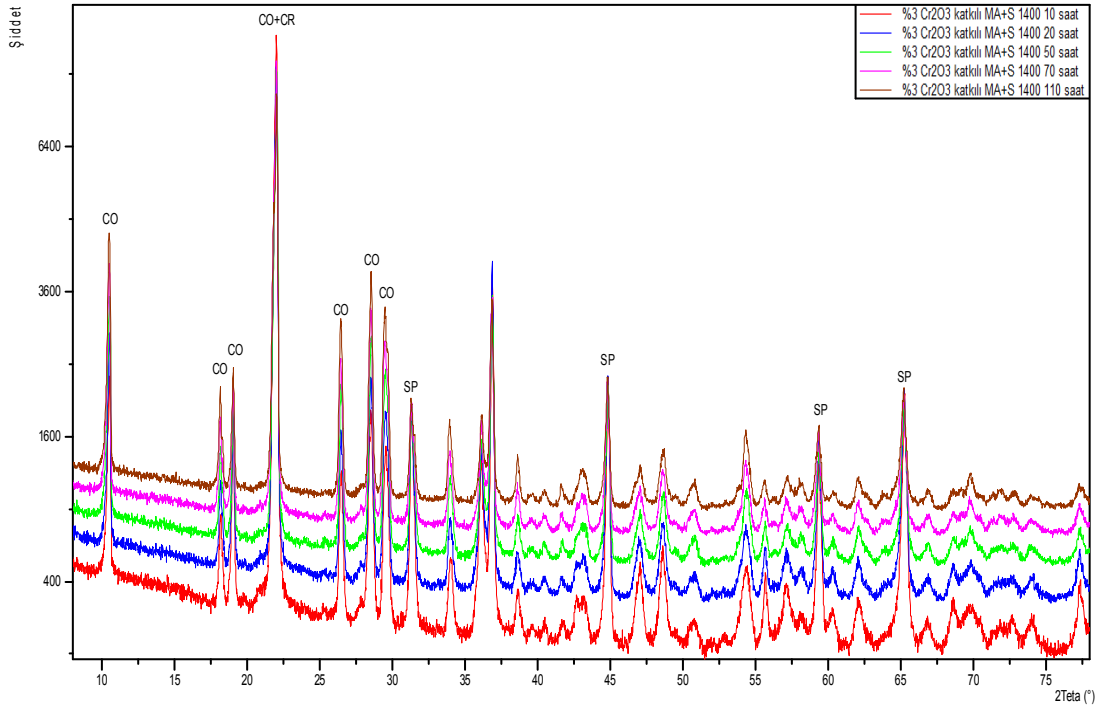
Şekil D.1 : 1400 ºC' de 5, 10, 20 ve 25 saat ısıl işlem uygulanmış KOR13 numunesine ait XRD paternleri.



Şekil D.2 : 1400 ºC' de 5, 10 ve 20 saat ısıl işlem uygulanmış KOR14 numunesine ait XRD paternleri.



Şekil D.3 : 1400 ºC' de 10, 20, 50, 70 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR15 numunesine ait XRD paternleri.



Şekil D.4 : 1400 ºC' de 10, 20, 50, 70 ve 110 saat ısıl işlem uygulanmış KOR16 numunesine ait XRD paternleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad:	Muzaffer Şamil ÇINAR
Doğum Yeri ve Tarihi:	BERGAMA / 28.01.1987
Adres:	İslam Saray Mah. Egemen Sok. No:30 Bergama/İzmir
E-Posta:	mcinar@itu.edu.tr
Lisans:	Gaziantep Üniversitesi - Fizik Mühendisliği (2005-2010)
Yüksek Lisans:	İstanbul Teknik Üniversitesi - Malzeme Mühendisliği (2010-2012)

Mesleki Deneyim :

- PETKİM Petrokimya A.Ş.- Staj (07.2008-08.2008)
- GEMAN A.Ş. - Staj (07.2009-08.2009)